



전착법에 의해 제작된 Ni(OH)₂ 나노 시트의 표면 관찰 및 분석

김동연^a, 손인준^{a,*}, 최문현^b

^a경북대학교 금속신소재공학전공, ^b동강테크

Surface observation of Ni(OH)₂ nanosheets fabricated by electrodeposition method

Dong Yeon Kim^a, Injoon Son^{a,*}, Mun-Hyun Choi^b

^aDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 41566, Daegu, Republic of Korea

^bDongkang Tech Corp., 41497, Daegu, Republic of Korea

(Received 16 June, 2021 ; revised 27 June, 2021 ; accepted 28 June, 2021)

Abstract

The pseudocapacitor has a high energy density characteristic because it accumulates charges through a paradic redox reaction. However, due to its strong insulation properties, metal hydroxides should be designed as structural systems optimized for charge transfer to support fast electron transport. Also, Nickel material is weak to heat and is easily deformed when used as a cathode material, so stability must be secured. In this study, nickel hydroxide was produced by electrodeposition to secure the stability of nickel. Electrodeposition is a synthetic method suitable for growing optimized nickel hydroxide because it allows fine control. Nickel hydroxide (Ni(OH)₂) is a metal hydroxide used as a pseudocapacitor anode due to its high capacitance, electrical conductivity and resistance. Therefore, in order to determine how Ni(OH)₂ nanosheets are formed and what are the optimization conditions, various measurement methods were used to focus on structural growth of nanosheets produced by electrodeposition.

Keywords : *Electrodeposition, Hexa-methylenetetramine (HMT), Ni(OH)₂ nanosheet*

1. 서 론

기술 발전에 대한 에너지 수요가 급증하고 대기 오염 및 지구 온난화에 대한 우려가 증가하면서 에너지 저장 장치에 대한 연구가 전세계적으로 촉진되고 있다 [1]. 슈퍼커패시터는 높은 전력 성능과 긴 수명 및 낮은 유지 비용으로 인해 에너지 저장 장치 중 유망한 후보로 인식되고 있다 [2-3]. 현재까지 슈퍼커패시터는 전기 자동차의 배터리에 대한 비상 전원 공급 장치 및

최대 전력 지원 장치와 같은 단기 전력에 필요한 어플리케이션에 이상적인 저장 장치로 사용되지만 기술 발전으로 인해 배터리에 준하는 에너지 밀도를 가진 슈퍼커패시터의 개발이 대두되고 있다 [4-6]. 슈퍼커패시터는 크게 전기이중층 커패시터 (Electric double layer capacitor, EDLC)와 의사커패시터 (Pseudocapacitor)로 분류된다. EDLC는 충전시에는 전기이중층으로 인해 양이온과 음이온 전하가 서로 마주보고 배열하고 있으며, 방전시에는 다시 불규칙한 배열로 이동하면서 전하를 축적하는 원리로 구동한다. 따라서 EDLC의 저장 용량은 전극과 전해질 계면의 표면적에 따라 결정된다. 반면에 Pseudocapacitor는 패러데이 또는 가역적 산화 환원 반응으로 에너지

*Corresponding Author: Injoon Son
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 41566, Daegu, Republic of Korea
E-mail: ijson@knu.ac.kr

