

## MnO<sub>2</sub> 중공 미세구의 제조에 관한 연구

문진희 · 박용성<sup>†</sup>

상명대학교 공업화학과  
(2006년 8월 31일 접수, 2006년 10월 12일 채택)

### A Study on the Preparation of MnO<sub>2</sub> Hollow Microspheres

Jin Hee Moon and Yong Sung Park<sup>†</sup>

Department of Industrial chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received August 31, 2006; accepted October 12, 2006)

MnO<sub>2</sub>는 배터리, 촉매 및 capacitor 등의 사용으로 인하여 이의 수요는 날로 증가하고 있다. 본 연구는 sacrificial core 법을 이용하여 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구를 제조하였다. 이때 MnO<sub>2</sub> 나노입자는 manganese acetate의 가수분해 및 축합반응에 의해 제조되었다. 실험결과 물 0.2%, manganese acetate 0.65 mM, 촉매 0.02 mM를 실온에서 반응시켜 실험을 하였을 때 일정한 모양의 MnO<sub>2</sub> hollow microsphere를 제조할 수 있었다.

**Abstract:** Demand for MnO<sub>2</sub> has been increased with interest for its various applications in the fields of battery, catalyst, and capacitor. In this study, MnO<sub>2</sub> hollow microspheres were synthesized by sacrificial core method. MnO<sub>2</sub> nano particles were produced by the hydrolysis and condensation of manganese acetate. The stable MnO<sub>2</sub> hollow microspheres can very well be synthesized with mixing 0.2% of water, 0.65 mM of manganese acetate, and 0.02 mM catalyst at a room temperature.

**Keywords:** MnO<sub>2</sub>, hollow, microsphere, sacrificial core method, coating

#### 1. 서 론

MnO<sub>2</sub>는 정보통신의 발달과 산업의 고도화에 따라 에너지 저장에 대한 사회적 관심이 증가하면서 연구 개발이 활발히 진행되고 있는 에너지 저장장치의 가장 각광받는 소재이며 그 중에서도 전지, capacitor분야[1,2]에서 확연하게 그 수요가 증가하고 있다[3,4]. 특히 MnO<sub>2</sub>의 높은 discharge voltage를 갖는 전기화학적 성질은 결정구조, 화학적 합성, 표면적, pore volume, pore size 분포, 혼합물의 존재, 구조의 결합, 입자의 균일한 형태와 크기 등에 영향을 받는다[5-7]. 또한 중공구(hollow sphere)는 비중이 낮고, 구심율이 우수하며 기계적 강도가 양호하여 열 충격에 강한 내열성 재료로 사용되고 있으며 이들 입자들은 다공성이고 비표면적이 큰 특성에 의하여 기능성 물질의 도입이 용이하고, 각종 용매에서 분산성이 우수하여 코팅제, 토너, LCD 기관의 spacer, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 도료·화장품·종이의 첨가제, 의료 및 사업용 진단 시약 등에 광범위하게 사용되고 있다[8]. 최근에는 이러한 중공구의 특성을 살려 다양한 물질의 중공구화에 관한 연구가 활발하다[9].

따라서 본 연구는 이렇게 다양한 분야에서 폭넓게 사용되는 MnO<sub>2</sub>를 중공 미세구의 특징[10]과 결부시킨다면 이제까지의 MnO<sub>2</sub>의 역할에 더욱 더 많은 효과를 거둘 수 있을 것으로 사료되어 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구의 제조가능성을 조사하고자 본 연구를 시도하였다.

#### 2. 시료 및 실험

MnO<sub>2</sub> 중공 미세구 제조에 사용되는 고분자 핵은 Park 등[11]이 시도한바 있는 emulsion polymerization에 의해 제조한 polystyrene (PS) 미세구를 사용하였으며, 분산 용매인 ethanol, manganese acetate tetrahydrate (MAT)의 가수분해와 축합 반응의 촉매인 암모니아수는 덕산화, MnO<sub>2</sub> 생성 원료인 MAT와 계면활성제인 Tween 80은 Aldrich에서 구입하여 사용하였으며 실험에 사용한 PS microspheres, MnO<sub>2</sub>가 코팅된 PS microspheres와 MnO<sub>2</sub> hollow microspheres의 모양과 입자 크기는 JEOL사의 JSM-6100 scanning electron microscopy (SEM) 장비를 이용하여 확인하였다.

