

**EQCM과 Surface pH측정법을 이용한
수산화니켈(II)의 전기화학적 제조에 관한 연구**

이준환, 김광범
연세대학교 금속공학과

**A Study on the Electrochemical Precipitation of Nickel Hydroxide
by using EQCM and Surface pH Measurement Technique**

J.H. Lee and K.B. Kim
Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Abstract

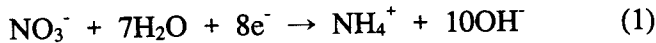
An electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM) and a surface pH measurement technique have been utilized to study the electrochemical precipitation of Ni(OH)₂ films from the Ni(NO₃)₂ solutions. The objective of this work was to investigate the relationship between the deposition rate of Ni(OH)₂ and the deposition conditions. Mass change measured with the EQCM was caused solely by the Ni(OH)₂ deposition. The mass of Ni(OH)₂ was observed to increase proportionally with the charge applied. Rate of the deposition was found to decrease more than an order of magnitude as the Ni(NO₃)₂ concentration increased from 0.1 to 2.0M. Steady state values of surface pH increased with current density in 0.1M Ni(NO₃)₂ solution. However, they decreased as increase in Ni(NO₃)₂ concentration from 0.1 to 2.0M at constant current density of 0.5mA/cm² during Ni(OH)₂ precipitation, which suggests that hydroxyl-consuming reactions near the electrode are responsible for the decreased deposition rate of Ni(OH)₂ in the concentrated Ni(NO₃)₂ solutions.

1. 서론

Ni(OH)₂는 일차, 이차전지의 전극 활물질, 전자 착색 재료, 전해조의 전극 등

으로 그 응용 범위가 매우 넓고 다양하다^{1,2)}. Ni(OH)₂는 주로 화학적인 방법과 전기 화학적인 방법을 사용하여 제조 된다. 전기화학적으로 제조한 Ni(OH)₂는 화학적인 방법으로 제조한 경우와 비교하여 산화/환원시 전기 화학적인 활성이 우수하고 swelling이나 blisetering이 적어 장수명, 고성능 전극 활물질로 적용할 수 있으며^{3,4)}, 전기화학적인 방법은 제조시의 조건을 명확히 제어할 수 있다는 장점이 있다.

일반적으로 전기화학적인 방법에 의한 Ni전극의 제조는 다공성의 Ni판을 기판을 사용하여, Ni염(Ni(NO₃)₂, Ni(SO₄)₂, NiClO₄등)의 용액에서 이를 음극 분극시킴으로써 Ni(OH)₂를 다공성 Ni판 상에 석출시킨다. 석출용액으로는 제조 효율이 상대적으로 높은⁵⁾ Ni(NO₃)₂염 수용액이 주로 사용되며, 이 경우 Ni(OH)₂는 다음의 반응식에 의해 석출되는 것으로 보고되고 있다^{6,7)}.



국부적인 pH증가가 전기화학반응에 의한 NO₃⁻이온의 환원에 의해 전극표면에 유발되며, 일정pH 이상에서는 용액중 존재하는 Ni²⁺이온이 OH⁻이온과 결합하는 화학반응을 통해 Ni(OH)₂의 석출이 진행된다^{7,8)}. 이때, NO₃⁻의 환원반응은 수소발생반응전위 이전에서 일어난다고 보고된바 있다⁸⁾.

현재까지 전기화학적 방법에 의한 Ni(OH)₂의 제조과정에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으나, 석출기구와 제조조건과 석출량과의 상관 관계등이 연구자들에게 따라 상이하며, 내용면에서 정량적으로 조사되지 못한 상태이다. Ni(OH)₂의 제조조건과 석출량과의 관계는 우수한 니켈정극재료개발 뿐 아니라 성능예측과 Ni(OH)₂의 산화/환원 거동에 대한 연구를 위해서 선행되어야 하므로, 본 연구에서는 Ni(OH)₂의 제조조건과 석출량과의 정량적 관계를 10⁻⁹g 수준의 질량변화를 in-situ로 측정할 수 있는 EQCM을 사용하여 정량화 하고, 상기결과와 전극표면근처의 pH값을 측정할 수 있는 표면pH측정법을 이용하여 Ni(OH)₂의 석출기구를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Ni(OH)₂의 석출에 따른 전극의 질량변화를 측정하기 위해 수