를 저장한다. 전기이중층으로 전하를 저장하는 EDLC와 달리 전극 표면의 산화 환원 반응을 통해 전하를 축적하는 면에서 배터리와 비슷하다고 할 수 있다[7]. 그러나 Pseudocapacitor의 패러딕 산화 환원 반응은 활성 물질이 높은 속도에 필요한 빠른 전자 수송을 지원하기에는 절연 특성이 강하기 때문에 속도적 성능과 가역성이 저하되는 경우가 많다. 이러한 단점을 보완하기 위해 Pseudocapacitor의 전극 소재로는 전이금속 계열을 주로 사용하는데 그 중 비정전용량을 가장 크게 보유하면서 원활한 전하 이동을 가지는 금속이 니켈(Ni)이다. 또한 이러한 금속을 다양한 구조로 설계하여 전하 이동을 최적화시키면서 산화 환원 반응이 일어날 때 생기는 금속 소재의 팽창, 수축으로 인한 불안정성을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 Ni(OH)₂ 형태의 층상 이중층 수산화물 구조로 전극을 설계하였다. 층상 이중층 수산화물 구조체는 금속수산화물층과 음이온이 layer by layer 형태로 배열되며, 브루사이트 (Brucite-like) 평면구조의 형태를 띠는 독특한 나노 구조이다. 즉 층과 층 사이에 전해질 이온이 쉽게 삽입/탈리할 수 있는 공간을 보유하고 있어 이온 이동이 활발한 특성으로 인해 에너지 저장 시스템 분야에서 많은 관심을 받아왔다 [8]. 이러한 니켈의 특성과 장점을 바탕으로 합성된 Ni(OH)₂의 특성을 다양한 방법으로 분석하여 존재 여부를 판단하고 최적화된 합성 조건을 연구하였다.

2. 실험방법

합성에 사용된 니켈 용액은 질산 니켈 (Nickel(II) nitrate hexa-hydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O)을 탈이온수에 용해하였으며, 전극에 사용된 기판 소재는 다공성을 지니고 전도도가 우수한 3차원 구조의 Ni foam을 사용하였다. 기판은 아세톤 (Acetone), 이소-프로필 알코올 (Iso-propyl alcohol), 탈이온수 (D·I water) 순서로 각 10분간 초음파 탈지기로 세척하였다. 또한 Ni(OH)₂ 시트의 성장을 정밀하게 분석하기 위해 핵 형성 및 성장에 영향을 미치는 헥사-메틸렌테트라민 (Hexa-methylenetetramine, HMT)을 첨가하였다. 전착 전, 니켈 전구체 용액을 85°C, 30분간 교반하여 용액 내 Ni 이온을 활성화시킨 후, Ni foam을 작동 전극 (Working electrode), 백금(Pt)을 상대 전극 (Counter electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극

(Reference electrode)은 Ag/AgCl을 사용하였다. 전착은 Potentiostat-Galvanostat (Versastat 3, AMETEK scientific instruments, UK)의 Chronoamperometry mode (-0.85 V vs. Ag/AgCl, 3 min)로 실행하였다. 합성된 전극은 25°C, 진공 분위기에서 24 시간동안 건조하였다.

XRD 분석은 EMPYREAN (Malvern Panalytical, UK) 장비로 Cu K α 선 ($\lambda = 0.1541$ nm)으로 0-90°까지 분석하였다. Ni(OH)₂를 형성하는 결합 구조와 원자 내 결합 에너지를 분석하기 위해 라만 분광분석과 XPS 분석을 실행하였다. 라만 분광기는 Nicolet Almega XR (Thermo Scientific, USA)를 사용하였으며, 300-700 cm⁻¹, 3500-3800 cm⁻¹ 파수 (Wave number)에서 측정하였다. XPS 분석은 NEXSA (ThermoFisher, USA)를 사용하였다. 표면 분석은 FE-SEM(Hitachi S-4800, Japan)의 SE 모드로 관찰하였다. Ni(OH)₂의 회절면과 격자 간 거리를 분석하기 위한 투과전자현미경 측정은 Titan G2 ChemiSTEM Cs Probe (FEI Company, Netherlands)를 사용하였다. TEM 분석 전 집속 이온빔 Scios (ThermoFisher scientific, USA)으로 투과전자현미경 분석에 필요한 Ni(OH)₂/Ni foam의 미세 단면 시편을 제작하였다. 열분석은 기판 위에 HMT 7.5 mM 농도로 전착한 Ni(OH)₂를 파우더 형태로 회수하고 Discovery SDT 650 (TA Instruments, USA)를 사용하여 대기 분위기로 분 당 1°C씩 승온하여 900°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ni foam, Ni(OH)₂ powder, Ni(OH)₂/Ni foam의 XRD 회절 피크를 나타내었다. 먼저 $2\theta = 44.5^\circ, 51.9^\circ$ 에서 Ni foam(\diamond)의 메인 피크가 나타났으며, $2\theta = 11.4^\circ, 22.7^\circ, 33.5^\circ, 59.9^\circ$ 에서 나타난 4개의 피크는 각각 α -Ni(OH)₂의 (003), (006), (101), (110) 회절면에 해당하는 것으로 분석되었다. XRD 데이터베이스를 참조한 결과, α -Ni(OH)₂ (JCPDS 038-0715)의 패턴과 일치하였기 때문에 전착된 Ni(OH)₂는 α -Ni(OH)₂ 결정 구조임을 확인할 수 있었다.

