

Synthesis and characterization of three-dimensional monodispersed NiO/NiCo₂O₄ via Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBA nanocubes

Sung Hoon Kwag*, Young Hun Lee*, Min Seob Kim*, Chul Woo Lee*, Bong Kyun Kang* and Dae Ho Yoon^{*,**,*†}

*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

**SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received April 24, 2017)

(Revised May 18, 2017)

(Accepted June 8, 2017)

Abstract NiO/NiCo₂O₄ nanocubes were successfully synthesized via the calcination process of Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs. The prepared monodispersed Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs were aggregated by 'self-assembly' of the nuclei generated during the synthesis reaction. The self-assembly rate of the particles is affected by the temperature and the amount of surfactant SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate). FESEM analysis shows that monodispersed 200 nm PBA nanocubes are obtained at 0.25 g SDBS and 60°C temperature. Thermal behavior was confirmed by thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) to determine optimal calcination conditions. Then, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) analyzes were performed to investigate the morphology and crystallinity of the particles precursors and NiO/NiCo₂O₄ nanocubes.

Key words Metal-organic frameworks, Prussian blue analogues, Nanocube, NiCo₂O₄

Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBA 나노큐브를 통한 단분산된 3차원 구조의 NiO/NiCo₂O₄ 제조 및 특성 평가

곽성훈*, 이영훈*, 김민섭*, 이철우*, 강봉균*, 윤대호^{*,**,*†}

*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

**성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

(2017년 4월 24일 접수)

(2017년 5월 18일 심사완료)

(2017년 6월 8일 게재확정)

요약 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs의 하소과정을 통해 단분산된 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브를 성공적으로 합성했다. 단분산된 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs 나노큐브는 수열합성 반응 시 생성된 핵들의 '자기조립'에 의해 형성된다. 이때 입자의 자기조립 속도는 온도와 계면활성제인 SDBS(Sodiumdodecylbenzenesulfonate)의 양에 의해 영향을 받으며, FESEM 분석을 통하여 SDBS: 0.25 g, 온도: 60°C에서 단분산된 200 nm의 PBA 나노큐브들을 얻을 수 있었다. 최적의 하소 조건을 결정하기 위해 Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis(TG-DTA)를 통해 열적 거동을 확인하였다. 그리고 PBA 전구체 및 NiO/NiCo₂O₄ 입자의 형상과 결정성을 확인하기 위해 Field emission scanning electron microscopy(FESEM)과 X-ray diffraction (XRD) 분석을 진행하였다.

1. 서론

물질의 물리적 및 화학적 특성을 임의로 제어하고 조절하는 것은 재료과학에서 큰 도전과제 중 하나이다. 이

난제를 해결하기 위해 많은 연구자들이 나노물질에서 해답을 찾고 있다. 왜냐하면 나노물질은 입자의 크기와 구조의 제어를 통해 물질의 물리적 및 화학적 특성에 상당히 큰 변화를 줄 수 있기 때문이다[1]. 현재까지 용매열 합성법(solvothermal)[2], 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[3], 졸겔법(sol-gel)[4] 등의 방법을 통해 다양한 형태의 다차원적 구조를 가진 금속산화물이 연구되어

[†]Corresponding author

E-mail: dhyoon@skku.edu

왔다.

다양한 금속산화물들 사이에 NiCo₂O₄는 스피넬 구조로 팔면체 자리에 Nickel 이온이, 사면체 자리에 Cobalt 이온이 점유하고 있는 이원계 금속산화물이다[5]. 이원계 금속산화물은 두 금속원자 사이의 시너지 효과에 의해 반응 종의 수가 증가하며, 전기전도도와 안정성이 향상된다[6]. 이러한 특성에 의해 NiCo₂O₄는 nickel oxide, cobalt oxide와 비교하여 2배이상의 높은 전기전도도를 가지며, 우수한 안정성을 보인다[7]. 이로 인해 NiCo₂O₄는 리튬이온배터리[8], 슈퍼커패시터[9] 그리고 전기촉매[10] 등의 다양한 분야에 적용되고 있다. 지금까지 NiCo₂O₄의 구조 및 크기를 제어하기 위해 많은 선행연구들이 진행되어 왔다. N. Padmanathan과 연구진들은 용매열합성법을 통해 다공성구조의 NiCo₂O₄ 나노구조체를 합성하였으며[11], Te-Yu Wei와 연구진들은 졸겔법을 통해 NiCo₂O₄ 에어로겔을 합성했다[12]. 하지만 이 방법들을 통한 선행 연구 모두 입자의 크기와 구조를 모두 제어하기가 힘들 뿐만 아니라 단분산된 입자를 형성하는데 어려움을 겪고 있다.