정 진동자(overtone-polished, 10MHz, International Crystal Manufacturer社, USA), 수정발진회로⁹⁾, Frequency Counter (PM 6680B 225MHz, Philips社, Sweden), 그리고 Precision Power Supply(6114A, Hewlett Packard社, USA)로 구성된 EQCM 을 제작하였다. 전기화학실험을 위해서는 Potentiostat(SI-1287, Solartron社, U.K.)와 EQCM의 Au 전극중 solution과 접촉한 전극을 작업전극으로, SCE와 Pt plate를 각각 참고전극과 대전극으로 하는 3-electrode system을 구성하였다. Ni(OH)₂의 제조는 0.1M~2M의 Ni(NO₃)₂ 용액을 사용하여 0.1~2.5mA/cm²의 범위에서 정전류 방법으로 행하며 시간에 따른 석출량의 변화를 in-situ상태에서 측정하였다. 이 중 선택된 몇가지 조건 하에서 작업전극인 gold gauze(500 mesh, Buckbee社, USA)에 flat-bottomed pH electrode(Model 8135001, Orion社, USA)를 micrometer header(0.01mm resolution, Mitutoyo社, Japan)를 이용하여 정밀하게 밀착시켜 Ni(OH)₂ 석출시 전극부근의 pH변화를 측정하였다. 또한 선택된 몇가지 조건하에서는 석출된 물질이 Ni(OH)₂인지의 여부를 확인하여 1M KOH용액에서 100~600mV_{Hg/HgO}, 10mV/s조건으로 Cyclic Voltammetry를 행하였다.

GPIB Board(IEEE488, Keithley社, USA)를 이용하여 EQCM과 Bi-Potentiostat를 PC와 연결하였으며 Visual BASIC으로 computer code를 작성하여 data수집과 결과분석을 실시하였다.

3. 결과 및 분석

Fig. 1은 25°C, 0.1M Ni(NO₃)₂ 에서 전류밀도를 0.1~2.0mA/cm²로 변화시키며 시간에 따른 Ni(OH)₂의 석출량을 나타낸 그림이다. 식(1)에서 예상할 수 있듯이, 전류밀도가 증가함에 따라 OH이온의 생성량이 증가되므로, Ni(OH)₂의 생성량도 증가함을 알 수 있다. 또한, 단위 시간당 석출량의 증가(석출속도)는 각각의 전류밀도에서 일정하였다(직선회귀시 R은 0.999이상).

Fig. 2는 25°C, 0.5mA/cm²의 일정 전류조건하에서 Ni(NO₃)₂의 농도를 0.1~2M로 변화시킴에 따른 시간에 대한 Ni(OH)₂석출량의 변화를 나타낸 그림이다. 일정 전하량에 대해, Ni(OH)₂의 석출량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 식(1)에 의하면 일정전류에 의해 생성되는 OH이온의 양은 일정하므로, 고농도 Ni(NO₃)₂용액에서는 일정전류 인가시 전기화학반응에 의해 생성된 OH이온중 일부가 식(2)의 Ni(OH)₂의 석출반응에 참여하지 못하고 있다고 생각할 수 있다. Ni(NO₃)₂의 농도증가에 따른Ni(OH)₂ 석출속도의 감소는 0.1~2.0mA/cm²의

모든 전류밀도범위에서 동일하게 관찰되고 있음을 Fig. 3을 통해 알 수 있다.

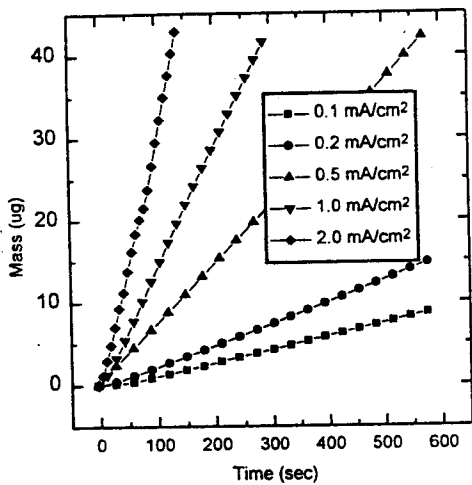


Fig. 1. A plot of mass vs. time for precipitation in 0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ at applied current densities of 0.1 ~ 2.0 mA/cm^2 .

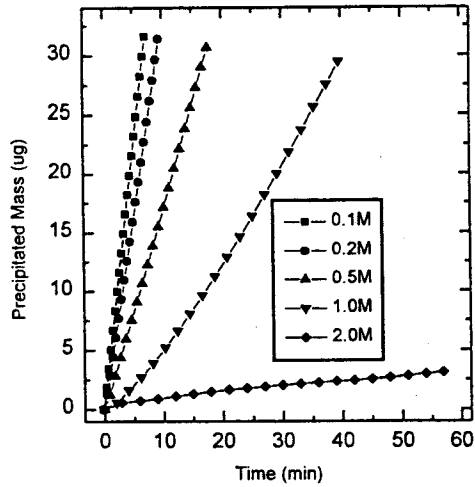


Fig. 2. A plot of mass vs. time at $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ in various $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ concentrations.