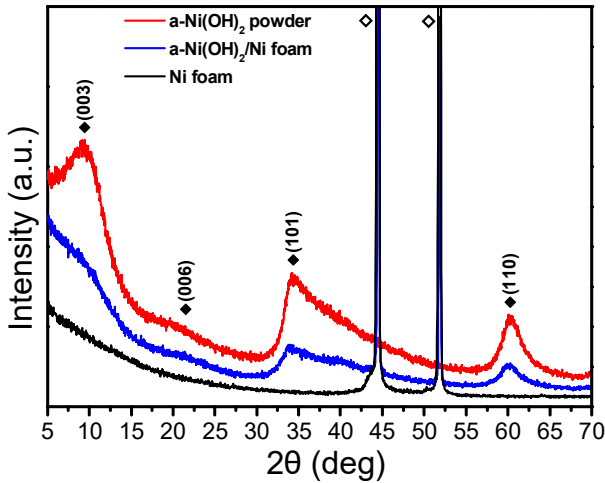


Fig. 1. XRD patterns of nickel foam, α -Ni(OH)₂ powder, and α -Ni(OH)₂/Ni foam.

그림 2는 Ni foam, HMT free, HMT 7.5 mM 샘플의 결합에너지를 비교하기 위해 라만 분광법으로 나타내었다. 그림 2(a)는 463 cm⁻¹, 526 cm⁻¹의 스펙트럼에서 결합 피크를 나타내었다. 463 cm⁻¹에 위치한 스펙트럼은 OH⁻ 그룹과 Ni²⁺의 Ni - O 스트레칭 진동, 526 cm⁻¹은 O²⁻와 Ni²⁺의 스트레칭 진동을 나타낸다. 그림 2(b)에서 3640 cm⁻¹은 Ni(OH)₂의 OH⁻ 그룹에서의 O - H 대칭 스트레칭 밴드를 나타낸다. 463 cm⁻¹ 스펙트럼에서 나타난 피크가 Ni과 O 사이의 결합이며, 3640 cm⁻¹ 스펙트럼에서 나타난 피크가 OH⁻의 형성을 나타내는 스펙트럼이므로 Ni(OH)₂ 형성에 필요한 결합 구조를 나타낸다[9]. HMT 7.5 mM의 시료의 피크가 HMT free의 시료보다 뚜렷하게 나타났기 때문에 Ni(OH)₂의 형성이 더 명확한 것을 의미하며, Ni foam은 Ni(OH)₂를 전착을 하지 않았기 때문에 피크가 나타나지 않았다.[10].