Metal-organic frameworks(MOFs)의 하나인 Prussian blue analogues(PBAs)는 M^{II}₃[M^{III}(CN)₆]₂ 물질로 다양한 조성, 구조를 가질 뿐만 아니라 균일한 크기를 지닌 입자를 쉽게 만들 수 있다. 또한 우수한 열적 특성과 독특한 반응성으로 인해 다공성 및 중공구조와 같은 3차원의 나노구조체를 합성하는데 사용되는 모체물질로 광범위하게 연구되고 있다[13].

본 연구에서 우리는 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs의 하소를 통해 단분산된 3차원구조의 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브를 합성했다. 먼저 간단한 수열방법을 통해 NiCo₂O₄ 나노큐브의 모체인 약 200 nm 크기의 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs를 합성했다. 이 때 온도와 계면활성제인 SDBS(Sodiumdodecylbenzenesulfonate)의 양을 변수로 하여 나노큐브의 형상과 크기를 조절했다. 이렇게 합성된 모체의 하소 과정을 통해 단분산 및 높은 결정성을 갖는 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브를 합성하는데 성공했다.

2. 실험 방법

Nickel(II) acetate tetrahydrate(97%, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, DAEJUNG, Korea) 0.1374 mmol, Sodiumdodecylbenzenesulfonate(SDBS)(technical grade(Aldrich), C₁₈H₂₉NaO₃S, Sigma-Aldrich, USA) 0.25 g을 증류수 25 ml에 첨가해 용액 A를 만든다. Potassium hexacyanocobaltate(III)(ACS reagent, ≥ 99.0%, K₃[Co(CN)₆], Sigma-Aldrich, USA) 0.1502 mmol를 증류수 25 ml에 첨가해 용액 B를 만든다. 예열을 위해 용액 A와 B를 60°C 오일배스에서 1시

간 동안 교반한다. 그 후 예열된 용액 B를 용액 A에 합친 후 60°C 오일배스에서 3시간 동안 교반한다. 그리고 반응된 반응물을 에탄올로 여러 번 세척한 후 60°C 오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 그 후 건조를 마친 분말의 분산도를 높이기 위해 증류수 5 ml를 넣고 급속냉동고를 통해 냉동 시킨 후 -110°C 동결건조기에서 24시간 동안 동결건조하여 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브의 모체인 단분산된 분말 상태의 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs를 얻는다. 이렇게 얻어진 분말형태의 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs를 전기로(Box furnace)를 통해 분당 5°C의 승온속도로 600°C에서 1시간 동안 유지하여 단분산된 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브를 합성한다.

3. 결과 및 고찰

PBA 큐브는 반응 초기에 축방향을 따라 성장하게 되며, 반응이 완료 될 때까지 측면 방향으로 결정이 성장하여 큐브모양을 이루게 된다. PBA가 큐브형태를 이루기 위해서는 계면활성제가 큰 역할을 한다. 이는 계면활성제가 PBA의 성장속도를 제어하여 큐브의 형태가 이루어질 수 있는 시간을 충분히 제공하기 때문이다[14].

Fig. 1(a-c)은 60°C 온도에서 계면활성제인 SDBS의 양(0.125, 0.25, 0.5 g)을 달리하여 합성된 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브의 모체인 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs의 FESEM 결과이다. SDBS는 음이온 계면활성제로써 증류수에 용해되었을 때 Ni³⁺와 결합하여 Co(CN)₆⁴⁻ 이온과의 반응을 방해해 핵 생성 및 성장속도를 늦추는 역할을 한다[15]. Fig. 1(a)는 SDBS의 양을 0.125 g으로 하여 실험을 진행하였을 때의 결과로, SDBS의 양이 적기 때문에 핵 생성 및 성장속도를 충분히 억제하지 못하여 나노큐브의 크기가 작고 분산도가 다소 떨어졌다. SDBS의 양이 0.250 g인 Fig. 1(b)에서는 단분산된 또렷한 형태의 나노큐브가 합성된 것을 볼 수 있었다. Fig. 1(c)는 0.5 g의 SDBS를 첨가한 결과로 많은 양의 SDBS가 과도하게 핵 생성 및 성장속도를 낮추어 크고 모서리가 더 각진 입방체 형태의 나노큐브가 만들어졌다. 이 결과를 통해 우리는 적당한 크기로 단분산된 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs를 만들기 위해 0.25 g의 SDBS가 필요하다는 것을 확인하였다. 하지만 SDBS 뿐만 아니라 온도 또한 나노큐브의 크기와 형태에 영향을 주기 때문에 온도를 변화하여 추가적인 실험을 진행하였다.

