

Sol-Gel 공정을 이용한 초고용량 캐패시터용 NiO 나노입자의 합성과 전극 제조

김두현 · 송기창[†] · 신경희^{*} · 김종휘^{*}

건양대학교 화학공학과

320-030 논산시 내동 산 30

^{*}한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2002년 11월 26일 접수, 2003년 2월 4일 채택)

Preparation of NiO Electrodes for Supercapacitor by the Sol-Gel Process

Du-Hyun Kim, Ki-Chang Song[†], Kyung-Hee Shin^{*} and Jong-Huy Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Konyang University, San 30, Nae-dong, Nonsan 320-030, Korea

^{*}Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 26 November 2002; accepted 4 February 2003)

요 약

Nickel acetate를 증류수로 가수분해 시켜, 직경 50 nm의 Ni(OH)₂ 나노입자를 합성하였으며, 이 나노입자를 증류수에 분산시켜 코팅 용액을 제조한 후 Ni foam 위에 dip-coating시키는 Sol-Gel 공정에 의해 초고용량 캐패시터용 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 여러 온도에서 열처리시킨 결과 전극의 비축전 용량은 열처리 온도에 크게 의존하였으며, 250 °C에서 열처리 시 160 F/g의 가장 큰 용량을 보였다. 이 현상은 200 °C이하의 온도로 열처리 시에는 전극 위의 분말들이 acetate기와 같은 불순물들에 의해 기공이 막혀 낮은 비표면적을 보였으나 250 °C에서 불순물이 제거되면서 기공이 회복되어 가장 큰 비표면적(177 m²/g)을 보이게 때문으로 해석된다.

Abstract – The Ni(OH)₂ nanoparticles with average diameter of 50 nm were synthesized by hydrolyzing nickel acetate with water, and were dispersed in the distilled water to prepare the coating solution. The electrodes for supercapacitor were prepared by dip-coating the coating solution on the Ni-foam. The electrodes heat-treated at several temperatures showed the highest specific capacitance, 160 F/g, at 250 °C. It can be explained that the Ni(OH)₂ particles heat-treated at 100 and 200 °C on the electrodes contained the impurities such as acetate groups in the pores, and resulted in low specific surface areas. However, as the calcination temperature increases, the impurities incorporated in the pores are removed at 250 °C, and thus, the particles on the electrodes show the highest specific surface area (177 m²/g).

Key words: Ni(OH)₂ Nanoparticles, Electrodes, Specific Capacitance, Coating Solution, Specific Surface Area, Dip-Coating, Sol-Gel Process

1. 서 론

각종 전자기기의 소형화가 진행되면서, 소형, 경량, 대용량이면서도 급속 충 방전이 가능한 에너지 저장장치가 요구되고 있다. 특히 하이브리드 자동차, 전기자동차에는 충전용량이 적은 종래의 캐패시터와 이차전지를 사용하기 어려우므로, 이 분야의 신속한 발전을 위해서는 고성능 에너지 저장장치인 초고용량 캐패시터의 개발이 시급히 요구되고 있다[1-4].

초고용량 캐패시터는 supercapacitor, ultracapacitor 또는 전기 이중층 캐패시터라고 불리는 매우 큰 용량을 지닌 캐패시터를 지칭한 것이다[5]. 이들은 각 작동원리도 볼 때 총괄적으로 전기화학 캐패시터라고 볼

리어질 수 있으며, 종래의 캐패시터 또는 이차전지와는 다른 새로운 범주의 에너지 저장장치이다. 이 전기화학 캐패시터는 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor, 이하 EDLC)와 유사축전기(pseudocapacitor, redox capacitor)라고 불릴 수 있는 두 형태로 분류될 수 있다[4]. 이와 같은 초고용량 캐패시터의 전극소재로 사용되는 것은 EDLC에 사용되는 탄소계, 유사축전기로 사용되는 금속산화물계와 전도성 고분자계의 세 가지 형태로 나뉘어진다[5]. EDLC가 전극표면에 형성된 이중층에만 전하를 저장하는데 비해 유사축전기는 전극재료의 표면 근처 내부까지 전하를 저장할 수 있으므로, 저장용량이 EDLC에 비해 약 3-4배 정도 크고, 따라서 에너지 밀도도 더 크다고 알려져 있다[6]. 한편 유사축전기에서는 전하의 저장은 표면 근처로 제한되므로, EDLC 재료와 마찬가지로 축전용량은 전극 활물질의 비표면적에 비례한다. 따라서 전극 활물질의 크기가 작을수록 비표면적이 커져, 캐패시터의 용량이 증가하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