그림 3은 X선 광전자 분광법으로 Ni foam 위에 형성된 Ni(OH)₂의 결합에너지를 분석하였다. 시료는 HMT 7.5 mM을 사용하였다. 그림 3(a)는 Ni 2p, O 1s, C 1s 등 Ni(OH)₂에 존재하는 모든 원소의 스펙트럼을 나타냈고, Ni(OH)₂를 구성하는 Ni 2p와 O 1s 피크를 확대하여 각각 그림 3(b)와 그림 3(c)로 나타냈다. Ni 2p 스펙트럼은 코어 레벨로 구성된 Ni 2p_{3/2}와 2p_{1/2}의 이중 피크의 결합에너지를 나타냈다. Ni 2p_{1/2}에서 분해된 Ni²⁺ 2p_{1/2}, Ni³⁺ 2p_{1/2} 상태의 결합에너지를 스핀에너지

의 분리로 결합에너지가 각각 873.4 eV, 879.2 eV에서 나타났으며, Ni 2p_{3/2}에서 분해된 Ni²⁺ 2p_{3/2}, Ni³⁺ 2p_{3/2} 상태의 결합에너지를 각각 855.6 eV, 861.1 eV로 나타냈다[11]. O 1s의 스펙트럼은 H₂O의 H - O - H 결합에너지 또는 Ni(OH)₂를 구성하는 Ni - O - H의 결합에너지로 531.4 eV에서 나타났다.

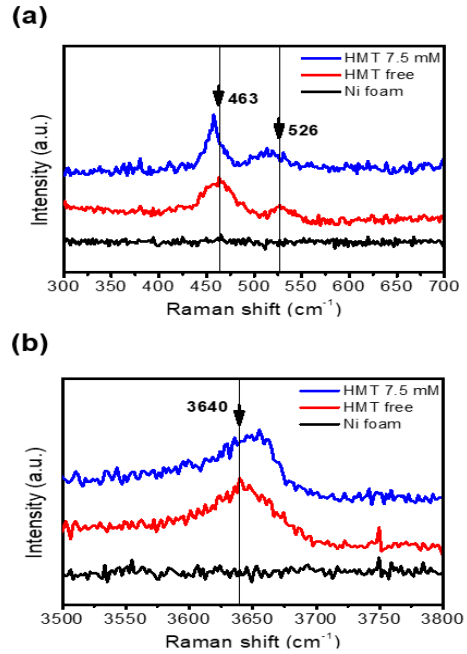


Fig. 2. Raman spectroscopy graph of Ni foam, HMT free, HMT 7.5 mM samples.

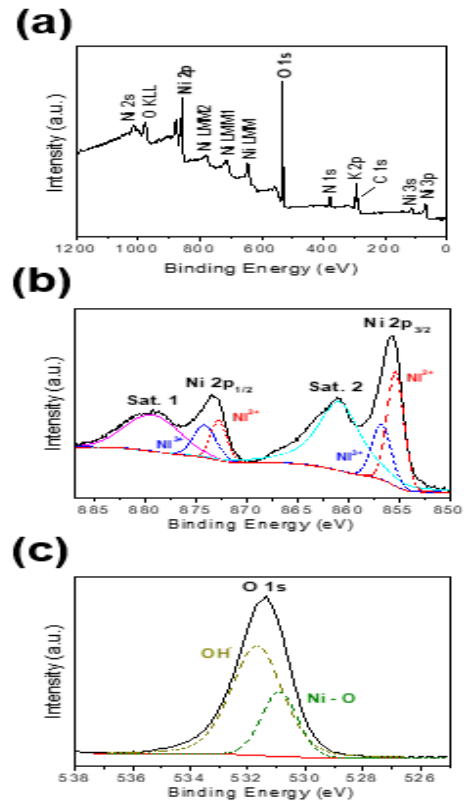


Fig. 3. (a) XPS survey spectrum, (b) Ni 2p spectrum, (c) O 1s spectrum of Ni(OH)₂ nanostructure on Ni foam