Fig. 1(d, e)는 SDBS의 양을 최적조건인 0.25 g으로 고정시킨 후 온도를 변수로 하여 합성한 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs의 FESEM 결과이다. Fig. 1(d)는 50°C의 온도에서 합성된 나노큐브로 입자들이 큐브 형태를 이루지 못하고 서로 응집되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 낮은

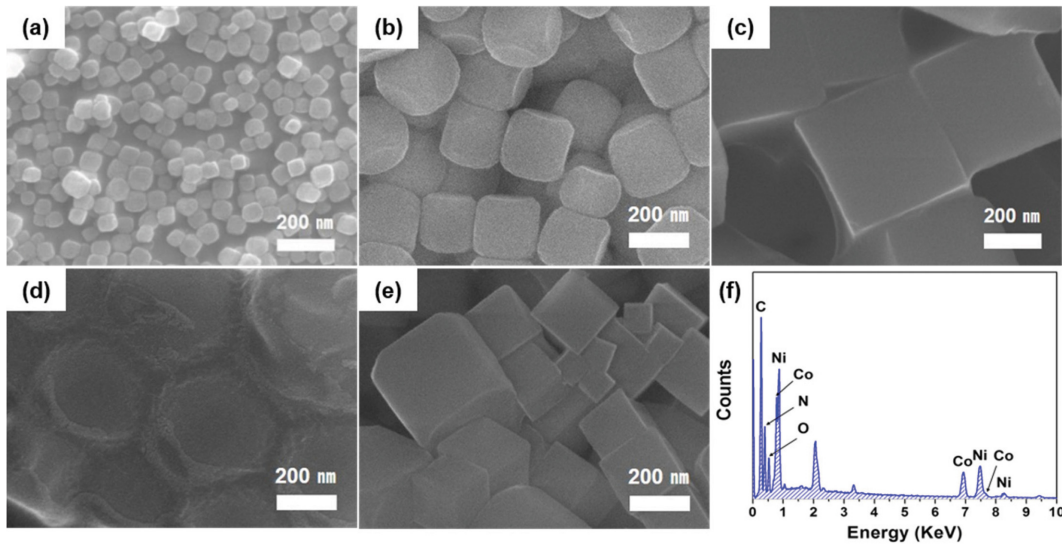


Fig. 1. FESEM of $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs obtained at various SDBS concentration (a) 0.125 g, (b) 0.25 g, (c) 0.50 g at temperature of 60°C and temperature (d) 50°C , (e) 70°C at SDBS of 0.25 g. (f) EDS profile of $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs.

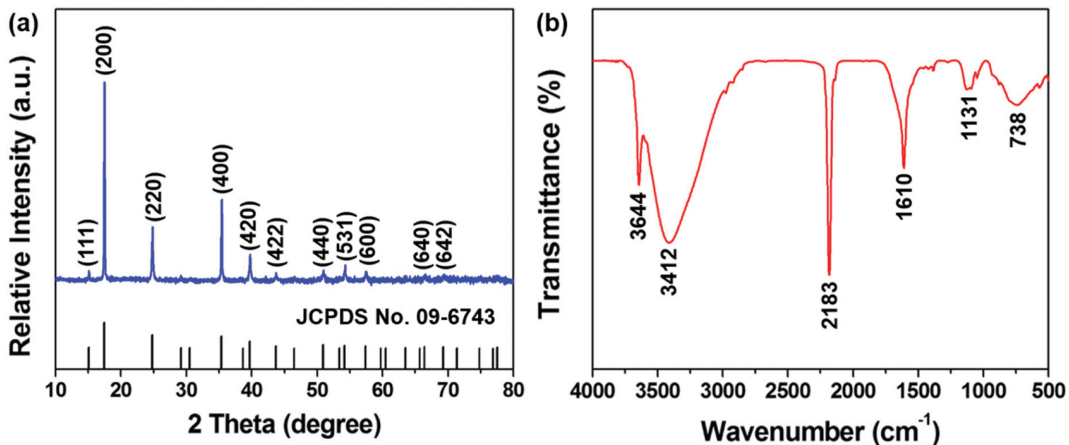


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) FT-IR spectrum of $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs with SDBS of 0.25 g at 60°C .