실험에 사용된 장치는 Park 등[9]이 시도하였던 장치와 동일한 것으로 실험방법은 삼각 플라스크에 Tween 80 0.5 mL (0.1% v/v)와 ethanol 400 mL를 넣고, shaking water bath에서 140 rpm으로 실온에서 교반시킨다. PS microsphere 0.5 g을 ethanol 100 mL에 넣고 ultrasonic bath로 초음파 처리 시킨 후 삼각 플라스크에 넣어 10 min간 교반하여 잘 분산시킨다. MAT 0.08 g을 넣고 다시 10 min간 교반시킨 후 0.01 N NH<sub>4</sub>OH 1 mL를 넣고 1 h 교반시킨다. 코팅된 입자는 원심분리기로 분리한 후 세척하고, oven에서 건조하였다. 건조된 입자들은 10 °C/min으로 600 °C까지 승온 시킴으로써 PS를 열 분해시켜 MnO<sub>2</sub> hollow microsphere를 제조하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yspark@smu.ac.kr)

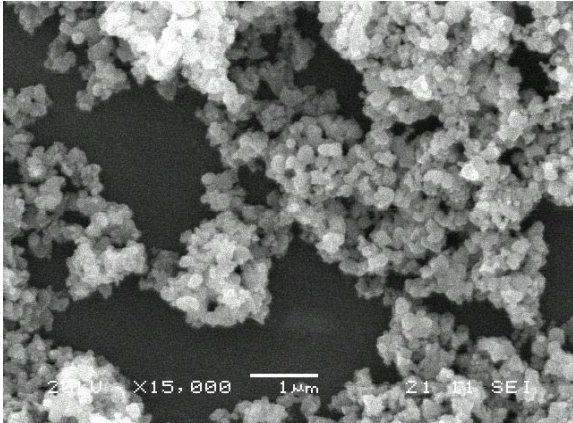


Figure 1. SEM photographs of MnO<sub>2</sub> particles.

### 3. 결과 및 고찰

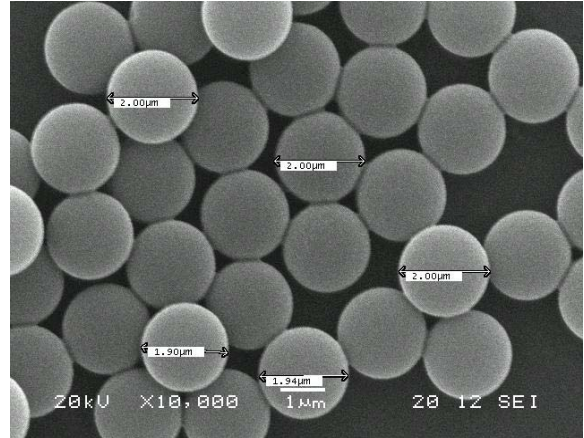
#### 3.1. MnO<sub>2</sub> 코팅 확인

MAT를 전구체로 하여 MnO<sub>2</sub> 제조를 실행하여 MnO<sub>2</sub> nano size 입자가 생성이 되는 것을 먼저 확인하여야 코팅 실험을 수행할 수 있으므로 MnO<sub>2</sub> nano size 입자의 생성 확인 실험을 우선 실시하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 자세히 살펴보면 MnO<sub>2</sub> nano size 입자들이 서로 뭉쳐있는 모습을 관찰할 수 있었다. 따라서 이렇게 생성된 MnO<sub>2</sub> nano size 입자들이 서로 뭉치기 전에 PS 미세구의 코팅 가능 여부를 확인하고자 앞서 Park 등[11]이 시도한바 있는 emulsion polymerization에 의해 제조한 PS 미세구에 MAT 0.65 mM, NH<sub>4</sub>OH 0.02 mM, PS 0.5 g, Tween 80 0.5 mL (0.1 vol%)의 조건으로 MnO<sub>2</sub>를 코팅실험을 시도하였다. 코팅한 MnO<sub>2</sub> 미세구의 내부 핵인 PS를 열분해법으로 완전히 제거시킨 후 SEM으로 PS 미세구와 비교하여 Figure 2에 나타내었다.

