

## 수산화니켈 (II)의 전기화학적 제조에 관한 연구

이 준 환 · 김 광 범

연세대학교 금속공학과

### A Study on the Electrochemical Precipitation of Nickel Hydroxide

Joon H. Lee and Kwang B. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

An electrochemical microgravimetry and a surface pH measurement technique have been utilized to study the electrochemical precipitation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  films in  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions and to investigate the relationship between deposition rates of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and deposition conditions. Mass change measured with the quartz crystal microbalance (EQCM) was caused solely by the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  deposition. The mass of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  was observed to increase proportionally with the charge applied. The rate of deposition was found to decrease more than an order of magnitude as the  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  concentration increased from 0.1 to 2.0M. Steady state value of surface pH increased with current density in 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solution. However, it decreased with an increase in  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  concentration from 0.1 to 2.0M at constant current density of  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  during  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation. This study reports an experimental evidence for the first time that hydroxyl ion-consuming reactions near the electrode are responsible for the decreased deposition rate of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in the concentrated  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions.

*Keywords* : nickel hydroxide, electrochemical quartz crystal microbalance, electrochemical precipitation, surface pH, nickel nitrate solution.

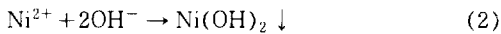
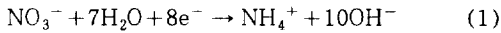
### 1. 서 론

Ni/Cd 이차전지, Ni/MH 이차전지의 정극 활물질인  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 전자 착색 재료(electrochromic materials)와 전해조의 전극으로도 사용되는 등 그 응용 범위가 확대되고 있어,<sup>1,2)</sup> 이의 제조와 물성에 대한 연구가 더욱 활발해지고 있다. 이차전지용 정극활물질 재료로서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 주로 화학적인 방법과 전기 화학적인 방법을 사용하

여 제조된다. 전기화학적으로 제조된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 화학적인 방법으로 제조된 경우와 비교시 물성면에서 산화/환원시 우수한 전기 화학적 활성을 나타내며 swelling이나 blistering이 적어 장수명, 고성능의 정극활물질로 적용될 수 있다.<sup>3,4)</sup> 또한 제조공정면에서 전기화학적인 방법은 화학적인 방법과 비교시 공정변수를 명확히 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Ni/MH 이차전지용 Ni 전극의 전기화학적인

제조방법에서는 다공성 Ni판을 Ni염 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NiClO}_4$  등)의 용액 중에서 음극 분극시켜 기판상에  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 석출시킨다. 석출용액으로는 Ni염중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 제조효율이 상대적으로 높아 주로 사용되며,<sup>5)</sup> 이 경우  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 다음의 반응식에 의해 석출되는 것으로 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup>



전기화학반응 (1)에 따라  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액중  $\text{NO}_3^-$ 이온의 환원과  $\text{OH}^-$ 이온의 생성에 의해 전극표면부근의 용액중에 국부적인 pH증가가 유발되며, 특정한 값 이상의 pH에 도달시에는 화학반응 (2)에 의해 용액중의  $\text{Ni}^{2+}$ 이온이 반응 (1)의 생성물인  $\text{OH}^-$ 이온과 결합하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출이 진행된다.<sup>7,8)</sup> 이때,  $\text{NO}_3^-$ 의 환원반응은 수소 발생반응 전위 이전에서 일어난다고 보고된바 있다.<sup>8)</sup>

공정면에서 전기화학적 방법의 장점과 이 방법에 의해 제조된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 우수성으로 인하여, 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 제조에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 현재까지 진행된 대다수의 연구에서는 다공성 Ni 기판을 대상으로 하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출을 전기화학적 방법에 의해 진행시키고, 석출 후 전극의 충방전 용량, 전극 무게등을 측정하는 ex-situ 방법에 의해  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출 현상, 석출 조건에 따른 석출량을 조사하였다. 그러나 ex-situ 방법의 한계성으로 인하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출에 미치는 석출변수의 영향이 체계적/정량적으로 파악되지 못하였기에, 석출 조건과 석출속도사이의 상관 관계에 일관성이 결여되어 있을 뿐 아니라 연구자들 사이에서도 서로 상이한 연구 결과를 보고하고 있다.