온도로 인해 SDBS가 충분히 용해되지 않아 핵 생성 및 성장속도가 억제하지 못하여 반응이 매우 빠르게 진행되었기 때문이다[16]. Fig. 1(e)는 70°C 에서 합성된 나노큐브로, SDBS가 녹아 반응속도를 제어하여 입자들이 큐브형태를 이루지만, 과도한 열에 의해 이온들 사이의 반응속도가 빨라져 크기가 커지고 분산도가 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이 결과를 통해 우리는 약 200 nm 크기의 단분산된 나노큐브를 합성하기 위해 필요한 최적의 SDBS의 양과 온도가 각각 0.25 g과 60°C 라는 것을 확인할 수 있었다. 추가로 Fig. 1(f)의 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS) 분석을 통해 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs의 구성원소인 Ni, Co, C, N이 모두 존재하는 것을 확인하였다.

Fig. 2(a)는 합성된 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs의 결정성을 확인하기 위해 측정된 XRD 분석 결과이다. 측정 결과

모든 회절 피크가 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs(JCPDS card no. 09-6743)와 일치하는 것을 확인하였으며, 선명한 회절피크를 통해 높은 결정성을 가진 나노큐브가 합성되었다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2(b)는 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs의 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) 분석 결과이다. $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs의 FT-IR 스펙트럼에서 2183 cm^{-1} 은 $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}]$ 결합의 $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching이며 3412 , 1610 cm^{-1} 은 나노큐브에 흡수된 수분에 의한 O-H stretching과 H-O-H 결합을 나타낸다[17]. 이결과를 통하여 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 화학조성을 가지는 PBA 나노큐브를 확인하였다.

Fig. 3은 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs의 열적 거동 및 특성을 알아보기 위해 측정한 TG-DTA 결과이다. TG-DTA는 air 분위기에서 상온에서 1000°C 까지 승온속도 분당 5°C 의 조건으로 진행되었다. 먼저 TG 곡선에서 약 140°C

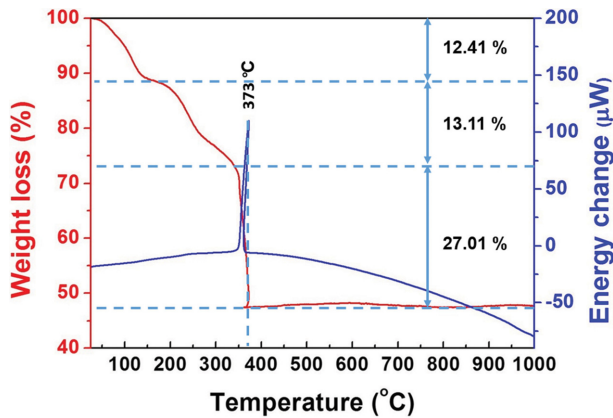


Fig. 3. TG-DTA curves of the as-synthesized monodispersed Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs with SDBS of 0.25 g at 60°C.