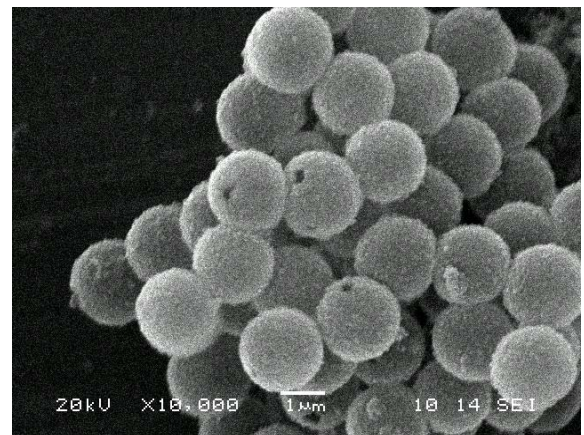
Figure 2에 나타난 바와 같이 PS 미세구(a)는 표면이 매끄러운 상태이지만 MnO<sub>2</sub> 입자로 코팅시킨 후 PS 미세구를 제거시킨 중공구(b)의 SEM 사진을 보면 (a)의 매끈한 PS 미세구 표면은 미세 MnO<sub>2</sub> 입자로 코팅되어 입자의 표면이 울퉁불퉁하게 거칠어진 모습을 나타내고 있고 주위에는 아직 코팅되지 않은 미세 MnO<sub>2</sub> 입자들이 흩어져 있는 것을 알 수 있으며 몇 개의 미세구들은 일부가 파괴되어 내부가 비어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 모습은 MAT의 가수분해와 축합반응에 의해 생성된 MnO<sub>2</sub> 입자들이 PS 미세구 표면에 코팅되어 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구의 제조가 가능하다는 것을 확실하게 보여 주는 것이다.

#### 3.2. 물의 양이 MnO<sub>2</sub> 코팅에 미치는 영향

예비 실험 및 Park 등[11]의 이론적 배경을 통하여 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구의 제조에서 가장 중요한 변수는 물의 양이라는 것을 알 수 있었다. 즉 물의 양은 MAT가 가수분해하여 MnO<sub>2</sub>가 생성되는 단계에서 가장 중요한 반응변수로서 물의 양이 적으면 MnO<sub>2</sub> 나노 입자들의 생성이 제대로 이루어지지 않아 부분적으로만 코팅이 되거나 코팅되지 않은 PS이 많이 나오게 되어 최종적 제품인 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구의 생성이 잘 이루어지지 않을 것이며 이와는 반대로 물의 양이 많아지게 되면 MnO<sub>2</sub> 생성 입자의 성장속도가 빨라져서 입자들이 코팅에 참여하지 않고 큰 size의 MnO<sub>2</sub> 입자가 생기는 경우가 더 많이 생기게 된다. 따라서 이 역시 코팅이 되지 않은 PS이 많이 나오게 된다. 이 가정을 토대로 MAT 0.65 mM, PS 0.5 g, Tween 80 0.5 mL (0.1 vol%)의 조건



(a)



(b)

Figure 2. SEM photographs of (a) PS particle and (b) MnO<sub>2</sub> hollow microspheres.