최근 Streinz 등은 미량의 전극질량변화를 in-

situ 상태에서 측정할 수 있는 EQCM을 사용하여 50v/o의 Et-OH가 첨가된  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도를 변화시키며 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출효율을 연구하였다.<sup>10)</sup> 상기연구에 의하면  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출효율은 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도에 크게 의존하나, 전류의 크기에는 무관하다고 보고하였다. 특히  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출효율은 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할수록 크게 감소하며, 그 원인으로는 고농도의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액중  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출대신  $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온의 형성을 지목하였다.

전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출에는 Ni원(source)으로  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ 가 주로 사용되며, 용매로는 Et-OH와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물 및 순수  $\text{H}_2\text{O}$ 가 주류를 이루고 있다. 본 연구에서는 순수  $\text{H}_2\text{O}$ 를 기준으로 한  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액을 대상으로 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출을 진행시키며,  $10^{-9}\text{g}$  수준의 전극질량변화를 in-situ에서 측정할 수 있는 EQCM을 제작·사용하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량(속도)을 석출조건에 대해 정량화하였다. 또한 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 변화에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출효율의 변화를 체계적으로 측정·분석하기 위해 전극표면 pH변화를 in-situ에서 측정할 수 있는 표면 pH 측정법을 제작·이용하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출기구를 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 in-situ상태에서 전극의 질량변화를 측정하기 위해 수정진동자(overtone-polished, 10MHz, International Crystal Manufacturer, USA), 수정발전회로,<sup>9)</sup> Frequency Counter (PM 6680B 225MHz, Philips, Sweden), 그리고 Precision Power Supply(6114A, Hewlett Packard, USA)로 구성된 EQCM을 제작하였다. 전기화학실험을 위하여 EQCM의 Au 전극중 용

액과 접촉한 전극을 작업전극으로, SCE와 Pt 판재를 각각 참고전극과 대전극으로 하는 3-전극계를 구성하였으며, potentiostat으로는 Electrochemical Interface (SI-1287, Solartron, U.K.)를 사용하였다. 또한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출을 위한 Au 거즈(500 mesh, Buckbee, USA), 평판 pH 전극(flat-bottom pH electrode, Model 8135001, Orion, USA), pH meter(Model 720A, Orion, USA) 그리고 마이크로미터(0.01mm resolution, Mitutoyo, Japan)로 구성된 표면 pH 측정 시스템을 제작하여 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출시 전극표면의 pH변화를 in-situ로 측정하였다. 석출된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에 대하여는 1M KOH용액중  $100\sim 600\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 의 전위영역에서  $10\text{mV/s}$  조건으로 순환 전류법(CV)을 행하였다.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출용액은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (EP grade, Junsei Chemical, Japan)과 증류수(비저항)  $12\text{M}\Omega\text{cm}$ 을 사용하여 제조하였으며, 이의 전기화학적 방법에 의한 석출은  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.1\sim 2\text{M}$ 의 용액중에  $0.1\sim 2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하여 진행하며  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량과 전극 표면 pH변화를 in-situ 상태에서 측정하였다. 또한 Visual BASIC으로 작성된 프로그램, GPIB (IEEE488, Keithley, USA)와 PC를 사용하여 Electrochemical Interface, EQCM 그리고 표면 pH 측정 시스템을 제어하며 데이터 수집과 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 분석

#### 3.1 석출속도에 미치는 전류밀도와 용액농도의 영향

Fig. 1은  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액에서 전류밀도를  $0.1\sim 2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 변화시키며 시간에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량을 나타낸 그림이다. 석출된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 질량은 시간에 따라 직선적으로 증가하며, 이는 각각의 전류밀도에 대하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도가 일정함을 나타낸다. 또한

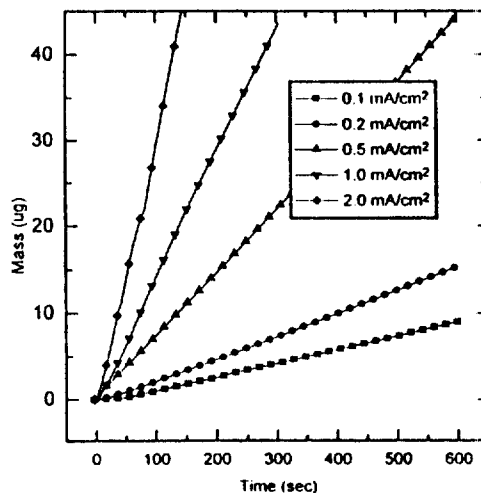


Fig. 1. A plot of mass vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation in  $0.1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  solution at applied current densities of  $0.1, 0.2, 0.5, 1.0$  and  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ .

전류밀도가 증가함에 따라  $\text{OH}^-$ 이온의 생성량이 반응 (1)에 의해 증가하므로,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 생성량도 전류밀도와 함께 증가함을 알 수 있다. 즉 각각의 전류밀도에서 석출되는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 양은 인가 전류에 의해 생성된  $\text{OH}^-$ 이온의 양에 비례하고 있다.

Fig. 2는  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정 전류 인가 시  $0.1\sim 2\text{M}$ 로  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 농도를 변화시키며 석출시간에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량 변화를 나타낸 것이다. 각각의 농도에서 질량이 시간에 대해 직선적으로 증가하고 있으나, 일정 전하량에 대해  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할수록  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량, 즉 석출속도가 감소함을 알 수 있다. Fig. 3은 각각의 전류밀도와  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도에 대한 석출 시간에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 석출량 변화에 직선회귀법을 적용하여( $R$ ) $0.9999$  계산한 석출속도를 전류밀도에 대해 표시한 그림이다. 각 농도에서 석출속도가 전류밀도에 따라 1차함수적으로 증가하고 있으나, 주어진 전류밀도에서 석출속도는 용액농도가 증가할수록 감소하고 있다. 반응 (1)에 의하면 일정전류에 의해 생성되는  $\text{OH}^-$ 이온의 양은 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

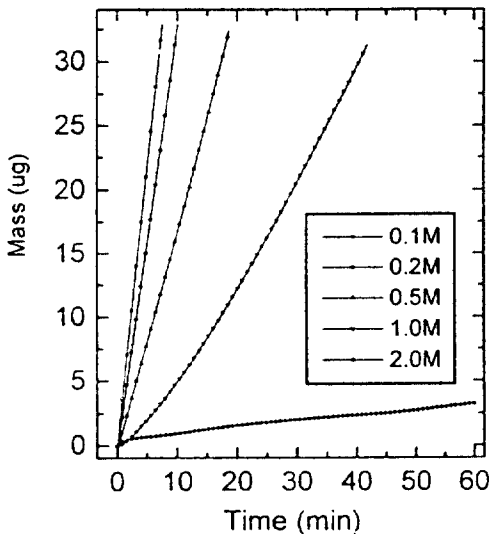


Fig. 2. A plot of mass vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation at  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  in 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions.

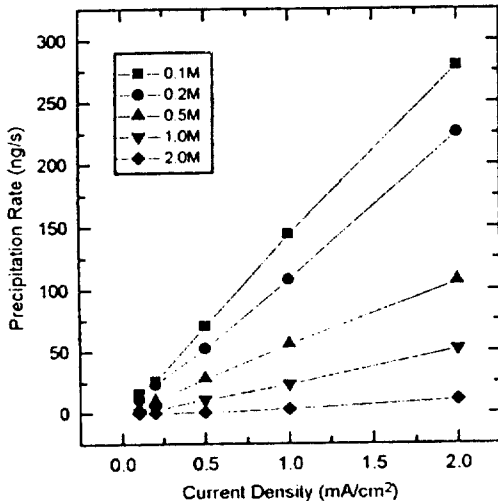


Fig. 3. A plot of precipitation rate of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  vs. applied current density in 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions.