므로 전하의 저장능력이 큰 유사축전기의 개발을 위해서는 전극 활물질의 나노입자화가 요구되고 있다[7]. 유사축전기의 전극 활물질로는 RuO_x 가 보편적으로 많이 사용되고 있으나 RuO_x 전극은 우수한 전기 화학적 거동을 보이는 반면 고가의 출발물질로 인하여 경제성이 떨어지는 단점을 보이고 있다[8-10]. 따라서 저렴한 비용의 물질을 이용하면서도 캐패시터의 용량을 향상시키는 전극의 제조 방법이 연구되어지고 있는데 이는 NiO , CoO , MnO_2 , TiO_2 등의 다가 금속을 이용하는 방법이다[8-10].

NiO 는 Ni(OH)_2 의 형태로 현재 상용화되고 있는 Ni/Cd , Ni/MH 등 Ni 계 이차전지의 전극 활물질로 각광받고 있는 재료이다. 특히 최근에는 소형 가전기기 및 휴대용 정보통신기기의 발달로 인해 더욱 그 중요성이 더해지고 있으며, Li 이온을 삽입할 수 있는 능력을 가지고 있으므로 Li계 이차전지에도 응용에도 가능하다. 또한 에너지 저장장치로 관심이 증대되고 있는 초고용량 캐패시터의 전극 활물질로 응용될 수 있는 물질이다[11-14].

따라서 본 연구에서는 가격이 저렴하면서도, 에너지 저장 능력이 뛰어난 초고용량 캐패시터를 개발하기 위해 전극 활물질로서 NiO 를 이용하고자 한다. 이를 위해 먼저 액상합성법을 이용해 나노미터 크기를 갖는 NiO 분말을 제조한 후 이를 용매 내에 균일 분산시키고, 전극용 기판인 Ni foam 위에 dip-coating 시키는 Sol-Gel 공정을 이용해 전극을 제조하여 그 전극의 전기화학적 특성을 살펴 본 내용을 보고하고자 한다.

2. 실험

2-1. NiO 나노입자의 합성

NiO 나노입자의 합성절차는 Anderson의 방법[8-10]을 따랐다. 우선 출발물질인 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)를 건조기에서 100°C 로 충분히 건조시킨 후 일정량을 200 mL의 증류수에 용해시켜 0.2 M 농도의 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 수용액을 상온에서 자석식 교반기를 이용하여 24 hr 동안 가수분해시킨 후 8,500 rpm에서 30 min 동안 원심분리시켜 Ni(OH)_2 나노입자를 합성하였고 이 나노입자를 증류수 40 mL에 재 분산시켜 코팅용 용액을 제조하였다. 이렇게 합성된 Ni(OH)_2 나노입자는 전극용 기판 위에 코팅되어 250°C 이상의 온도로 열처리됨에 의해 수화물이 제거되면서 NiO 나노입자로 변하게 된다.

2-2. 전극 제조

먼저 일정압력으로(110 psi) press되어 제조된 Ni foam(두께 $170\mu\text{m}$)을 $2\times 2\text{ cm}$ 의 크기로 잘라 전극용 기판으로 사용하였다. 위에서 제조된 코팅용액을 dip-coating method를 이용해 10 cm/min의 속도로 Ni foam 위에 5회 코팅시킨 후 상온에서 건조시켰다. 그 후 건조된 Ni foam을 여러 온도에서($200\text{--}350^\circ\text{C}$) 열처리하여 전극을 제조하였다. 단위 셀 캐패시터의 전해액으로는 7.5 M KOH 수용액을 사용하였고, 비측전 용량은 충방전 측정기(Maccor, S-4000)를 사용해 측정하였다.