하에서 물의 양을 전체량의 부피%로서 0, 0.1, 0.2%으로 변화시키면서 MnO<sub>2</sub>를 코팅 실험을 시도하였으며 이 결과는 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 나타난 바와 같이 물을 전혀 첨가하지 않아도 부분적으로 반응이 일어나 코팅에 참여 못한 입자들이 많이 뭉쳐져 있는 현상을 볼 수 있으며 0.2%보다 많은 양의 물이 첨가되었을 때에는 MnO<sub>2</sub> 생성 입자의 성장속도가 빨라져서 하나의 큰 덩어리로 뭉쳐져 있는 현상을 관찰할 수 있다. 그러므로 본 실험의 영역 범위에서는 물의 양은 0.1% 정도가 가장 적당함을 알 수 있었다.

#### 3.3. NH<sub>4</sub>OH의 농도가 MnO<sub>2</sub> 코팅에 미치는 영향

앞서 물의 첨가량의 조절에 의한 MnO<sub>2</sub> 코팅실험에서 물의 첨가만으로도 가수분해는 일어나 MnO<sub>2</sub> 중공미세구의 제조가 가능하지만 부분적으로 MnO<sub>2</sub> 자체가 뭉쳐서 형성된 큰 덩어리가 보인다. 따라서 보다 빠르고 완전하게 코팅을 하기 위해서는 촉매를 사용해야 할 것으로 사료된다. 촉매는 가수분해과정에서 MAT의 반응속도와 반응성에 영향을 주며 가수분해로 생성된 중간체에 영향을 주어 축합중합시 선형 중합이 이루어지는지 혹은 3차원 가교결합이 이루어지는지를 결정하게 된다. 따라서 촉매의 종류와 농도가 코팅 실험에 대단히 큰 영향을 줄 것으로 사료되어 이에 대한 실험을 수행하였다. 이미 여러 연구자들이 연구한 결과에 의하면 염산이나 황산과 같은 산성 촉매는 선형 중합을 일으킴으로 코팅에서 필요한 nano size의 구형 미립

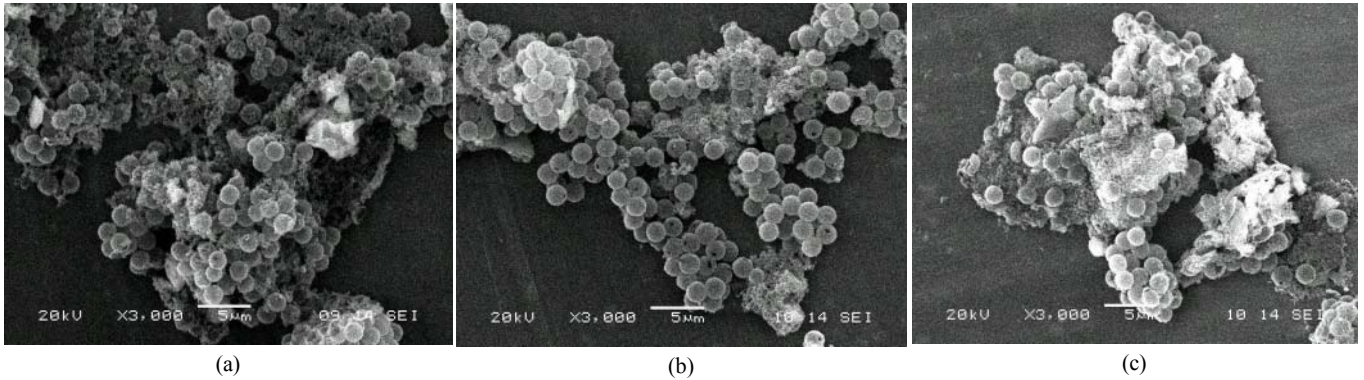


Figure 3. SEM photographs of  $\text{MnO}_2$  hollow microspheres at the various amount of water : (a) 0% (b) 0.1% (c) 0.2%.

