報 文
화 학 공 학 제14권 제 6 호
HWAHAK KONGHAK
of the KOREAN INST. CHEM. ENGRS.
Vol. 14, No. 6, December 1976

γ-MnO_2와 Hydrazine 용액과의 불균일 반응에 관한 연구

車 基 元 · 李 熙 哲 · 權 利 默

인하대학교 화학과 · 화학공학과

(접수 1976. 4. 1)

A Study on the Heterogeneous Reaction Between γ-MnO_2 and Hyrazine

Ki Won Cha, Hee Chul Lee, and Lee Mook Kwon

Department of Chemistry and Department of chemical Engineering
Inha University, Inchon 160-02, *Korea*

(Received April 1, 1976)

요 약

고체 γ-MnO_2와 Hydrazine 용액의 불균일반응 속도를 20°C~40°C 사이에서 측정하였다. 반응속도는 발생되는 N_2 기체의 부피를 측정하여 결정하였다. MnO_2와 Hydrazine과의 반응몰비는 4 : 1이고 반응차수는 2차이었다. 반응기구는 4개의 MnO_2 집단의 활성 Mn-O 자리와 Hydrazine 분자의 4개의 수소가 결합하는 2분자 반응기구로 생각된다.

Abstract

The kinetics of the heterogenous reaction between various sizes of solid γ-MnO_2 particle (100-200 mesh) and hydrazine solution has been studied over a range of temperature from 20° C to 40° C. The rate of reaction was determined by measurement of the volume of N_2 gas evolved from the reaction. The moler ratio of MnO_2 to hydrazine was four to one. The smaller the particle and the higher the temperature, the greater the rate constant, so that the conversion increased accordingly. The overall reaction was found to be a second-order raction. The mechanism of the reaction seems to be a bimolecular reaction between the reactive Mn-O site and N_2H_4 molecule.

1. 서 론

건전지에 사용되는 MnO_2의 활성을 측정하는 방법은 여러가지가 있으나[1-3] 최근에는 Hydrazine 法[4]이 사용되기도 한다. 이 방법은 일정과량의 강알칼리성 hydrazine 용액에 MnO_2를 넣고 일정속도로 저어주면서 일정시간 반응시킨후 남아있는 hydrazine의 양을 정량하여 MnO_2의 활성을 측정하는 것이다. 그러나 이 방법은 남은 hydrazine을 정량해야 하므로 실험과정이 그리 간편하지 못하며 오차도 크게 나타난다.

MnO_2와 hydrazine 사이의 반응식및 반응기구에 관한 보문은 찾아 볼 수 없으며 福田[4], Drotschmann[5]등의 실험보고에 의하면 다만, 정성적으로 N_2기체가 발생되고 난용성의 Mn(III)화합물이 입자표면에 피복된다고 알려져 있을 뿐이다.

본연구에서는 알칼리성 용액에서 MnO_2와 hydrazine과의 불균일반응의 반응기구를 규명하고 MnO_2의 활성을 측정하는 정확한 방법을 얻고저하였다.

2. 실험 및 장치

본실험에 사용한 r-MnO_2시료는 흑연 전극을 사용하여 90° C에서 전해산화법에 의해 제조한 것으로 각시료의 제조 조건은 *Table* 1과 같다.

Table 1. Description of the sample (electrical manganese dioxide).

Sample	conditions of electrolysis	
	concentration of electrolyte	Anode current density
A	$MnSO_4$: 0.7M, H_2SO_4 0.1M	1A/dm²
B	$MnSO_4$: 0.7M, H_2SO_4 0.05M	1A/dm²
C	$MnSO_4$: 0.6M, H_2SO_4 0.16M	0.6A/dm²

粗粉碎한 MnO_2를 물로 충분히 씻어 105°C에서 4～5시간 건조한 다음 다시 미분쇄하여 입도별로 分級하였다. X-선 회절법에 의해 r-MnO_2로 판명된 것으로 과산화수소법[6]에 의한 화학분석결과 MnO_2의 함량이 98% 이상인 것을 사용하였다. hydrazine은 hydrazine sulfate가 알칼리 용액중에서 중화되어 유리되게 하였으며 $N_2H_4H_2SO_4$는 1級시약을 사용하였다. N_2기체는 Varian에서 제공한 가스크로마토그라피용을 사용하였다.