까지 입자 내부의 수분의 증발에 의해 약 12.41%의 질량감소가 발생한 것을 확인하였다[18]. 그리고 약 200°C와 340°C 부근에서 각각 13.11%와 27.01%의 급격한 질량감소가 발생한 것을 볼 수 있는데, 이는 C, N 그룹이 산소와 만나 연소되었기 때문이다[17]. DTA 곡선에서 373°C에서 보이는 크고 날카로운 피크를 통해 -CN 그룹이 산소와 반응하여 CO₂와 NO_x로 산화되는 과정이 흡열 반응에 의해 이루어졌음을 확인하였다[18]. TG-DTA 결과를 통해 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs가 산소와의 반응성이 매우 크며, 400°C 이후에는 더 이상의 질량감소가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4(a-c)는 각각 500, 600 그리고 700°C의 온도에서 하소된 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브의 FE-SEM 분석결과이다. Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs와 비교해볼 때 NiO/NiCo₂O₄ 나노큐브의 표면이 안쪽으로 들어간 형태를 보이는데 이는 -CN그룹이 하소가 진행됨에 따라 연소되어 제거되었기 때문이다[19]. 하소 온도가 500, 600°C인 Fig. 4(a), (b)에서는 입자의 모양이 무너지지 않고 잘 유지된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 하소 온도가 700°C인 Fig. 4(c)에서는 큐브의 구조가 무너지는 것을 볼 수 있었다. 이는 하소 온도가 증가함에 따라 입자들 간의 응집이 발생했기 때문이다[20]. Fig. 4(d)는 하소 후 입자의 결정성을 확인하기 위해 측정된 XRD 결과로 대부분의 회절 피크가 NiCo₂O₄(JCPDS card no. 73-1702) 일치하는 것을 확인하였다. 하지만 모든 온도구간의 43.4°, 63.2° 그리고 75.4°에서 NiCo₂O₄와 일치하지 않는 회절피크가 발생하였는데, 이는 NiO의 회절피크로 Ni과 Co의 조성비가 3:2인 Ni₃[Co(CN)₆]₂ PBAs가 하소에 의해 1:2의 조성비를 가진 NiCo₂O₄로 합성된 후 남은 잔여 Ni²⁺와 산소가 반응하여 NiO가 합성되었기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서 리튬이온배터리, 슈퍼캐패시터, 물분해 등에 광범위하게 활용되는 NiCo₂O₄ 표면적을 극대화하기

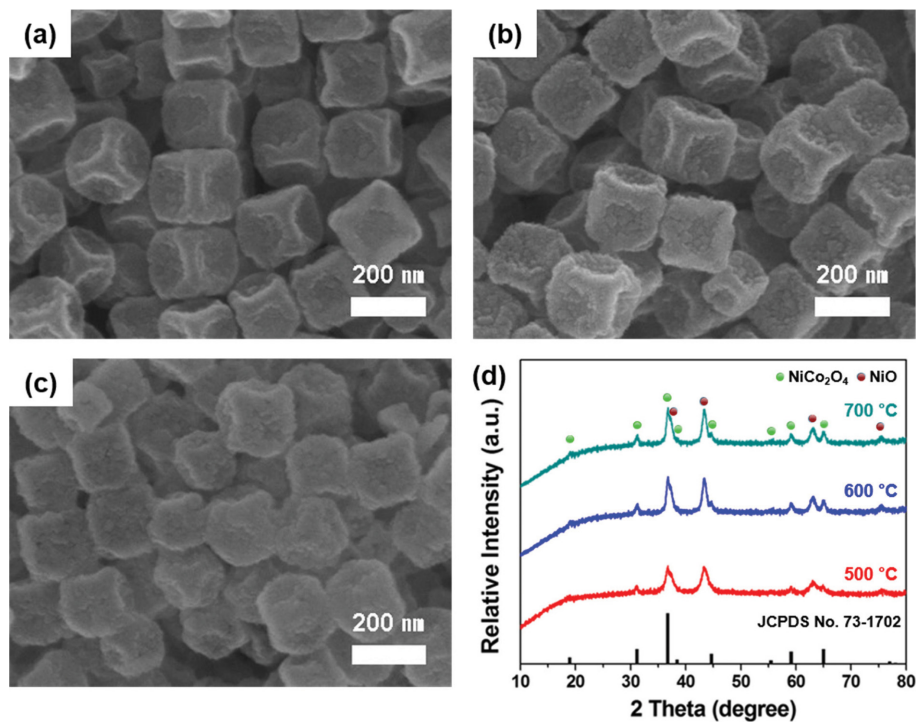


Fig. 4. FESEM of NiO/NiCo₂O₄ nanocubes obtained at various calcination temperature (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) XRD pattern of NiO/NiCo₂O₄ nanocubes after 1 h of calcination in air at 500~700°C.

위해 단분산된 나노큐브 입자를 합성하는데 목적을 두었다. 우선 단분산된 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs를 형성하기 위해 계면활성제인 SDBS의 양과 온도를 조절하여 최적조건을 설정하였으며, XRD와 FT-IR 분석을 통해 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PBAs가 형성된 것을 확인하였다. 그리고 최적의 하소 조건을 설정하기 위해 TG-DTA를 측정하였고, 이를 토대로 하소를 진행하였다. 그 후 FE-SEM 와 XRD분석을 통해 최종적으로 단분산된 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 나노큐브가 합성되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20142010102980).