2-3. 분말특성 분석

코팅을 하고 남은 수용액은 100°C 에서 24 hr 동안 건조시킨 후 막사 사발로 분쇄하여 분말화시킨 후 여러 온도에서 열처리하여 분말의 특성을 분석하였다. 제조된 분말의 여러 하소온도에서의 화학적 구조를 조사하기 위하여 FTIR-Spectroscopy(FTS 155, Bio-Rad)를 사용하여 KBr법으로 $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 FT-IR 분광분석을 하였다. 각 조건에서 합성된 분말의 기공특성은 Micromeritics사의 ASAP2,400형 BET를 사용하여 150°C 에서 degassing 한 후 N_2 가스를 흡착 및 탈착시켜 비표면적 및 pore size distribution을 구하였다. 또한 제조된 분말의 하소온도 변화에 따른 생성 상을 관찰하기 위해 X선 회절 분석기(XRD, D/Max-IIIB, Rigaku)를 사용하여 회절 각 $30\text{--}70^\circ$ 범위에서 X선 회절 분석을 행하였고, 분말의 형상, 크기 및 그 분포상태는 주사전자현

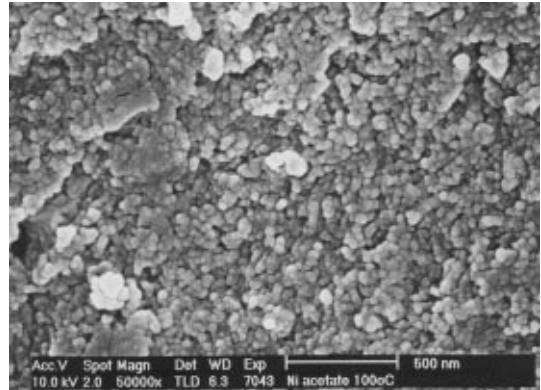


Fig. 1. SEM image of Ni(OH)_2 nanoparticles prepared by hydrolyzing nickel acetate with water and dried at 100°C .

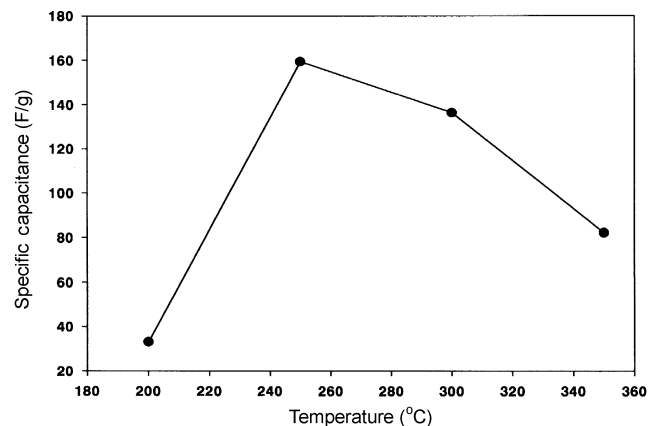


Fig. 2. Specific capacitances of NiO powders calcined at several temperatures.

미경 (SEM, XL30SFEG, Philips)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 출발물질인 nickel acetate를 24 hr 동안 증류수로 가수분해시킨 후 얻어진 침전물을 100°C 에서 건조시켜 제조된 분말의 SEM 사진으로 대략 50 nm 크기의 균일한 크기의 나노입자가 생성되었음을 알 수 있다. 이 나노입자의 화학조성은 뒤의 Fig. 8의 XRD 분석 결과로부터 비정질 상태인 Ni(OH)_2 임을 알 수 있다. 또한 위의 과정 중 건조시키기 전의 침전물을 증류수에 재 분산시켜 코팅용 용액을 제조하였으며, 이 용액을 Ni foam 위에 dip-coating시켜 상온에서 건조시킨 후 여러 온도에서 열처리하여 NiO 전극을 제조하였다.