그림 4는 첨가된 HMT 농도에 따라 형성된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 표면을 FE-SEM 이미지이다. (a), (b)는 HMT free, (c), (d)는 HMT 3 mM, (e), (f)는 HMT 7.5 mM 시료의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트를 각각 50,000배와 100,000배로 나타내었다. HMT free 시료는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트가 Sphere 형태로 성장하였고 크기와 두께는 작고 얇게 성장하였다. 작고 얇게 성장한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트가 유연성이 없고 취성이 강하기 때문에 크랙이 발생한 것으로 판단된다. HMT 3 mM 시료는 HMT free 시료와 같이 크랙은 발생하지 않았지만, 여전히 Sphere 형태로 성장한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트를 관찰할 수 있었다. HMT 7.5 mM 시료는 나노 시트의 크기와 두께가 HMT 3 mM 시료보다 크고 넓게 성장하였다. SEM 표면을 관찰한 결과, HMT 7.5 mM 시료의 표면에 크랙이나 빈 공간 없이 나노 시트 상호간의 적절한 간격을 유지한 채 균일하게 성장한 것을 관측할 수 있었다.

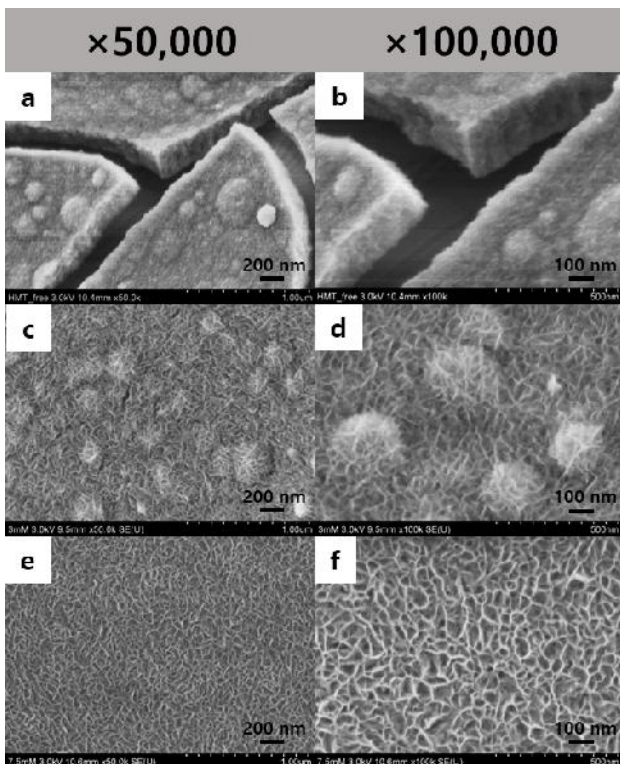


Fig. 4. FE-SEM images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ grown on Ni foam with the HMT concentration of (a, b) free, (c, d) 3 mM, (e, f) 7.5 mM.

그림 5는 HR-TEM을 이용하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 회절면과 격자 간 거리를 분석하였다. 시료는 HMT 7.5mM을 사용하였다. 먼저 FTT 모드로 SAED 패턴을 분석하여 Fig. 12(a)로 나타냈다. 단결정으로 나타난 Ni foam과 다결정으로 나타난 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를

함께 관측할 수 있었으며, 다결정인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 3개의 뚜렷한 링 패턴이 나타났다. 각각의 반지름은 4.67 nm^{-1} , 6.41 nm^{-1} , 8.13 nm^{-1} 로 측정되었다. 이 패턴은 역격자를 나타내는 것이므로 역수를 취하여 계산하면 격자 간 거리는 각각 0.214 nm , 0.156 nm , 0.123 nm 로 계산되었다. Fig. 12(b), (c)는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 격자 간 거리들을 확대하여 관찰하였다. 격자 간 거리는 각각 2.21 \AA , 1.63 \AA , 1.23 \AA 로 나타났고 이는 SAED 패턴에서 계산한 격자 간 거리와 비슷한 값을 나타냈다. 따라서 HR-TEM 분석을 통해 Ni foam 위에 전착된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 존재를 알 수 있었다.