2-1. 실험장치

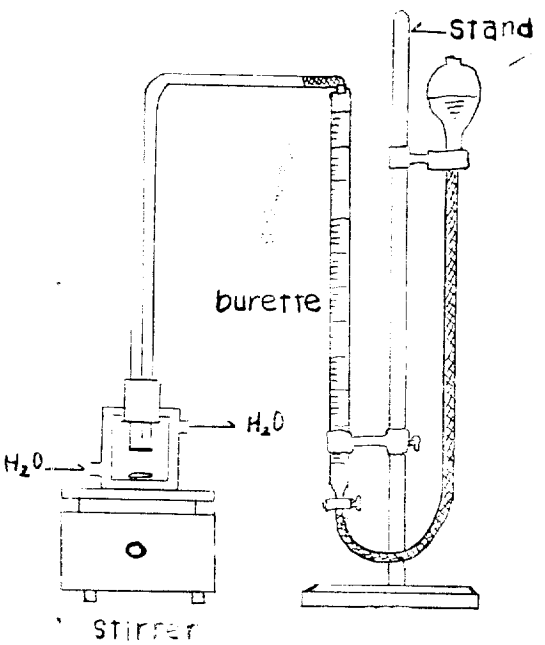

Fig. 1. Experimental apparatus.

Fig. 1에서와 같이 synchronous motor를 사용하여 일정한 속도로 저어주었고 반응조는 이중벽으로하여 항온조의 순환수를 통하여 온도를 일정하게 유지시켰다. 발생하는 기체를 상은 상압하에서 측정할수 있도록 가스뷰렛을 연결하였다.

2.2. 실험방법

반응조에 21m*l*의 0.5M NaOH를 넣고 0.1M hydrazine 용액을 정확히 5m*l*를 넣은 다음 일정량의 MnO_2를 달아 시료받이에 올려 놓고 용

액속에 N_2기체를 3～5분간 통하여 용액속 및 반응기내의 O_2를 완전히 제거시킨 다음 질소흡입을 중단함과 동시에 기체가 새지 않도록 마개를 꼭 막는다. 이런 조작이 끝난 다음 가스뷰렛의 눈금과 수위를 일치시켜 놓고 가스뷰렛의 눈금을 읽는다. 자석식 교반장치 (300 rpm)로 젓고 일정온도에 달한 다음 반응조를 가볍게 흔들어 시료받이에 있던 MnO_2가 용액에 섞이게 한다. 이때부터 30초 간격으로 발생되는 기체를 측정하였고 30분이 지나서는 5분간격으로 120분까지 측정하였다.

3. 결과및 고찰

3-1. 몰비의 결정

MnO_2와 hydrazine의 반응 몰비는 다음과 같이 측정하였다. 즉 hydrazine이 0.5 m mole 함유되어 있는 알칼리성 용액에 MnO_2의 몰수를 변화시켜가며 일정 온도 20° C에서 반응시키고 반응이 충분히 진행되어 평형에 도달되는 시간인 120분까지 발생되는 기체의 부피를 측정하고 이것을 MnO_2의 m mole수에 대하여 도시한 것이 *Fig.* 2이다.

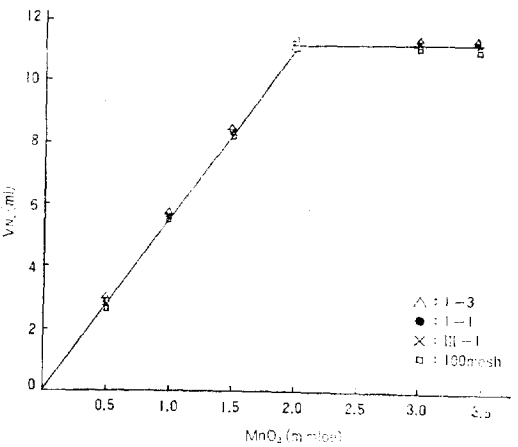

Fig. 2. The mole-ratio plot for MnO_2 and N_2H_4.