Fig. 2는 여러 온도에서 열처리하여 제조된 NiO 전극을 7.5 M KOH 전해질을 사용하여 비측전 용량을 측정한 그림이다. 0-0.9 V 전압 범위의 충방전 테스트 결과에서 200°C 에서 제조된 전극은 30 F/g의 낮은 비측전 용량을 보였으나, 소성온도가 높아질수록 전극의 비측전 용량이 증가하여 250°C 에서 가장 높은 비측전 용량(160 F/g)을 보였고, 300°C 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향이 관측되었다. 이 현상을 설명하기 위해 코팅된 후 남은 수용액을 100°C 에서 건조시킨 후 분쇄하여 분말화시킨 후 여러 온도에서 열처리하여 분말의 특성을 분석하였다.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 NiO 분말의 비표면적 변화를 나타낸 그림으로, 비표면적 값은 100°C 와 200°C 에서 열처리 시 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 작은 값을 보이다가, 250°C 에서 열처리 시 갑자기 증가하여 $177\text{ m}^2/\text{g}$ 의 최대치를 보였다. 반면에 300°C 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 뒤의 Fig. 5, 7, 8, 9의 pore size distribution,

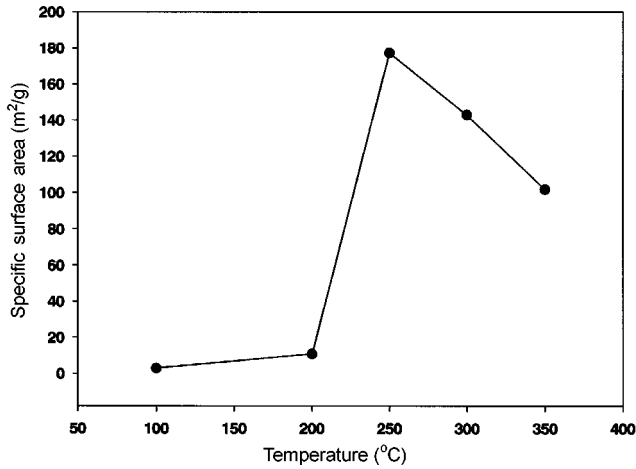


Fig. 3. Specific surface areas of NiO powders calcined at several temperatures.

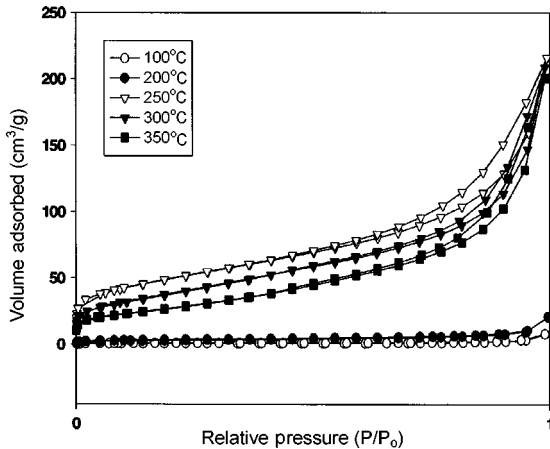


Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of NiO powders calcined at several temperatures.

SEM, XRD, FT-IR 결과에서 알 수 있듯이 100, 200 °C에서 열처리 시에는 분말들이 acetate기와 같은 불순물에 의해 기공이 막혀 낮은 비표면적을 보이나, 250 °C에서 불순물이 제거되면서 기공이 회복되어 큰 비표면적을 보이게 된다. 그러나 250 °C이상의 온도에서는 비정질 상태의 분말의 결정화가 일어나 온도증가에 따라 결정의 크기가 커지므로 다시 비표면적이 작아져 250 °C의 온도에서 가장 큰 비표면적을 보인다고 해석할 수 있다. 한편 캐패시터의 축전 용량은 활성 물질의 비표면적에 의존한다고 알려져 있으므로[7], Fig. 2에서 250 °C에서 열처리된 전극의 비축전 용량이 가장 큰 현상을 이 온도에서 열처리된 분말의 비표면적이 가장 큰 현상으로 설명할 수 있다.