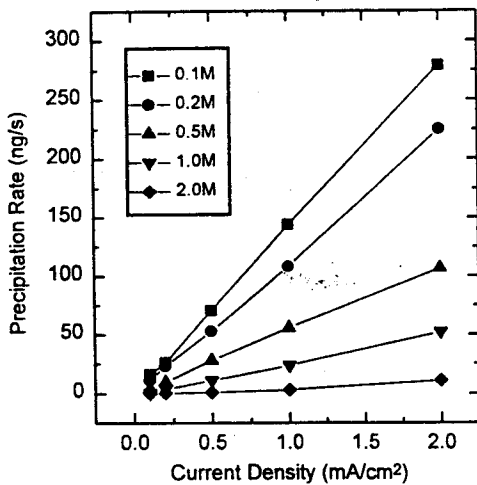


Fig. 3. A plot of precipitation rate vs. applied current density in various $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ concentrations

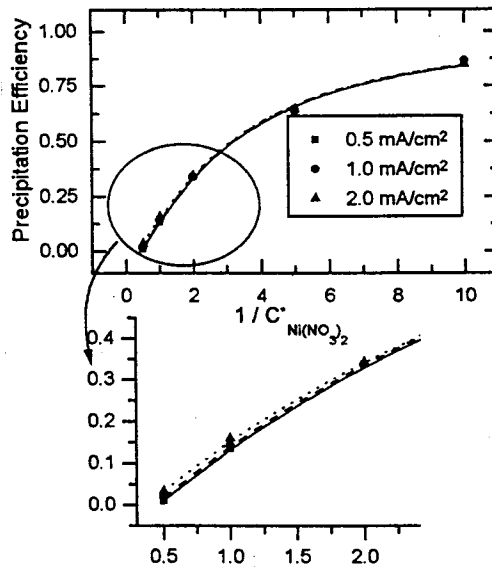


Fig. 4. Plots of precipitation efficiency vs. inverse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ concentration in whole concentration range (above) and high concentration range (below).

이러한 석출속도의 변화, 즉, 인가된 전류에 의해 생성된 OH⁻이온에 대한 석출반응에 사용되는 OH⁻이온의 비율인 utilization의 변화는, 실제 조업시 고용량 Ni전극제조에 있어 중요한 의미를 가지며, 제조조건을 최적화를 위해서는 전류밀도, 용액농도와 석출효율과의 정량적인 상관관계가 반드시 확립되어야 한다. Faraday's law를 적용하여, 식(1)과 식(2)로부터 인가된 전류밀도에 따르는 Ni(OH)₂의 석출속도는 다음의 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dm_{\text{ppt}}}{dt} = \epsilon_0 \frac{5 M_{\text{Ni(OH)}_2}^\alpha i A}{8 F} \quad (3)$$

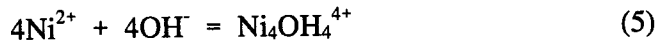
여기서 ϵ_0 , $M_{\text{Ni(OH)}_2}^\alpha$, i , A , 그리고 F 는 각각, 석출효율[%], α -Ni(OH)₂의 분자량 [g/mol], 전류밀도[mA/cm²], 면적[cm²], 그리고 Faraday상수[C/mol]이다. 전기화학적 방법에 의해 석출된 Ni(OH)₂는 석출시 NO₃⁻이온과 물 등이 incorporation된 형태의 nonstoichiometric compound의 형태를 갖는 α 상으로 알려져 있으며, 본 연구실에서는 TG/DTA분석을 통하여 분자량이 117.9 g/mol임을 확인하였다¹⁴⁾. Fig. 4는, 전류밀도와 용액조성에 따르는 석출효율을 정량적으로 표시하기 위해 0.5~2mA/cm²의 전류밀도영역에서 각각의 석출효율(ϵ_0)을 Ni(NO₃)₂농도의 역수(1/C_{Ni(NO₃)₂})에 대하여 나타낸 것이다. 석출효율은 전류밀도에 대하여 큰 변화를 보이지 않으나, 농도의 변화에 따라서는 급격한 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나, 0.5M이상의 고농도 용액에서는 저농도 용액에서의 경우와 비교하여 석출효율이 낮아 인가된 전류의 크기가 증가할 수록 석출효율이 상대적으로 큰 영향을 받는다. Fig. 4는 고농도영역과 저농도영역에서 각기 상이한 석출효율을 나타내고 있으며, 이러한 관계는 curve fitting을 통해 다음과 같은 형태의 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_0 = \left[\left(-0.121 + 0.015 i + \frac{0.248}{C_{\text{Ni(NO}_3)_2}} \right)^{-1.72} + 1^{-1.72} \right]^{-\frac{1}{1.72}} \quad (4)$$