Fig. 2에서 보는 바와같이 MnO_2와 hydrazine과의 반응몰비가 4 : 1임을 알수있다.

그리고 시료의 종류와 입자의 크기에 관계없이 반응몰비는 같게 나타났다. 입자의 크기에 관계없이 반응몰비가 같다는 것은 위와 같은 입자의 크기에서는 충분한 시간동안 반응하면 고체 γ-MnO_2 입자속까지 완전히 반응됨을 알 수 있다. 만약 반응이 입자내부에서는 일어나지 않는다면 입자가 큰 시료에서는 MnO_2의 반응몰수

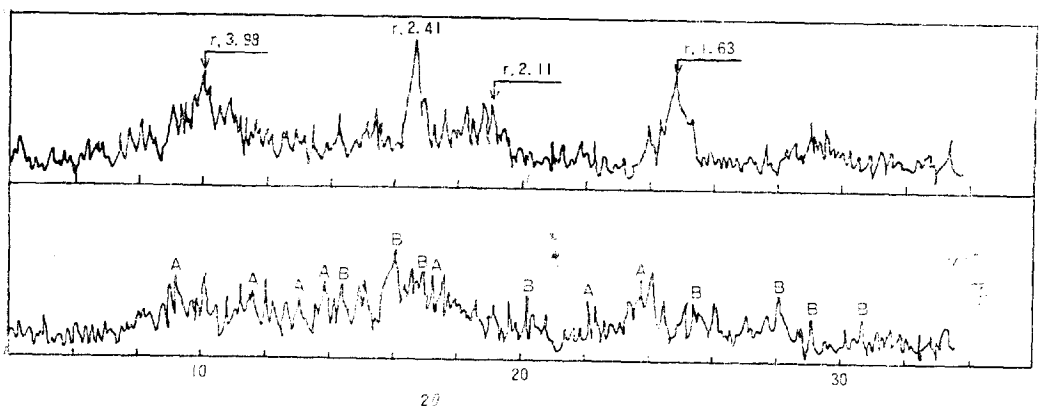

Fig. 3. X-ray diffraction patterns.
upper: γ-MnO_2
lower: γ-MnO_2 reduced with hydrazine
A: *d* MnOOH
B: γ-Mn_2O_3

가 커져야 할 것이다. 이와같이 큰입자에서도 반응이 입자속까지 일어난다는 것은 r-MnO_2의 결정성이 약하고 대단히 다공질적인 구조[7]를 가지고 있기 때문인것 같다. 한편 반응생성물을 조사하기위하여 발생한 기체를 가스크로마토그래피로 분석한 결과 N_2기체외에 다른 기체가 없었으며 hydrazine 1몰이 반응했을때 N_2기체 1몰이 발생하였다. 생성된 고체를 조사하기 위하여 hydrazine과 충분히 반응시킨후 생긴 고체를 걸러 X-선 pattern을 조사해 본 결과 *Fig.* 3과 같았다. 그것을 ASTM Card로 확인한 결과 α-$MnO\cdot OH$의 pattern과 r-Mn_2O_3의 pattern이였다. 여과한 용액에는 Mn이온이 혼적정도 있었다.

이상의 결과로 이 반응의 방정식은

$$4MnO_2(s)+N_2H_4\ (l)\rightarrow 4MnO\cdot OH\ (s)+N_2(g)$$

로 나타낼수 있으며 d-MnOOH 두 분자에서 물한분자가 떨어진 r-Mn_2O_3가 공존하는 것으로 생각된다.

3.2. 반응차수의 결정

앞에서 논의한 당량비인 0.5m mole hydrazine에 2.0m mole MnO_2를 가하고 온도를 달리하여 반응시킬때 발생하는 N_2기체의 부피를 측정하므로써 반응의 진행도를 구하였다. 측정된 기체의 부피로부터 반응전환율을 환산하였다.