Fig. 4는 여러 온도에서 열처리된 NiO 분말의 질소 흡착, 탈착 곡선을 나타낸다. 100 °C와 200 °C에서 열처리된 분말의 등온선은 흡착, 탈착 등온선이 일치되는 type I형의 거동을 보이고 있다[15]. 이러한 흡착 등온선은 Langmuir형이라 불리는 것으로 흡착이 단분자층으로 끝나는 흡착 계에서 나타난다. 반면에 250 °C, 300 °C, 350 °C에서 열처리된 분말의 등온선은 흡착, 탈착 등온선이 서로 일치하지 않는 type IV형의 거동을 보이고 있는데[15], 이러한 거동은 mesopore(기공 직경 20-500 Å)를 갖는 흡착 계에서 나타나므로 이 온도에서 열처리된 분말들은 mesopore를 보인다고 예측할 수 있다. 또한 이 그림에서 흡착량의 절대값은 비표면적을 나타내므로, 250 °C에서 열처리된 분말의 비표면적이 가장 큼을 알 수 있어, Fig. 3의 비표면적 결과와 잘 일치되고 있다.

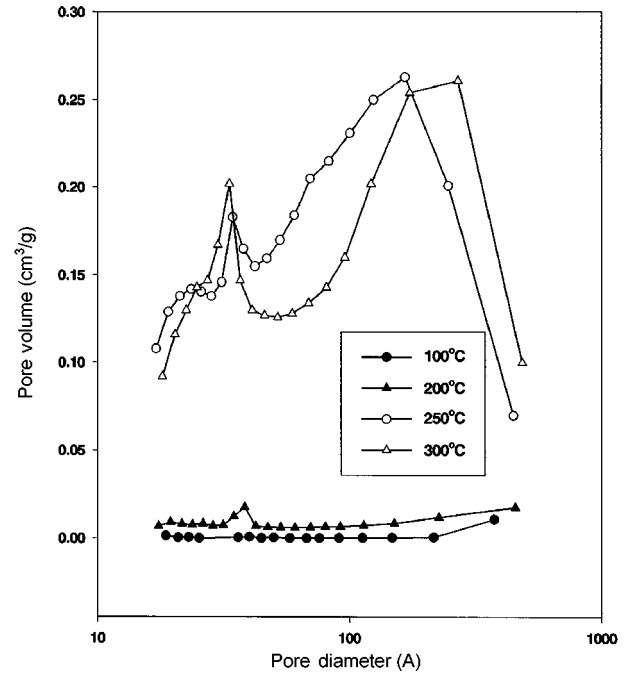


Fig. 5. Pore size distributions of NiO powders calcined at several temperatures.

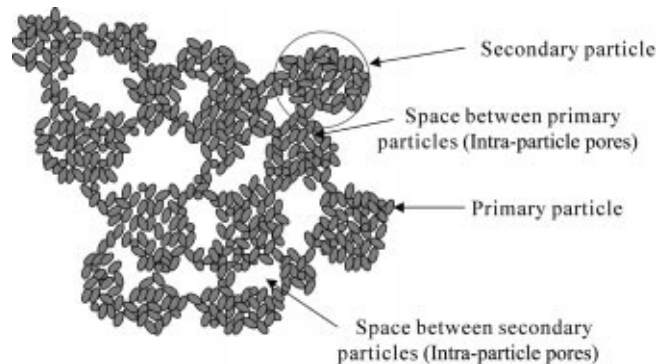


Fig. 6. Schematic representation for the microstructure of the NiO powders.