의 농도와는 무관하게 일정한 값으로 고정된다. 그러므로 고농도  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서는 정전류 인가시 반응 (1)의 전기화학반응에 의해 생성된  $\text{OH}^-$  이온중 일부가 반응 (2)의  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출

반응에 참여하지 못한다고 생각할 수 있다. 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도증가에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출속도 감소는  $0.1\sim 2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 모든 전류밀도범위에서 동일하게 관찰되고 있다.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도변화에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도의 변화, 즉 전류 인가시 반응 (1)에 따라 생성된  $\text{OH}^-$  이온중 반응 (2)의  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출반응에 사용되는  $\text{OH}^-$  이온의 비율인 사용 효율의 변화에 대한 체계적인 조사는 고용량 Ni전극 제조의 실제조업시 중요한 의미를 가지므로, 전기화학적인 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  제조조건 최적화를 위해서는 전류밀도, 용액농도와 석출속도, 석출효율과의 정량적인 상관관계가 반드시 확립되어야 한다. Faraday의 법칙을 적용하여, 반응 (1)과 반응 (2)로 부터 계산된 인가 전류밀도의 크기와  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도의 관계는 다음의 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서  $\epsilon_0$ ,  $M_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\alpha}$ ,  $i$ ,  $A$ , 그리고  $F$ 는 각각 석출효율[%],  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 분자량 [g/mol], 전류밀도[mA/cm<sup>2</sup>], 면적[cm<sup>2</sup>], 그리고 Faraday상수[C/mol]이다. 전기화학적 방법에 의해 석출된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 석출시  $\text{NO}_3^-$  이온과 물 등이 포함된 화합물인  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  상으로 보고되고 있으며, 본 연구실에서는 TG/DTA 분석을 통하여 이의 분자량을 117.9 g/mol으로 측정하였다.<sup>14)</sup> Fig. 4는 전류밀도와 용액조성에 따른 석출효율의 변화를 정량적으로 표시하기 위하여 0.5~2mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도범위에서 각각의 석출효율( $\epsilon_0$ )을  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도의 역수( $1/C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$ )에 대하여 나타내고 있다. 석출효율은 전류밀도에 대하여 큰 영향을 받지 않으나, 농도의 변화에 대해서는 예민하게 변화함을 알 수 있다. 그러나, 0.5M 이상의 고농도 용액에서는 저농도 용액의 석출효율 85%와 비교하여 석출효율이 40% 이하의 비교적

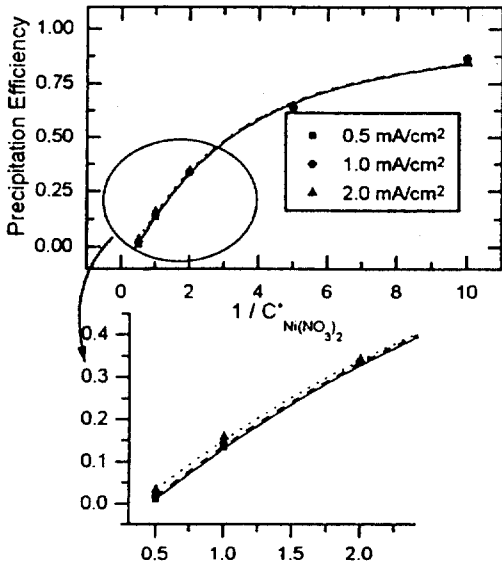


Fig. 4. Plots of precipitation efficiency of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  vs. inverse  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  concentration in whole concentration range (above) and high concentration range (below).

낮은 값을 가지므로 인가 전류의 변화에 대해 석출효율 변화가 저농도용액의 경우와 비교시 상대적으로 크게 나타난다.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출효율은 Fig. 4에서와 같이 고농도, 저농도의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 따라 서로 상이하게 나타나고 있으며,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액의 농도가 낮아 질수록 석출효율은 1에 접근하므로 이러한 관계는 식 (4)와 같은 형태로 표시할 수 있다.