예로서 20°C의 반응을 택하여 계산한 결과는 *Table* 2과 같다.

Table 2. Fractional conversion calculated from the volume of N_2 gas evolved in the course of reaction at 20°C.

Sample	A			B			C			D		
Time (see)	V_{N2} (ml)	x	$\frac{x}{1-x}$	V_{N2} (ml)	x	$\frac{x}{1-x}$	V_{N2} (ml)	x	$\frac{x}{1-x}$	V_{N2} (ml)	x	$\frac{x}{1-x}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	4.7	0.39	0.64	4.1	0.34	0.51	3.2	0.27	0.37	1.4	0.12	0.14
60	6.3	0.52	1.08	5.4	0.45	0.82	4.5	0.38	0.61	2.0	0.17	0.20
90	7.3	0.60	1.50	6.4	0.53	1.13	5.2	0.43	0.75	2.5	0.20	0.25
120	7.9	0.66	1.98	6.8	0.57	1.33	5.9	0.49	0.96	2.9	0.24	0.32
180	8.7	0.73	2.70	7.6	0.63	1.70	6.7	0.56	1.27	3.4	0.28	0.39
240	9.2	0.77	3.34	8.1	0.68	2.13	7.3	0.60	1.50	3.9	0.32	0.47
300	9.5	0.79	3.76	8.1	0.70	2.33	7.8	0.65	1.86	4.2	0.35	0.54
760	12.0	1.00	∞	12.0	1.00	∞	12.0	1.00	∞	12.00	1.00	∞

이 반응의 특징을 보면, 반응이 진행됨에 따라 고체 입자의 외형은 불변이며 발생하는 N_2의 속도로 보아 빠른 반응에 속하는 것으로 생각된다. 따라서 불균일 반응 모델중 외형 불변 용해형인 Nernst[8]의 식과

$$\frac{de}{dt}=k(c_0-c)$$

추출형인 Jander[9]의 식인

$$\frac{dx}{dt}=\frac{3DC(1-x)^{2/3}}{r_0^2\,[1-(1-x)^{1/3}]}$$

등으로 도시하여 보았으나 모두 맞지 않았다.

반응 속도가 빠를 경우 반응속도는 각성분의 활동도 함수로 나타낼수 있는 균일계 속도식과 같은 형으로 나타낼수 있으리라는 생각에서

$$\frac{x}{1-x}=k't$$

인 속도식에 적용 도시한 결과는 *Fig.* 4와 같다. 따라서 *Fig.* 4는 초기 농도가 동일한 2차 반응임을 알 수 있다.

또한 반응물 각각에 대한 반응차수는 method of excess를 써서 구하였다. 즉 0.5m mole hydrazine에 MnO_2를 3.0m mole~6.0m mole까지 증가시켜가며 반응을 시킨후 속도를 추적하고 $\log\left(-\frac{dc}{dt}\right)$를 log C로 도시하여 차수를 구한값은 다음과 같았다.

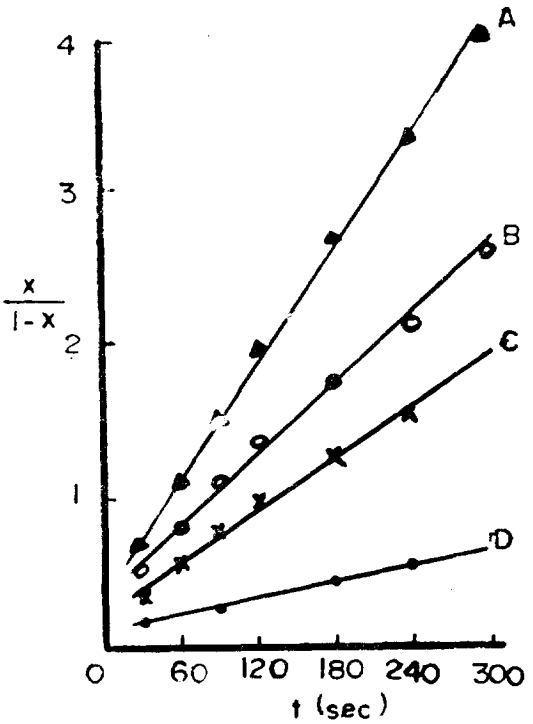

Fig. 4. Rate of reaction for reactions between 2m moles of each samples of r-MnO_2 and 0.5 m mole of N_2H_4 at 20°C:
A; 200mesh of A sample,
B; 200mesh of B sample,
C; 200mesh of C sample,
D; 100mesh of C sample.