References

- [1] D.G. Dmitry and R.A. Caruso, "Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticle infiltration", *Chem. Mater.* 16 (2004) 1834.
- [2] Y. Su, W. Yang, Q. Li and J.K. Shang, "Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water", *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 270.
- [3] F.E. Annanouch, Z. Haddi, S. Vallejos, P. Umek, P. Guttmann, C. Bittencourt and E. Llobet, "Aerosol-assisted CVD-grown WO_3 nanoneedles decorated with copper oxide nanoparticles for the selective and humidity-resilient detection of H_2S ", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 6842.
- [4] Z. Zhu, Y. Bai, T. Zhang, Z. Liu, X. Long, Z. Wei, Z. Wang, L. Zhang, J. Wang, F. Yan and S. Yang "High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells", *Angew. Chem.* 126 (2014) 12779.
- [5] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E.I. Ríos, H. M. Palmer, C. Greavesc and F. J. Berry, "Cation distribution and magnetic structure of the ferromagnetic spinel NiCo_2O_4 ", *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3087.
- [6] Y. Zhang, L. Li, H. Su, W. Huang and X. Dong, "Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors", *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 43.
- [7] X.Y. Yu, X.Z. Yao, T. Luo, Y. Jia, J.H. Liu and X.J. Huang, "Facile synthesis of urchin-like NiCo_2O_4 hollow microspheres with enhanced electrochemical properties in energy and environmentally related applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 3689.
- [8] A.K. Mondal, D. Su, S. Chen, K. Kretschmer, X. Xie, H.J. Ahn and G. Wang, "A microwave synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets as electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors", *ChemPhysChem* 16 (2015) 169.
- [9] J. Du, G. Zhou, H. Zhang, C. Cheng, J. Ma, W. Wei, L. Chen and T. Wang, "Ultrathin porous NiCo_2O_4 nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7405.
- [10] X. Gao, H. Zhang, Q. Li, X. Yu, Z. Hong, X. Zhang, C. Liang and Z. Lin, "Hierarchical NiCo_2O_4 hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting", *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 6290.
- [11] N. Padmanathan and S. Selladurai, "Solvothermal synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 spinel oxide nanostructure for high-performance electrochemical capacitor electrode", *Ionics* 19 (2013) 1535.
- [12] T.Y. Wei, C.H. Chen, H.C. Chien, S.Y. Lu and C.C. Hu, "A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process", *Adv. Mater.* 22 (2010) 347.
- [13] S.S. Kaye and J.R. Long, "Hydrogen storage in the dehydrated prussian blue analogues $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$)", *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6506.
- [14] H. Li, C. Yang, P. Xue, N. Li, Y. Zhang and J. Wang, "Structural evolution of a metal-organic framework and derived hybrids composed of metallic cobalt and copper encapsulated in nitrogen-doped porous carbon cubes with high catalytic performance", *CrystEngComm.* 19 (2017) 64.
- [15] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu and Y. Qian, "Complex-surfactant-assisted hydrothermal route to ferromagnetic nickel nanobelts", *Adv. Mater.* 15 (2003) 1946.
- [16] S.D. Seul, J.K. Lim, J.M. Lim, J.B. Kwon and N.W. Lee, "A study on the environmental fraternized preparation of inorganic/organic core-shell binder", *Journal of the KIIIS* 19 (2004) 81.
- [17] C. Yu, J. Yang, C. Zhao, X. Fan, G. Wang and J. Qiu, "Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nanostructured carbon", *Nanoscale* 6 (2014) 3097.
- [18] G. Huang, L. Zhang, F. Zhang and L. Wang, "Metal-organic framework derived $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ porous nanocages as anode materials for Li-ion batteries", *Nanoscale* 6 (2014) 5509.
- [19] B.K. Kang, M.H. Woo, J.Y. Lee, Y.H. Song, Z. Wang, Y. Guo, Y. Yamauchi, J.H. Kim, B.K. Lim and D.H. Yoon, "Mesoporous Ni-Fe oxide multi-composite hollow nanocages for efficient electrocatalytic water oxidation reactions", *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 4320.
- [20] A. Opalinska, I. Malka, W. Dzwolak, T. Chudoba, A. Presz and W. Lojkowski, "Size-dependent density of zirconia nanoparticles", *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 27.