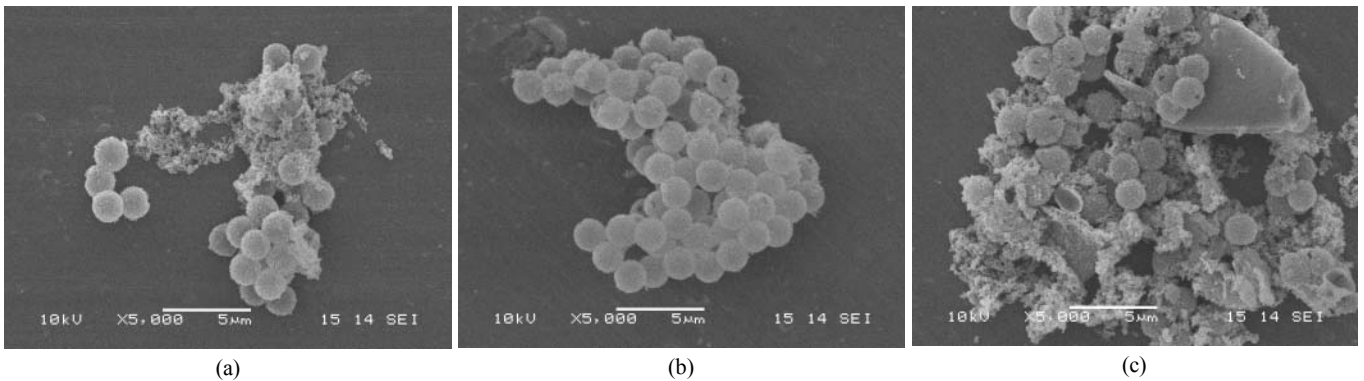


Figure 4. SEM photographs of  $\text{MnO}_2$  hollow microspheres at the various  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentration : (a) 0.01 mM (b) 0.02 mM (c) 0.03 mM.

자를 생성하는데 적합하지 않으며, 암모니아와 같은 염기성 촉매가 3차원 가교 결합을 발생시킴으로써 코팅 실험에 적합한 것으로 판단된다[12]. 따라서 본 연구의 코팅 실험에서는 촉매로 암모니아를 선택하였으며 이들의 농도가 코팅 실험에 미치는 영향을 조사하기 위해 MAT의 농도 0.65 mM, PS 0.5 g, Tween 80 0.5 mL (0.1 vol%), 물 0.1%를 고정변수로 놓고 암모니아의 농도를 변화시키면서 실험을 실시하였으며 이의 결과는 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 암모니아수의 농도가 0.01 mM 이하일 경우에는 촉매의 양이 충분하지 않아 가수분해와 축합중합에 촉매가 큰 영향을 미치지 못하여 물만 첨가한 실험의 결과와 크게 다르지 않다. 또한 0.03 mM 이상을 첨가시킬 경우에는 너무 빠른 가수분해와 축합중합을 일으켜 코팅에 참여하기 전에  $\text{MnO}_2$ 의 입자들의 성장반응이 일어나 큰 덩어리의  $\text{MnO}_2$ 가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험의 조건하에서는 암모니아의 농도는 0.02 mM 정도면 충분할 것으로 사료되어진다.

#### 3.4. MAT의 양이 $\text{MnO}_2$ 코팅에 미치는 영향

MAT의 양은 코팅에 참여할  $\text{MnO}_2$  입자의 양에 큰 영향을 미치므로 중요한 변수들 중에 하나이다. 양이 적으면 코팅이 부분적으로 이루어져 particles의 생성이 이뤄지지 않을 수 있고 반대로 양이 많으면  $\text{MnO}_2$  입자의 aggregation 현상이 일어나 코팅에 참여하지 못하는  $\text{MnO}_2$  입자의 형성이 급격히 증가하여 코팅 반응도 부분적으로만 일어나지만 역시 완전한 중공 미세구를 제대로 제조하지 못하게 될 것이다. 그럼으로 가장 적절한 MAT의 농도를 찾기 위하여 PS 미세구 0.5 g, Tween 80 0.5 mL (0.1 vol%),  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.02 mM, 물의 첨가량 0.1%를 고정시킨 다음 MAT의 농도를 변화시키면서 코팅 상태를 비