Table 3. Oder of reaction.

MnO_2 m mole	4.0	5.0	6.0
차 수	1.0	1.0	1.0

이 결과로 4.0m mole 이상에서는 MnO_2의 농도에 무관하게 1차임을 알았으며 4.0m mole 에서 $-ln(1-x)$를 시간으로 도시한 결과는 *Fig.* 5와 같다. 이들 결과에서 이 반응은 hydrazine 농도에 1차임을 알 수 있다. 반응물 전체에 관하여 초기농도가 동일한 2차이고 hydrazine 농도에 대하여 1차이므로 MnO_2의 농도에 관하여도 1차일것이다. 그러므로 MnO_2는 4단위의 MnO_2가 한분자로 작용하는 $M_{(MnO_2)_4}$와 $C_{N_2H_4}$가

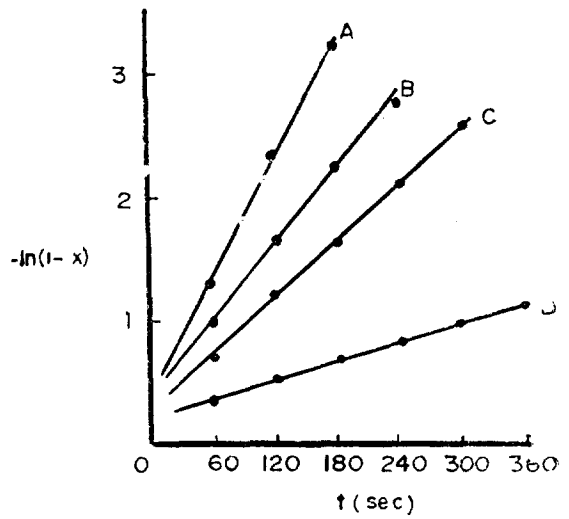

Fig. 5. Reaction rates for reactions between 4 m moles of r-MnO_2 and 0.5 m moles of N_2H_4 at 20°C.

동일한 2차 반응속도식으로 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\frac{-dC\ N_2H_4}{dt} = km\ _{(MnO_2)_4} \cdot C_{(N_2H_4)}$$

단, $m_{(MnO_2)_4}$는 $(MnO_2)_4$의 몰수를 나타낸다.

Fig. 4에서 계산한 2차 반응속도 정수 k'는 *Table* 4과 같다.

Table 4. The specific rate constants for the reactions between r-MnO_2 and N_2H_4.

Sample	Temp. (°K)	k' (sec^{-1})
A (200mesh)	293	1.50×10^{-2}
	303	2.26×10^{-2}
	313	4.01×10^{-2}
B (200mesh)	293	1.04×10^{-2}
	303	1.70×10^{-2}
	313	2.79×10^{-2}
C 200(mesh)	293	0.67×10^{-2}
	303	1.03×10^{-2}
	313	1.61×10^{-2}
C (100mesh)	293	0.20×10^{-2}
	303	0.27×10^{-2}
	313	0.40×10^{-2}

Table 4를 보면 같은 시료에서 30°C에서의 속도정수는 20°C에서의 속도정수의 약 1.5배이며 40°C에서는 약 3배이다. 또한 시료C를 각 입도별로 선별한 다음 20°C에서 얻은 속도정수와 입자의 크기와의 관계를 나타낸 결과는 *Fig.* 6과 같다.