Fig. 5는 Fig. 4의 흡착, 탈착 곡선 중 탈착 곡선으로부터 얻어진 pore size distribution을 나타내는 그림이다. 100 °C와 200 °C에서 열처리된 분말들은 거의 기공분포를 나타내지 못하는 반면, 250 °C와 300 °C에서 열처리된 분말들은 mesopore를 나타내며, 30-50 Å 크기의 intra-particle pore와 100-500 Å 크기의 inter-particle pore로 구성된 bimodal pore size distribution을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 bimodal pore size distribution의 구조를 나타내는 도식도이다. 전극 활물질인 NiO는 아주 작은 primary particle을 기본 단위로 구성되어 있으며, 이 분말들 사이에 응집이 일어나 secondary particle이 형성된다. 이 그림에서의 intra-particle pore는 primary particle 사이의 기공을 나타내며, inter-particle pore는 secondary particle 사이의 기공으로부터 기인되었다[16].

Fig. 7은 여러 온도에서 열처리된 NiO 분말의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. 100 °C와 200 °C로 열처리된 분말들은 primary particle 사이의 기공을 합성 반응 후 세척에 의해 제거되지 못한 acetate기와 같은 불순물들이 심하게 막아 primary particle과 secondary particle이 명확하게 나타나지 못하는 미세구조를 보여주고 있다. 반면에 250 °C와 300 °C로 열처리된 분말들은 acetate 등의 불순물이 열처리에 의해 제거되어 40-70 nm 크기의 primary particle과 이것들의 응집에 의해 생긴

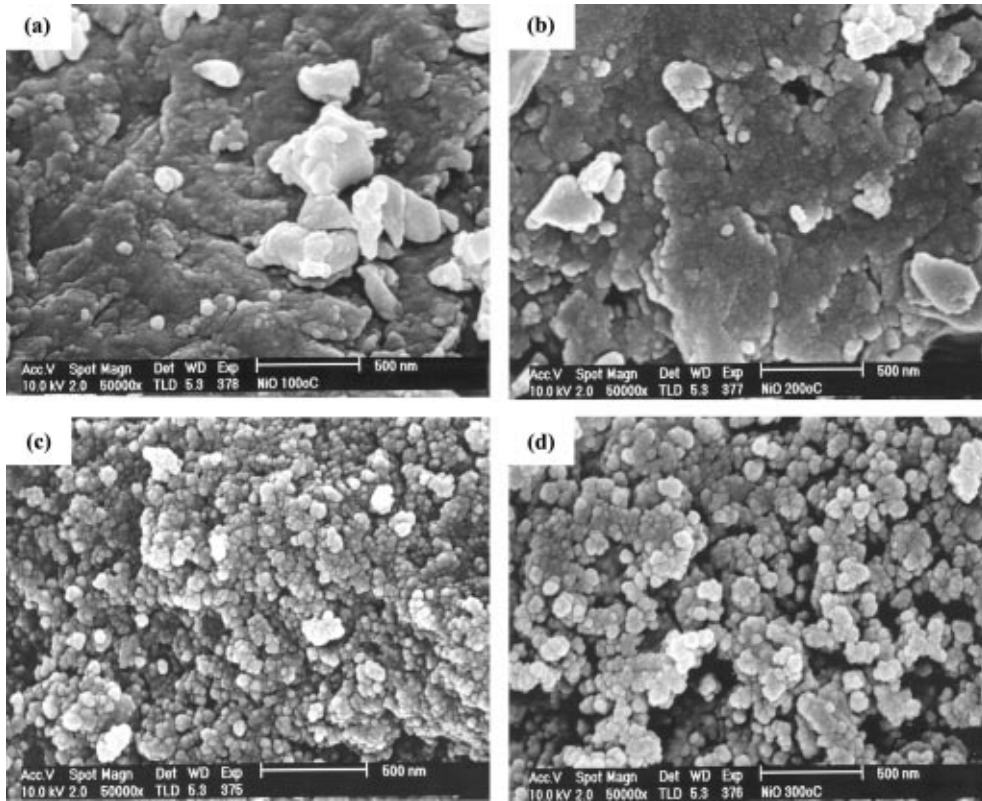


Fig. 7. SEM images of NiO powders calcined at (a) 100, (b) 200, (c) 250 and (d) 300 °C, respectively.