교하였으며 이 결과는 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 나타난 바와 같이 MAT의 농도가 0.33 mM 이하의 낮은 농도에서는 PS 미세구의 표면을 충분히 코팅할 수 있는  $\text{MnO}_2$  양이 되지 않아 완전한 코팅이 되지 못한 입자들이 보인다. 그러나 0.1 mM 이상의 높은 농도에서는  $\text{MnO}_2$  입자의 농도가 높아져 입자의 aggregation 현상이 발생하여 필요 이상의 입자들이 서로 뭉쳐있는 모습도 볼 수 있다. 이 실험결과로 본 실험의 조건하에서 적절한 Mn(II) Acetate의 농도는 0.65 mM으로 사료된다.

#### 3.5. 반응시간이 $\text{MnO}_2$ 코팅에 미치는 영향

PS 핵에 코팅되는 충분한 시간을 주어야 완전한 중공 미세구를 제조할 수 있기에 적절한 반응시간을 찾기 위해 반응시간에 따른  $\text{MnO}_2$  코팅 영향 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타난 바와 같이 반응 시간이 1 h 경과 이후에는 커다란 변화가 없다. 즉 반응 시간 30 min 정도가 경과되었을 때는 PS 핵 표면에  $\text{MnO}_2$  nano size 입자들의 완전한 코팅이 되지 않은 상태이어서 핵을 열분해로 제거한 후의  $\text{MnO}_2$  중공미세구를 SEM 살펴보면 중공구들이 대부분 깨져 있거나 불균일한 구형의 형상을 띄고 있다. 그러나 반응이 1 h 후부터는  $\text{MnO}_2$ 의 완전한 코팅이 가능하여 완전한 중공구의 모습을 형성하게 되므로 본 실험의 조건하에서는 1 h이 적당한 반응시간으로 사료된다.

#### 3.6. 반응 온도가 $\text{MnO}_2$ 코팅에 미치는 영향

반응 온도는 가수분해반응의 속도에 관련이 있기에 역시 중요한 변수로 사료되어 코팅된 입자의 상태를 관찰함으로써 변수의 요건을

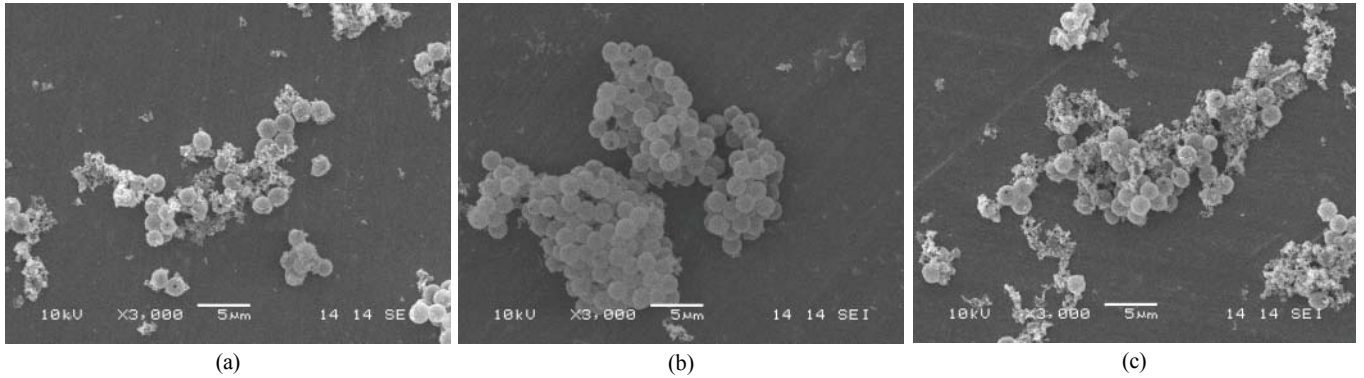


Figure 5. SEM photographs of MnO<sub>2</sub> hollow microspheres at the various Mn(II)Acetate concentration: (a) 0.33 mM (b) 0.65 mM (c) 0.1 mM.

