

3-Dimensional NiCo₂O₄ nanostructure prepared by hydrothermal process and its application for glucose sensor

Kyu-bong Jang and Sungwook Mhin^{*,†}

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22201, Korea

^{*}Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received April 5, 2021)

(Revised April 9, 2021)

(Accepted April 16, 2021)

Abstract In this study, we prepared NiCo₂O₄ nanoparticles with large surface area by hydrothermal synthesis. In order to optimize the processing conditions for spinel NiCo₂O₄ nanoparticles with large surface area, experimental variables including concentration of Ni and Co precursor, reaction time, and temperature for post-heat treatment were evaluated. Optimized conditions for spinel NiCo₂O₄ with large surface area were [Ni]/[Co] 1:2 ratio, reaction time for 12 h, and post-heat treatment at 400°C. To investigate the feasibility as potential application for glucose sensor, electrochemical tests of the prepared NiCo₂O₄ nanoparticles in response to glucose was performed, which suggests that the NiCo₂O₄ can be suitable for a non-enzymatic-based electrochemical glucose sensor based on its high sensitivity and selectivity for glucose detection.

Key words NiCo₂O₄, Hydrothermal synthesis, Glucose sensor

수열합성에 의한 3차원 구조의 NiCo₂O₄ 제조 및 글루코스 센서로서의 응용

장규봉, 민성욱^{*,†}

인하대학교 신소재공학과, 인천, 22212

^{*}경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2021년 4월 5일 접수)

(2021년 4월 9일 심사완료)

(2021년 4월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 수열반응법을 이용하여 3차원 구조를 갖는 NiCo₂O₄ 입자를 합성했다. 수열합성에서 반응조건 [Ni]/[Co] 비율, 반응시간과 열처리온도를 달리하여 입자의 조성과 형상을 조절했다. 최적의 조건을 결정하고자 XRD, SEM을 통해 입자를 분석하였으며, [Ni]/[Co] 1:2 비율, 반응시간 12시간, 열처리 400°C 4시간 조건에서 3차원 구조를 갖는 단일 상의 NiCo₂O₄가 합성하였다. 합성된 NiCo₂O₄ 나노구조체의 글루코스 센서 특성평가 결과, 글루코스에 대해 높은 민감도와 탁월한 선택성을 나타냈다. 본 연구를 통해 합성한 NiCo₂O₄ 나노구조체는 향후 비효소 기반 전기화학적 글루코스 센서로 널리 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

나노기술의 급격한 발달에 따라 나노입자를 활용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노입자는 전자기기, 바이오메디컬, 에너지축매 등 다양한 산업분야에서 폭넓은 응용이 기대되고 있으며, 미래의 나노입자 소재 시장 선점을 위한 핵심기술 개발에 필요한 연구가 광범위하게 요구되고 있다. 최근 나노입자의 크기, 형상, 구조를 제

어하여 물리, 화학적 성질을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. 지금까지 Nanorod, wire 형태의 1차원 구조와 nanosheet, plate 형태의 2차원적 구조, 그리고 hollow, yolk-shell, urchin 등 3차원 구조와 같이 적은 양의 입자로 표면적을 크게 증가시켜 반응성을 증가시키는 나노 크기의 금속산화물이 개발되고 있다.

다양한 금속산화물 중 스피넬 구조를 가진 산화물 NiCo₂O₄는 구성하고 있는 전이금속들의 유연한 전자배치(electronic configuration)에 의해 전기전도도와 안정성이 향상되며, 단일 금속산화물인 NiO, Co₃O₄보다 전기화학적 특성이 우수하다는 장점을 가지고 있어[1,2],

[†]Corresponding author
E-mail: swmhin@kyonggi.ac.kr

최근 리튬이온배터리[3], 슈퍼캐패시터[4], 전기촉매[5], 센서용 물질[6] 등으로 다양하게 적용분야를 확대하고 있다. 특히, 바이오센서로의 응용이 기대되고 있는데, 현재 시판된 글루코스 센서는 효소 기반 바이오센서로써 열적, 화학적 안정성 문제로 인해 쉽게 변이되어 시간이 지나면서 성능이 떨어진다는 단점이 있다[7]. 따라서, 이런 효소 센서의 문제를 해결하기 위해 최근에 금속산화물을 이용한 비효소 기반 전기화학 센서가 연구되고 있으며, 그 중 NiCo₂O₄ 산화물은 낮은 전위에서도 우수한 글루코스 감지 성능과 안정성으로 인해 비효소 기반 전기화학적 글루코스 센서로 활용이 기대되고 있다[8,9].