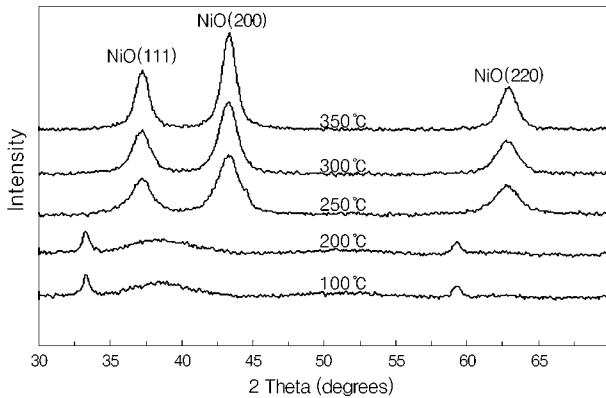


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of NiO powders calcined at several temperatures.

200-500 nm 크기의 secondary particle로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 250 °C로 열처리된 분말의 primary particle 크기는 대략 40 nm인 반면, 300 °C로 열처리된 분말의 primary particle 크기는 대략 70 nm임을 알 수 있는데, 이는 열처리온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 성장된 것으로 설명될 수 있다. 이러한 미세구조의 차이로부터 Fig. 3의 BET 결과에서 250 °C로 열처리된 분말의 비표면적이 가장 크며, Fig. 5의 pore size distribution에서 100 °C와 200 °C로 열처리된 분말들은 전혀 기공 크기분포를 보이지 못하는 반면, 250 °C와 300 °C로 열처리된 분말들은 기공이 발달된 현상을 설명할 수 있다.

Fig. 8은 여러 온도에서 열처리된 NiO 분말의 XRD 결과이다. 100 °C와 200 °C에서 열처리된 분말에서 발견되는 37°와 59°에서의 약한 피크는 Ni(OH)_2 를 나타내는 피크[8]로 이 분말들이 비정질임을 의미한다. 반면에 250 °C 이상의 온도에서 관찰되는 피크는 NiO 결정을 나타내며 250 °C의 온도에서 결정화가 시작되었음을 암시하고 있다[8].

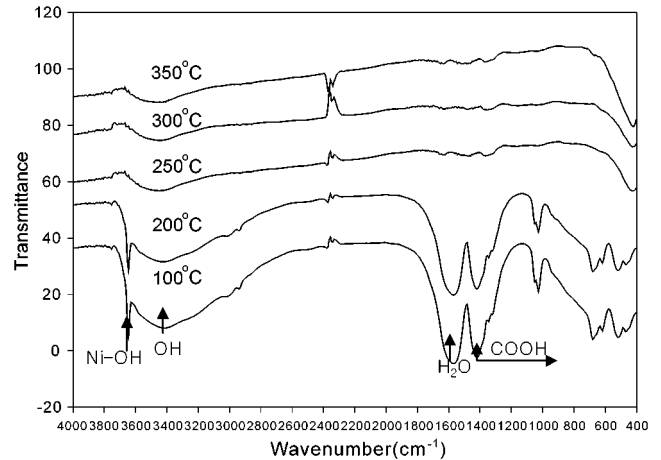


Fig. 9. FT-IR spectra of NiO powders calcined at several temperatures.

Fig. 9는 여러 온도에서 열처리된 NiO 분말에 대해 400-4,000 cm^{-1} 범위에서의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 100 °C와 200 °C의 분말에서 관찰되는 3,620 cm^{-1} 에서의 Ni-OH peak와 1,460 cm^{-1} 이하에서의 acetate peak가[8] 250 °C 이상의 온도에서 현저히 사라지는 것으로부터 250 °C에서 결정화가 일어났음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 8의 XRD 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Nickel acetate를 출발물질로 하여 증류수로 가수분해시켜, Ni(OH)_2 나노입자를 제조하였으며, 이 나노입자를 증류수에 분산시켜 코팅 용액을 제조한 후 Ni foam위에 dip-coating시키는 Sol-Gel 공정에 의해 전극을 제조하였다.