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

### 3.2 석출속도에 미치는 용액 pH의 영향

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 농도를 0.1M에서 2.0M로 증가시 용액의 pH는 4.2에서 2.0까지 감소한다. Fig. 5는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 pH가  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.1M 용액에  $\text{HNO}_3$ 를 미량 첨가하여 용액 pH를 4.2

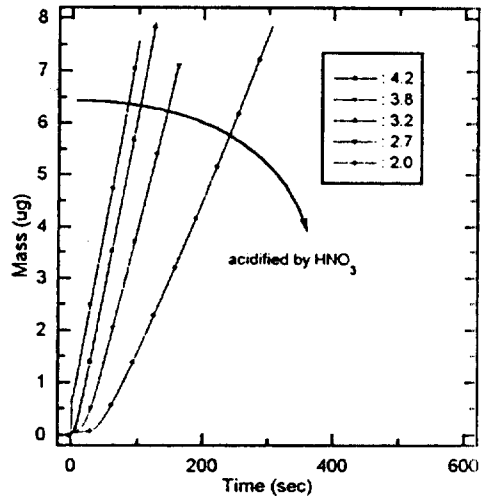


Fig. 5. A plot of mass vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation in 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions acidified by  $\text{HNO}_3$ .

에서 2.0까지 산성화시킨 후  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하며 측정된 시간에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량 변화를 나타낸 것이다. 용액의 pH가 2.0으로 조정된 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도는 용액 pH가 4.2인 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액의 경우와 비교시 약 40%정도 감소하나, 동일한 용액 pH 2.0의 값을 갖는 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액과 비교시에는 약 200배 이상의 큰 석출속도를 나타내고 있다. Fig. 6은 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에  $\text{NaOH}$ 를 첨가하여 용액 pH를 2.0에서 4.2까지 증가시킨 경우,  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하며 측정된 석출속도의 변화를 나타낸 그림이다. 용액 pH가 4.2인 경우 용액 pH가 2인 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액의 경우와 비교시 석출속도는 약 15%정도 증가하나, 동일한 용액 pH 4.2의 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액과 비교시에는 약 30배 이상 작은 석출속도를 나타낸다. 그러므로 용액중  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도 증가에 따른 석출속도의 급격한 감소는 용액 pH값의 변화가 아닌 다른 원인에 의해 유발된다고 볼 수 있다.

Steinz등은 50v/o 에탄올이 첨가된  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액중에서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도

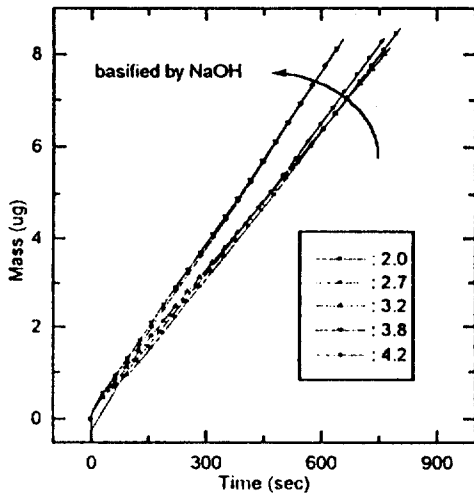
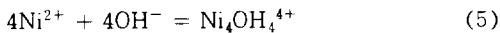


Fig. 6. A plot of mass vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation in 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions basified by NaOH.

가 증가함에 따라 본 연구 결과와 유사한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도 감소를 보고한 바 있다. 그리고 열역학적인 자료를 근거로 다음과 같은  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 가수분해(hydrolysis) 반응 (5)에 의해 전극표면에서 생성된  $\text{OH}^-$ 이온이 소모됨으로 고농도  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액에서는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도, 석출효율이 저하된다고 유추하였다.<sup>10,11)</sup>



### 3.3 표면 pH에 미치는 용액 농도의 영향

Fig. 1과 2에서 관찰된 바와 같이  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량은 전극표면에 형성되어,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출에 참여하는  $\text{OH}^-$  이온의 양에 의해 식 (2)에서와 같이 결정되므로 본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도에 따른 전극표면의 pH변화를 in-situ로 측정하였다. 본 연구에서 이를 위하여 제작한 표면 pH측정 장치에서는 선의 직경이  $11.4\mu\text{m}$ , 선간 간격이  $39.4\mu\text{m}$ , 유효면적(실제면적/공칭면적)이 63%인 Au 거즈를 작업전극으로 하였으