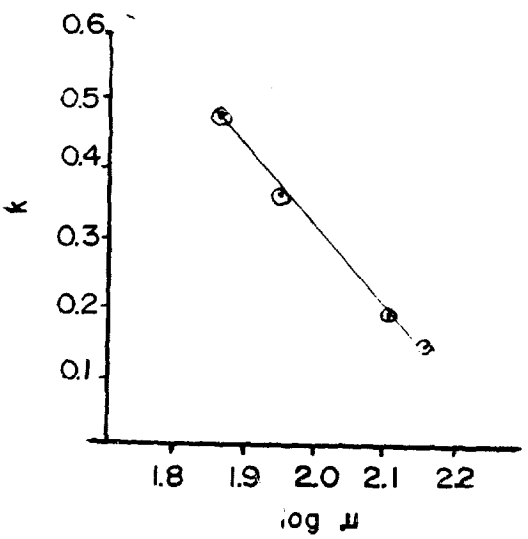

Fig. 6. Relation of particle size and rate constant for the sample C (μ:micron).

Fig. 6에서 볼때 입자가 클수록 k값이 직선적으로 감소하고 작은 입자일수록 반응속도가 빨라짐을 알수 있다. 시료의 입자의 크기가 같은 온도에서는 k값이 A시료가 제일크고 시료C가 가장 작다. 이 시료들은 전해이산화망간으로 전해시 황산의 농도및 Mn^{++}농도를 달리하여 제조한 것이다. 福田[4]의 건전지용 이산화만간 평가법에 의하여 이들 시료의 활성을 비교해 본 결과도 A시료가 가장 좋고 C시료가 가장 나쁜경향으로 나타났다. 그러나 이때는 상대적 비교는 되지만 일정한 값으로는 표현 할 수 없다. k 값에 의해 r-MnO_2의 활성을 측정하는 방법이 더 객관적인 방법으로 생각된다.

3.3. 반응기구

이 반응기구를 논의하기 위해 r-MnO_2의 결정구조를 보면 二重八面體의 고리로 연결된 三次元的구조로서[7,10] 중심 Mn 원자와 동일 평면상에 있는 네개의 산소 원자와의 결합길이는 1.85~1.92Å 이며 이 면과 수직방향에 있는 산소원자와 중심 Mn 원자간의 결합길이는 3.34Å이다. 한편 hydrazine의 구조는 대칭형이 아닌 Gauche [11] 형으로서 4개의 수소원자가 한편으로만 편재하고 각 HNH 및 HNN 각이 각각 110°되게 위치하고 있어 쌍극자 능률이 1.85D이다. 반응몰비는 4 : 1이고 반응차수는 MnO_2와 hydrazine의 농도에 각각 1차 인것등을 고려하면 4단위의 MnO_2분자와 hydrazine 1분자가 반응할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구를 수행 할 수 있도록 재정지원을 해준 인하대학교 부설 산업과학 기술연구소에 사의를 표한다.

사용 부호

C instantaneous concentration of fluid reactant, mol/l
C_0 initial concentration of fluid reactant, mol/l
D diffusion constant, cm^2/sec
k rate constant, 1/(mole) (sec)
k' specific rate constant, sec^{-1}
r_0 initial radius of solid particle, em
V_{N2} Volume of nitrogen gas evolved, ml
x conversion
t time, sec

참고 문헌

1, A. Kozawa, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 552.
2. N.C. Caboon, *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 343.
3. G.A. Marsh and H.J. McDonald, *Anal. Chem.*, **21**(1949), 936.

4. 福田, 電化, **27**(1959), 204.
5. C. Drotschmann, "Modern Primärbatterien," Nikalaus Branz, Berlin-Schöneberg, S 133 (1951).
6. A. I. Vogel, et al., "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis," 3rd Ed., p. 1091, Longmans, (1961).
7. P. M. dewalf, Acta Crystallographical, **12**, (1969) 341.
8. 鍵谷勤, 化學反應速度の速度論的研究法, 上 p. 396, 化學同人, 日本 (1970).
9. W. Jander, Z. anarg. *allgen. Chem.*, **163**, (1927) 1.
10. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chem," pp. 472-473, Oxford University Press, (1962)
11. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry, p. 338, Interscience Publishers, (1966).