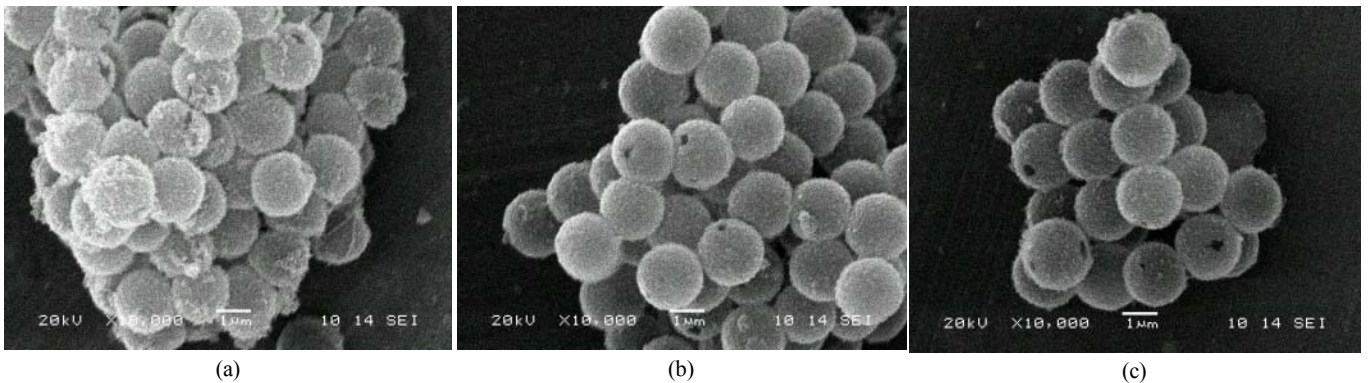


Figure 6. SEM photographs of MnO<sub>2</sub> hollow microspheres at the various reaction time: (a) 30 min (b) 1 h (c) 1 h 30 min.

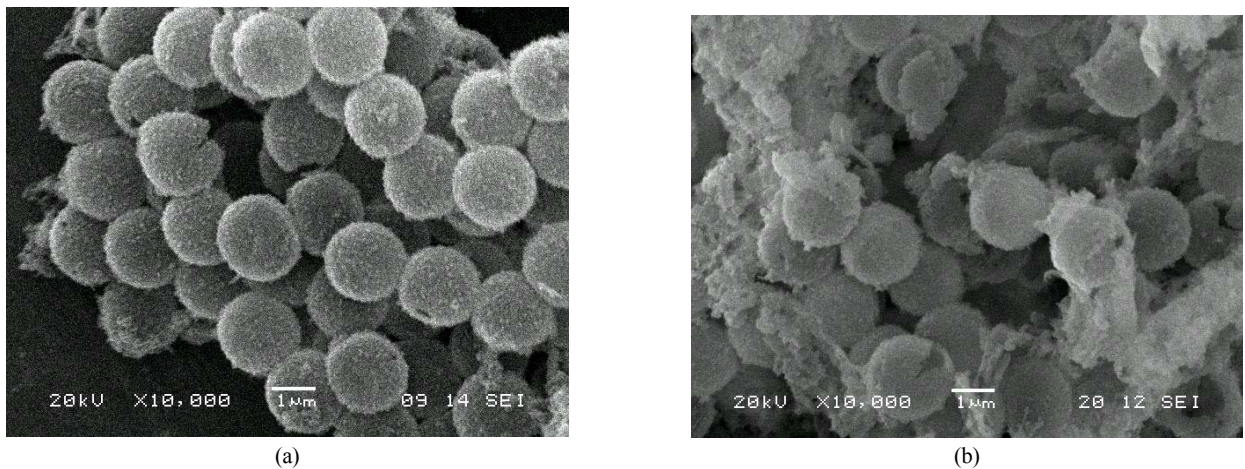


Figure 7. SEM photographs of MnO<sub>2</sub> hollow microspheres at the various reaction temperature: (a) 25 °C (b) 30 °C.