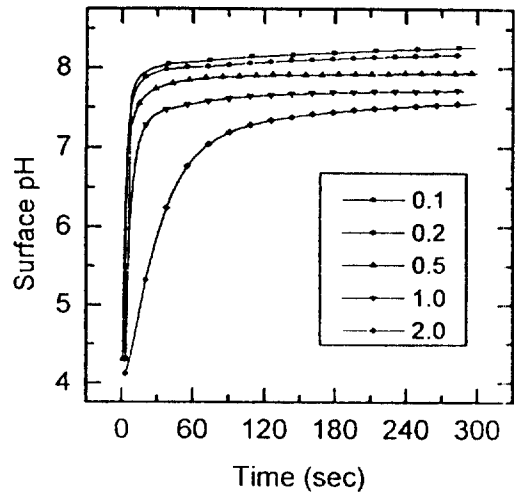


Fig. 7. A plot of surface pH vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation in 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions at current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0mA/cm<sup>2</sup>.

며, 이때 선의 간격은 일반적인 전기화학실험에서의 확산층거리( $80\sim 300\mu\text{m}$ )보다 작으므로 평판 pH전극을 사용하여 전극 표면의 pH를 측정할 수 있다고 보고된 바 있다.<sup>12,13)</sup>

Fig. 7은 25℃, 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 전류밀도를 0.1~2.0mA/cm<sup>2</sup>로 변화시키며 측정된 전극표면 pH를 시간에 대해 나타낸 그림이다. pH전극을 이용한 pH 측정시에는 측정대상인 용액의 수소 이온 활동도와 전극내부 용액의 수소 이온 활동도의 값이 평형 상태에 도달하는데 시간이 소요되므로 pH의 급격한 변화를 실시간으로 측정하기는 불가능하다. 그러나 정상상태에 가까와 질수록 전극 표면에서의 수소 이온 농도는 거의 일정한 상태에 도달하므로 Fig. 7과 같이 용액 농도 변화에 따른 전극 표면 pH값의 변화를 측정할 수 있다. 전류인가 초기에는 반응 (1)에 의한  $\text{OH}^-$ 이온의 생성에 의하여 전극 표면 pH의 급속한 증가가 관찰되며 일정시간이 경과후에는 정상상태의 pH의 값이 관찰된다. 전류밀도가 0.1mA/cm<sup>2</sup>에서 2.0mA/cm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 정상상태의 전극표면pH값은 7.5에서 8.3으로 증가하고 있다. Fig. 8은 0.5mA/cm<sup>2</sup>의

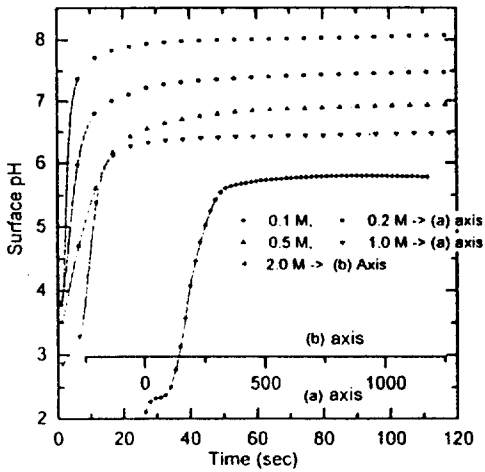


Fig. 8. A plot of surface pH vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation at  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  in 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions.

정전류 인가시  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액의 농도변화에 따른 전극 표면 pH변화를 시간에 따라 나타낸 것이다.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 0.1M에서 2.0M로 증가함에 따라 정상상태 전극 표면 pH값은 8에서 5.7로 급격히 감소하고 있다. 단위 시간당 생성되는  $\text{OH}^-$ 이온의 양은 반응 (1)에 의하면 정전류 인가시 일정하며,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도가 0.1M에서 2.0M로 증가함에 따라 석출되는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 양( $\text{OH}^-$ 이온의 소모량)은 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 급격히 감소하고 전극표면 pH값도 Fig. 8에서와 같이  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가함에 따라 감소하고 있다. 전극표면에서의  $\text{OH}^-$ 이온 농도 감소는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출에 의한  $\text{OH}^-$ 이온의 소모반응,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출반응이외의  $\text{OH}^-$ 이온 소모반응, 그리고 전극표면과 용액 사이의 pH 구배로 인한  $\text{OH}^-$ 이온의 확산에 의해 나타날 수 있다. Fig. 2에 근거하여 유추하면  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 증가에 따라 급격히 감소하고 있으므로, 결국 전극 표면부근  $\text{OH}^-$ 이온의 농도 감소는  $\text{OH}^-$ 이온의 확산 플럭스 증가에 기인한다고 생각할 수 있다. Fig. 8의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도증가에 따른 전극 표면 pH감소는

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출반응이외의  $\text{OH}^-$ 이온 소모반응, 혹은  $\text{OH}^-$ 이온의 확산에 기인한다고 볼 수 있다.