(1) 제조된 NiO 전극의 비축전 용량은 열처리 온도에 크게 의존하였으며, 250 °C에서 열처리 시 160 F/g의 가장 큰 비축전 용량을 보였다.

(2) 여러 온도에서 열처리된 NiO 분말의 비표면적은 100 °C, 200 °C에서 열처리 시 10 m²/g 이하의 낮은 비표면적을 보이나, 250 °C에서 급격히 상승하여 177 m²/g의 가장 높은 비표면적을 나타냈다.

(3) 제조된 활성물질의 기공 크기는 열처리온도에 따라 달라졌으며, 100 °C와 200 °C에서 열처리 시에는 거의 기공분포를 나타내지 못했으나, 250 °C 이상의 온도에서 열처리 시에는 30-50 Å의 평균기공을 갖는 intra-particle pore와 100-500 Å의 평균기공을 갖는 inter-particle pore로 구성된 bimodal의 기공 분포를 나타내었다.

(4) 열처리된 NiO 분말의 SEM 측정결과 100 °C와 200 °C 분말에서는 acetate기와 같은 불순물들이 기공을 막고 있어 분말의 형상을 확인할 수 없었으나, 250 °C 이상에서는 불순물들이 제거되어 40-70 nm의 평균 크기를 갖는 분말들을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습
니다(KRF-2001-041-E00357).

참고문헌

- Conway, B. E., "Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539-1598(1991).
- Raistrick, I. D., *Electrochemistry in Electronics*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ(1995).
- Lin, Chuan, Ritter, J. A. and Popov, B. N., "Characterization of Sol-Gel Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(12), 4097-4103(1998).
- Kim, H. J., *A Study on Electrochemical Behavior and Improvement of Pseudocapacitance according to Structure Change of Electrode for Ruthenium Oxide Type Pseudocapacitor*, Ph. D. Dissertation, Dankook Univ., Seoul, Korea(2000).
- Conway, B. E., *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors*, Chicago, USA, 15-49(1995).
- Idem., *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY(1999).
- Kim, D. H., Seo, W. S., Song, K. C., Shin, K. H. and Kim, J. H. "Synthesis of RuO_x Nanoparticles for Supercapacitor by Liquid Phase Synthesis Method," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(5), 607-612 (2002).
- Liu, K. C. and Anderson, M. A., "Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 124-130(1996).
- Idem., "Evaluation of Current Collectors in Nickel Oxide Based Electrochemical Capacitors," *Electrochemical Society Proceeding*, **29**, 78-85(1995).
- Idem., "The Effects of Electrolytes on Nickel Oxide-Based Electrochemical Capacitors," *Electrochemical Society Proceeding*, **25**, 97-108(1996).
- Dennis, A. C. and Richard, M. B., "Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammetry in 1 M KOH," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 723-728(1989).
- Pandya, K. I., O'Grady, W. E., Corrigan, D. A., McBreen, J. and Hoffman, R. W., "Extended X-ray Absorption Fine Structure Investigations of Nickel Hydroxides," *J. Phys. Chem.*, **94**, 21-26(1990).
- Zhaorong, C., Gongan, L., Yujuan, Z., Jianguo, C. and Yunchang, J., "Influence of Preparation Conditions of Spherical Nickel Hydroxide on Its Electrochemical Properties," *J. Power Sources*, **74**, 252-254(1998).
- Sharma, P. K., Fantini, M. C. A. and Gorenstein, A., "Synthesis, Characterization and Electrochromic Properties of NiO_xHy Thin Film Prepared by a Sol-Gel Method," *Solid State Ionics*, **113-115**, 457-463(1998).
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Appl. Chem.*, **57**(4), 603-619(1985).
- Song, K. C. and Pratsinis, S. E. "Control of Phase and Pore Structure of Titania Powders Using HCl and NH₄OH Catalysts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(1), 92-98(2001).