결정하기 위해 온도에 따른 코팅 실험을 하였다. 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 나타난 바와 같이 실온(25 °C)과 그 보다 겨우 5 °C 높은 30 °C 온도에서 실험을 한 결과 실온이 가장 적당함을 확인 할 수 있었다. 즉 온도가 5 °C만 높아진 30 °C의 경우 반응 속도가 빨라져 polymer 핵에 MnO<sub>2</sub> nano size 입자들이 코팅되기보다는 MnO<sub>2</sub> 입자의 결정 성장 속도가 더 활발히 진행되어 순수한 MnO<sub>2</sub>의 입자 덩어리가 형성된 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구의 실험 조건 하에서 적절한 반응 온도는 25 °C로 사료된다.

#### 4. 결 론

이상의 실험 결과 PS를 핵(polymer core)으로 사용하여 sacrificial core 법으로 MnO<sub>2</sub> hollow microsphere를 제조 가능성은 확인 할 수 있었으며 이의 제조에 영향을 미치는 변수들의 최적조건은 다음과 같다.

1) MAT를 전구체로 하여 MnO<sub>2</sub> 코팅 실험에서 물의 양 0.1 vol%, 촉매인 암모니아수 농도가 0.02 mM일 때 가장 양호한 상태의 MnO<sub>2</sub> 중공 미세구를 제조할 수 있었으며 각각의 양이 그 이상이거나 미만일 경우에는 가수분해와 축합반응에 큰 영향을 미치지 못하여 입자들

끼리 뭉치는 현상이 발생하여 완전한 중공 미세구를 제조할 수 없다.

2) MAT의 농도가 0.65 mM일 때 가장 양호한 상태의 입자를 확인할 수 있었는데 그 농도가 0.65 mM 이상이거나 이하일 때에는 코팅에 참여 할 입자의 양이 작거나 너무 많아지게 되어 중공 미세구를 제대로 제조하지 못하게 된다.

3) 코팅 실험 시 반응시간이 1 h 보다 적을 경우에는 완전한 구형의 중공구 생성이 어려웠으나 그 이상이 되었을 경우에는 1 h 실험과 별반 차이가 없어서 반응시간은 1 h이 적당하고 보였다. 또한 반응온도는 25 °C가 가장 적당하였는데 그 이상의 온도가 가해졌을 경우에는 MnO<sub>2</sub>의 성장 속도가 빨라져서 큰 덩어리의 MnO<sub>2</sub>가 생성되어 완전한 중공 미세구를 제조할 수 없게 된다.

## 감 사

본 연구는 상명대학교 자연과학연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- H. Y. Lee and J. B. Coodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999).
- M. Waidhas and K. Mund, Proceedings of the symposium on electrochemical capacitor II, 337, The Electrochemical Society, Pennington Press, NJ (1996).
- M. A. Anderson and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1629 (1996).
- M. M. Thackeray, M. H. Rossouw, A. D. Koeh, A. P. Harpe, R. J. Gummow, K. Pemece, and D. C. Liles, *J. Power Sources*, **43**, 289 (1993).
- K. M. Parida, S. B. Kanungo, and B. R. Sant, *Electrochimica Acta*, **26**, 435 (1981).
- S. Bach, M. Henry, N. Baffirer, and J. Livage, *J. Solid State Chem.* **88**, 325 (1990).
- Y. M. Kim, B. K. Bang, H. S. Min, and H. Y. Kang, *J. Korean Ind. Chem. Eng.*, **28**, 720 (1990).
- M. S. Kim, S. I. Seok, B. Y. Ahn, T. S. Suh, and S. M. Koo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 151 (2002).
- Y. S. Park, H. K. Shin, and J. W. Woo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 65 (2004).
- U. H. Ikram and M. Egon, *J. Colloid and Interface Sci.*, **192**, 104 (1997).
- Y. S. Park, H. K. Shin, J. W. Woo, and Y. A. Whang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 482 (2002).
- S. B. Sakuga, The Science of Sol-Gel method, Kyungnam University Press, Kung Nam (1988).