Ni(NO₃)₂ 용액의 농도를 0.1M에서 2.0M로 농도증가시 용액의 pH는 4.2에서 2.0까지 감소한다. Fig. 5는 0.1M용액에 HNO₃를 첨가하여 pH를 4.2에서 2.0까지 산성화시킨 용액에 0.5mA/cm²의 정전류 인가시 시간에 따른 Ni(OH)₂의 석출량을 나타낸 것이다. 용액의 pH가 2.0으로 조정된 0.1M Ni(NO₃)₂용액에서 Ni(OH)₂의 석출속도는 약 40%정도 감소하나, 동일한 용액pH값을 갖는 2.0M용액에서의 석출속도와 비교해서는 약 200배 이상의 큰 값을 나타내고 있다. Fig. 6은 NaOH를 첨가하여, 2.0M Ni(NO₃)₂ 용액의 용액pH를 2.0에서

4.2까지 증가시킨 경우, $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도인가지 석출속도의 변화를 나타낸 것이다. 용액pH가 4.2인 경우 석출속도는 약 15%정도 증가하나, 동일한 용액pH값을 가지는 $0.1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 경우와 비교하여서는 약 30배 이상의 작은 값을 갖는다. 그러므로, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 농도 변화에 의한 석출속도의 변화는 용액pH값의 변화에 의한 요소가 아닌 다른 원인에 기인한다.

Weidner등은 열역학적인 분석을 통해, 50v/o Ethanol이 첨가된 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액농도의 증가에 따른 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출속도 감소를 다음과 같은 Ni^{2+} 이온의 hydrolysis 반응에 의해 전극표면에서 생성된 OH^- 이온의 소모에 의한 것으로 보고 하였다^{10,11}.



본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 농도에 따라 전극표면의 pH변화를 측정하였다. 본 연구에서 사용된 gold gauze는 wire의 직경이 $11.4\mu\text{m}$, wire와 wire사이의 간격이 $39.4\mu\text{m}$, 유효면적(실제면적/공칭면적)이 63%로 wire간격과, 용액쪽의 wire면과 pH측정용 전극의 membrane sensor와의 거리가 보통의 전기화학실험에서의 확산층거리($80\sim 300\mu\text{m}$)보다 작으므로, 전극 표면의 pH를 측정할 수 있다고 보고된 바 있다^{12,13}.

Fig. 7은 25°C , $0.1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서 전류밀도를 $0.1\sim 2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 변화시키며, 시간에 대한 전극표면의 pH 변화를 측정한 것이다. 초기에 (1)식에 의하여 생성된 OH^- 이온에 의하여 전극표면의 pH의 급속한 증가가 관찰되며 일정시간이 흐른 뒤에는 pH의 값이 정상상태에 도달한다. 또한, 전류밀도가 커짐에 따라 정상상태의 전극표면pH값은 증가하였다. 그러나, Fig. 8와 같이 25°C , $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정 전류조건하에서 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를 0.1M 에서 2M 로 증가시키는 경우, 정상상태의 전극표면pH값은 감소함이 관찰되었다. 이러한 결과는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할 수록 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 전극표면에서 전기화학적으로 생성된 OH^- 이온을 소모하는 hydroxyl ion consuming reaction의 존재한다는 것을 실험적으로 나타낸다고 판단된다.

4. 결론

$0.1\sim 2\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$, 25°C , $0.1\sim 2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 조건 하에서 전기화학적 방법으로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 제조하며, 시간에 따른 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출과정을 EQCM과 표면

pH측정법을 사용하여 연구한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

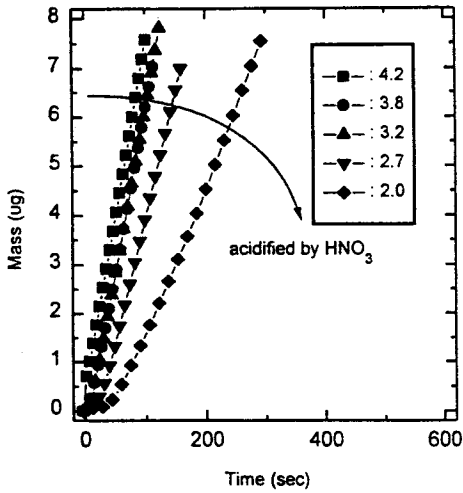


Fig. 5. A plot of mass vs. time for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitation in 0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions acidified by HNO_3 .