### 3.4 표면 pH에 미치는 용액 pH의 영향

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 용액 pH는 농도가 0.1M에서 2.0M으로 증가시 4.2에서 2.0으로 감소한다. 따라서 동일한 전류의 인가시  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할수록 전극 표면과 용액사이에서의 pH구배는 증가하게 된다. 그러나 Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 실제  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 용액pH를 변화시킨 경우  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출량의 변화정도는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도변화시 나타나는 석출량의 변화보다 크게 작으므로, 전극표면과 용액사이의 pH구배에 의한  $\text{OH}^-$ 이온의 확산은 Fig. 8의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 증가시 관찰되는 전극 표면 pH의 감소에 거의 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

본 연구에서 0.1M과 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 대해 각각 용액 pH를  $\text{HNO}_3$ 수용액과  $\text{NaOH}$ 수용액을 사용하여 2.0에서 4.2사이로 변화시키며,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 전극 표면 pH값의 변화를 측정하였다. Fig. 9는  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도, 0.1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 경우, 용액 pH값이 4.2에서 2.7로 제어됨에 따른 전극 표면 pH값의 변화를 나타낸 것이다. 같은 범위의 용액 pH를 갖는 (1-2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 경우인 Fig. 8의 결과와 비교시 전극 표면 pH 8.0부근의 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 10은  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도, 2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 경우 용액 pH가 2.0에서 4.2로 제어됨에 따른 전극 표면 pH값의 변화를 나타낸 것으로 같은 범위의 용액 pH를 갖는 0.1M-2.0M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 경우인 Fig. 8과 비교시 전극 표면 pH를 6.8부근에서 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 이로 부터 전기화학적 방법의 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 전극 표면과 용액사이의 pH구배와 이에 의한  $\text{OH}^-$ 이온의 확산은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 농도 변화에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출 속도 변화를 설명하기에는 그 영향이

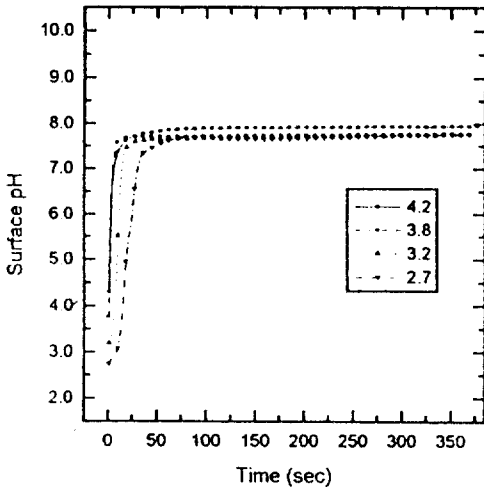


Fig. 9. A plot of surface pH vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation at  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  in  $0.1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions acidified by  $\text{HNO}_3$ .

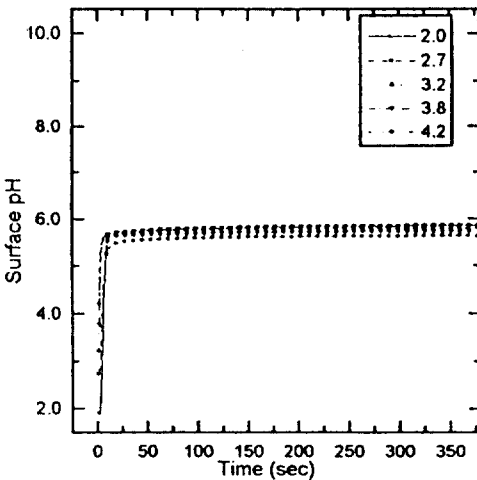


Fig. 10. A plot of surface pH vs. time for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation at  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$  in  $2.0\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  solutions basified by  $\text{NaOH}$ .