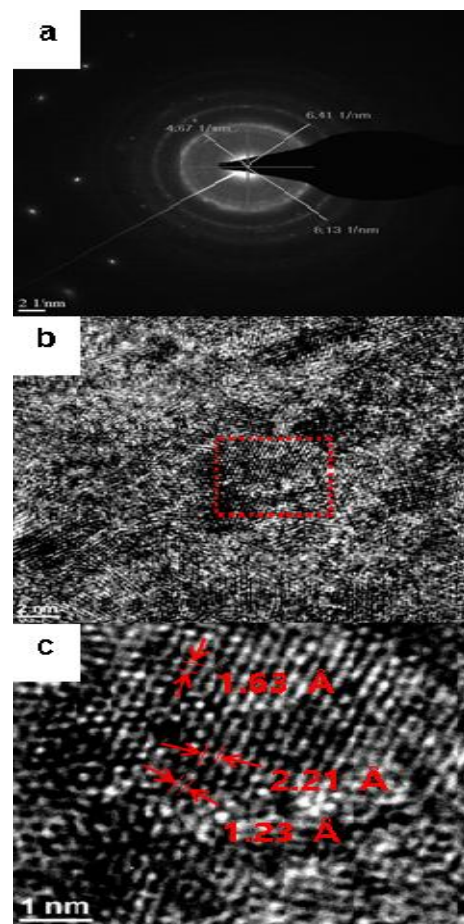


Fig. 5. (a) SAED pattern, (b), (c) surface observed at low and high magnification image of HMT 7.5 mM sample.

다음은 Ni foam 위의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 열안정성을 파악하기 위해 TGA-DSC 분석을 진행하였다. 그림 6에 나타난 열분석은 파우더 형태의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 대기 중에서 $0 - 900^\circ\text{C}$ 까지 분 당 1°C 씩 승온하여 열처리하였을 때의 무게 변화 및 열 반응을 관찰한 그래프이다. 이 그래프를 통하여 온도 변화에 따른 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 무게 변화 및 열 반응을 3 단계로 나눌

수 있었다[12]. Step 1 (44.9 - 86.6°C)에서 시료 무게가 21.1% 감소하고, 86.6°C에서 발열반응이 나타났다. 이 발열반응은 Ni(OH)₂의 탈수 및 분해, 즉 물리적으로 흡착된 물 분자 제거로 인한 중량 감소로 판단된다. 다음은 Step 2 (209.3 - 351.6°C)에서 22.3%의 무게 감소와 흡열반응이 발생했다. 이 흡열반응은 흡착되어 있던 모든 물 분자와 유기종이 LDH 구조의 슬래브 간 공간에서 완전히 탈출하여 NiO_x를 동시에 형성하면서 Ni(OH)₂ 나노 시트가 파괴된 것으로 사료된다. 마지막 Step 3는 NiO_x가 표면에 지배적으로 존재하고, 나노 시트가 안정 상태를 지속하기 때문에 무게 변화가 없고 열 반응도 더 이상 발생하지 않았다[13]. 209.3 - 351.6°C에서 Ni(OH)₂ 나노 시트가 파괴되었기 때문에 에너지 저장 시스템의 작동 환경에서는 열적 안정성이 확보되었음을 알 수 있다. 본 연구에서는 니켈 기반의 의사커패시터 전극을 전착법으로 제작하였다. 니켈은 이론용량이 높기 때문에 전기자동차나 에너지 저장 시스템의 양극재로 사용되는 가장 핵심적인 소재이지만 안정성이 낮아 변형이 쉬워 다른 소재와 같이 합성되거나 고분자 코팅이 되어 사용되어오고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 사용한 전착법은 기판 위의 소재를 미세하게 조절하여 성장시킬 수 있으며, 과잉 성장을 방지하고 안정된 상으로 성장시킬 수 있다. 또한 무게 대비 넓은 표면적을 확보해야 하는 에너지 저장 시스템의 양극재를 제작함에 있어 적합한 합성 방법으로 생각한다.