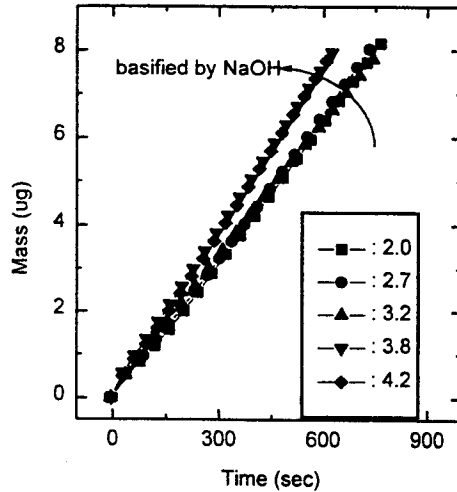


Fig. 6. A plot of mass vs. time for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitation in 2.0M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions by basified NaOH .

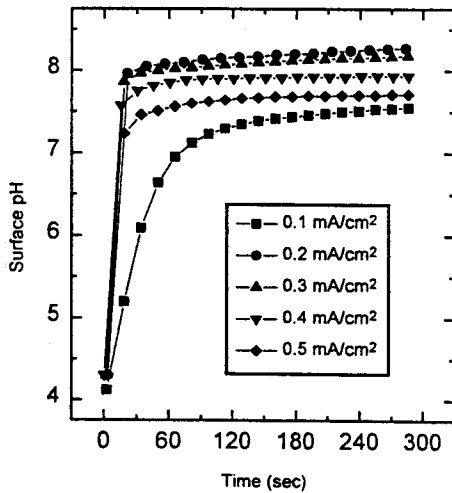


Fig. 7. A plot of surface pH vs. time in 0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions at 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0 mA/cm^2

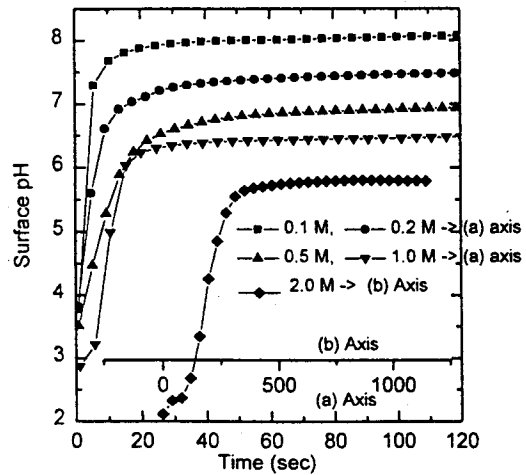


Fig. 8. A plot of surface pH vs. time at $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ in 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solutions

- 1) 일정농도하에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도는 전류밀도에 1차함수적으로 비례하나 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할수록 석출속도는 감소하였다.
- 2) 석출효율은 인가된 전류밀도 보다는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 농도에 크게 의존하였으며, 농도와 전류밀도에 따른 석출효율은 식(4)로 표시된다.
- 3) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도는 동일조건에서 용액의 pH가 낮을수록 감소하며, 이는 전극표면과 bulk용액상 사이에서의 OH^- 이온의 농도차 증가로 인한 OH^- 이온의 diffusion flux증가에 기인한다.
- 4) 일정농도의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 인가전류의 증가에 따라 표면pH값이 증가하였으나 동일전류 인가시 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 농도증가에 따라서는 표면pH값이 감소하였으며, 이를 통해 hydroxyl ion consuming reaction의 존재를 실험적으로 확인하였다.

참고문헌

1. D. A. Corrigan and R. M. Bendert, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 723
2. K. I. Pandya, W. E. O'Grady, D. A. Corrigan, J. McBreen, and R. W. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 21
3. F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 671
4. C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, *J. Power Sources*, 35 (1991) 279
5. J. Desilvestro, Dennis A. Corrigan, and Michael J. Weaver, 135 (1988) 885
6. D. F. Pickett and J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1026
7. K. Ho, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 52C
8. E. J. McHenry, *J. Electrochem. Soc.*, 5 (1967) 275
9. S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1295
10. C. C. Streinz, A. P. Hartman, S. Motupally, and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1084
11. C. F. Baes and R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, pp. 242-247, John Wiley & Sons, New York (1976)
12. A. T. Kuhn and C. Y. Chan, *J. Electrochem. Soc.*, 13 (1983) 189-207
13. J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, and E. Peters, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 642-650
14. 김민석, 김광범, *대한금속학회지* 33 (1995) 1668