미미함을 알 수 있다.

그러므로 Fig. 2에서 관찰되는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  농도의 증가에 따른  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출효율의 감소, 혹은 전기화학반응에 의해 생성된  $\text{OH}^-$  이온중  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출에 사용되는 사용정도인 사용효율

(utilization)의 감소는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도, 즉  $\text{Ni}^{2+}$  이온농도가 증가함에 따라  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출반응외의 다른  $\text{OH}^-$  이온 소모반응이 조장됨에 기인한다고 생각할 수 있다. 현재까지의 연구로서는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출반응외에 고농도  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 진행되는  $\text{OH}^-$  이온의 소모 반응에 대해서 구체적으로 언급할 수 없으며, 현재 레이저빔편향 기술(laser beam deflection technique)을 이용하여  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출과 동시에 전극 부근 화학종의 농도변화를 조사하며,  $\text{OH}^-$  이온의 소모반응에 대한 연구가 진행중이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 전기화학적 방법에 의한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 제조 과정을 EQCM과 전극 표면 pH측정 장치를 사용하여  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{--}2.0\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  수용액에 대해  $0.1\text{--}2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하여 체계적으로 측정, 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 일정 농도의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 정전류 인가시 석출되는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 양은 전류인가 시간에 대하여 1차 함수적으로 증가하였다.

2) 일정 농도의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 정전류 인가시 측정된  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출속도는 전류밀도에 1차함수적으로 비례하였으나,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가할수록 주어진 전류밀도에서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출 속도는 감소하였다.

3)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출 효율은 인가 전류의 크기보다도  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도에 크게 의존하였으며, 각각의 의존도는 다음의 식으로 표시할 수 있다.

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

4) 일정농도의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 용액중에서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 석출시 전극 표면 pH값은 인가전류의 크기가 증가할수록 증가하였다. 그러나 정전류 인가시 전극 표면 pH값은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 용액 농



도가 증가할수록 감소하였다.

5) 일정농도  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액의 용액 pH를  $\text{HNO}_3$  수용액과  $\text{NaOH}$  수용액을 첨가, 제어한 후 정전류를 인가하며 측정된 전극 표면 pH값은 용액 pH 변화와 무관하게 일정한 값을 나타내었다.

6) 본 연구에서는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 증가에 따라 나타나는  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출속도 감소가  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  석출반응과는 상이하며,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도증가에 따라 조장되는  $\text{OH}^-$  이온소모반응에 의해 유발된다는 실험적 근거를 최초로 제시하였다.

## 후 기

본 연구(과제번호 u96-138)는 정보통신부에서 지원하는 1996년 대학 기초연구지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. D. A. Corrigan and R. M. Bendert, J. Electrochem. Soc., 136, 723 (1989).
2. K. I. Pandya, W. E. O'Grady, D. A. Corrigan, J. McBreen, and R. W. Hoffman, J. Phys. Chem., 94, 21 (1990).
3. F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, J. Electrochem. Soc., 139, 671 (1992).
4. C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, J. Power Sources, 35, 279 (1991).
5. J. Desilvestro, Dennis A. Corrigan, and M. J. Weaver, J. Electrochem. Soc., 135, 885 (1988).
6. D. F. Pickett and J. T. Maloy, J. Electrochem. Soc., 125, 1026 (1978).
7. K. Ho, J. Electrochem. Soc., 134, 52C (1987).
8. E. J. McHenry, J. Electrochem. Soc., 5, 275 (1967).
9. S. Bruckenstein and M. Shay, Electrochim. Acta, 30, 1295 (1985).
10. C. C. Streinz, A. P. Hartman, S. Motupally, and J. W. Weidner, J. Electrochem. Soc., 142, 1084 (1995).
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, 189-207 (1983).
13. J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, and E. Peters, J. Appl. Electrochem., 25, 642-650 (1995).
14. M. S. Kim and K. B. Kim, J. Korean Inst. of Mat. & Mater., 33, 1668 (1995).