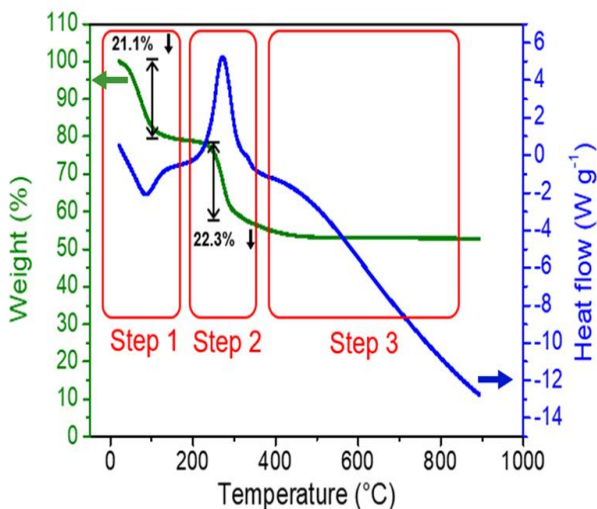


Fig. 6. TGA-DSC profiles of Ni(OH)₂.

4. 결 론

본 연구에서는 슈퍼커패시터의 양극 소재로 사용할 수 있는 Ni(OH)₂ 나노 시트의 합성 유무와 최적의 조건을 도출하였다. XRD 분석을 통해 Ni(OH)₂의 합성을 확인하였으며, 라만 분광법을 통해 HMT가 7.5 mM이 첨가된 Ni(OH)₂의 결합 구조가 가장 세게 나타났다. 또한 X선 광전자 분광법을 통해 Ni과 음이온 결합과의 에너지를 알 수 있었다. 이는 Ni(OH)₂를 구성하는 원소들의 결합 세기가 양호하며, 안정된 상태임을 나타낸다. 따라서 오랜 충방전 시간 동안 발생하는 이온 교환 이동 또는 전해질과의 반응에도 안정적임을 시사한다. 표면 분석에서는 HMT 7.5 mM의 Ni(OH)₂가 표면적이 최적화된 상태로 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 또한 전착법으로 제작된 Ni(OH)₂는 수열 합성법과 같은 과잉 성장하는 합성과 달라 시트의 크기가 나노 단위로 비교적 작고 균일하게 성장하였다. 이는 다른 합성법으로 제작한 소재에 추가적으로 전착하여 응용할 수 있음을 나타낸다. 마지막으로 열안정성 분석을 통하여 Ni(OH)₂ 나노 시트가 슈퍼커패시터의 작동 환경에서 열적 안정성이 확보됨을 확인하였다.

References

- [1] Winter, M.; Brodd, R. J. *Chem. Rev.*, 104, (2004) 4245-4269
- [2] Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.*, 7, (2008) 845-854.
- [3] Kotz, R.; Carlen, M. *Electrochim. Acta*, 45, (2000) 2483-2498.
- [4] Kong, L.; Lang, J.; Liu, M.; Luo, Y.; Kang, L. *J. Power Sources* 2009, 194, 1194-1201.
- [5] Lang, J.; Kong, L.; Wu, W.; Liu, M.; Luo, Y. *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13, 333-340.
- [6] Patil, U. M.; Gurav, K. V.; Fulari, V. J.; Lokhande, C. D.; Joo, O. S. *J. Power Sources* 2009, 188, 338-342.

-
- [7] Brousse, T., Bélanger, D., Long, J. W. J. *Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185-A5189
- [8] Long, X., Wang, Z., Xiao, S., An, Y., Yang, S. *Mater. Today* 19 (2016) 213-226
- [9] Deabate, S., Fourgeot, F., Henn, F. J. *Power Sources* 87 (2000) 125-136
- [10] Hall, D. S., Lockwood, D. J., Poirier, S., Bock, C., MacDougall, B. R. *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6771-6784
- [11] Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., McIntyre, N. S. *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771-1779
- [12] Zhai, Z., Liu, Q., Zhu, Y., Cao, J., Shi, S. J. *Alloys Compd.* 775 (2019) 1316-1323
- [13] Tian, X. et al. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8029-8035