지금까지 NiCo₂O₄는 Sol-gel[10], hydrothermal[11], electrodeposition[12], nanocasting[13], co-precipitation[14] 등 다양한 합성 방법에 관한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중 수열합성법은 반응조건(온도, 시간, 농도 등)에 따라 입자의 크기, 조성 및 형상 제어가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 전구체를 합성한 다음, 400°C에서 열처리하여 3차원 구조를 가진 NiCo₂O₄ 나노구조체를 제조하였다. 이 때 [Ni]/[Co]의 비율, 수열 시간, 합성 후 열처리온도를 변수로 하여 NiCo₂O₄의 조성과 형상을 조절했다. 또한 NiCo₂O₄ 나노구조체를 글루코스 센서로 응용하기 위하여 알칼리 환경에서 전기화학적 특성평가로 글루코스에 대한 산화, 환원 거동과 민감도, 그리고 다양한 체내 분비물에 대한 선택성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. NiCo₂O₄ 나노구조체의 합성

본 실험에서 NiCo₂O₄ 전구체는 Ni(NO₃)₂·6H₂O 0.05 mM, Co(NO₃)₂·6H₂O 0.1 mM와 침전제 Urea 2.4 g를 증류수(30 mL)에 용해시킨 후 30분 동안 교반하였다.

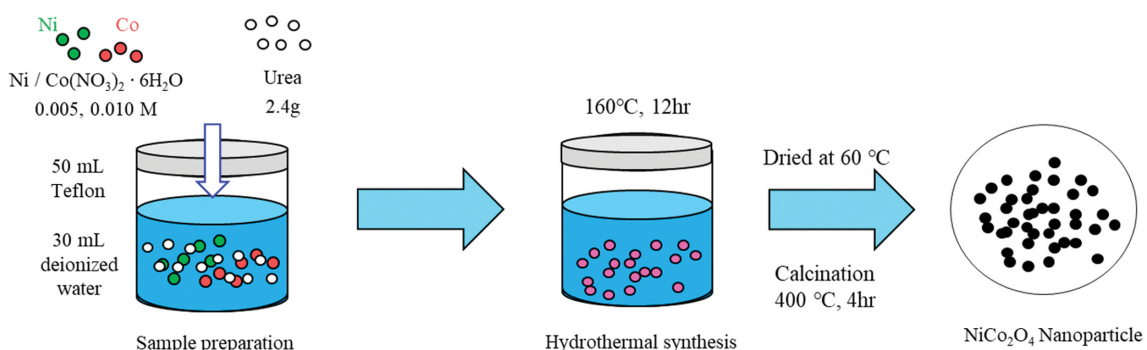


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal synthesis for NiCo₂O₄.

혼합된 용액을 Teflon liner 50 ml 용기에 넣고 steel autoclave에 장입 후 160°C에서 12시간 동안 수열처리하였다. 열처리 후, 증류수와 에탄올로 반복 세척한 뒤 60°C에서 하루동안 건조하였다. 건조한 NiCo₂O₄ 전구체를 400°C에서 4시간 동안 열처리하였다. [Ni]/[Co] 시료 비율(2:1, 1:1, 1:2), 수열반응시간(6, 12, 24시간), 열처리 온도(200, 300, 400°C)에 실험 변수 차이를 두어 NiCo₂O₄ 나노구조체를 제조하였다. 제조한 NiCo₂O₄ 금속산화물의 특성을 분석하기 위하여 Field-Emission 주사전자현미경 (FE-SEM, FEI NovaSEM 450)과 X선 회절기(XRD, Panalytical X-ray diffractometer, Nederland, Source: CuK α)가 사용되었다. Figure 1은 본 연구에서 수행한 NiCo₂O₄ 수열합성 공정을 정리하여 나타내었다. 수열합성은 외부용기 steel autoclave와 내부용기 PTFE liner (반응온도 최대 220°C, 최대압력 3 MPa)를 사용하여 합성하였다.

2.2. 전기화학적 특성평가

제조한 NiCo₂O₄ 나노구조체의 전기화학적 특성평가는 potentiostat 장비(PGSTAT302N, Autolab)을 이용하여 삼전극법으로 상온조건 0.1 M NaOH 전해질에서 Cyclic Voltammetry(CV)와 Chronoamperometry(CA)를 분석하였다. Working electrode는 glassy carbon 전극을 사용하였으며, reference, counter전극은 각각 Ag/AgCl과 Pt 전극을 사용하였다. CV 측정은 0~0.6 V에서 5~100 mV/s 조건으로 측정하였으며, CA는 0.5 V 조건에서 0~8 mM의 glucose를 0.1 M NaOH 전해질에 주입하여 글루코스에 대한 NiCo₂O₄의 민감도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

NiCo₂O₄의 형상은 첨가되는 침전제의 종류(Hexamethylenetetramine(HMTA), Urea, CTAB 등)와 반응시간, 전

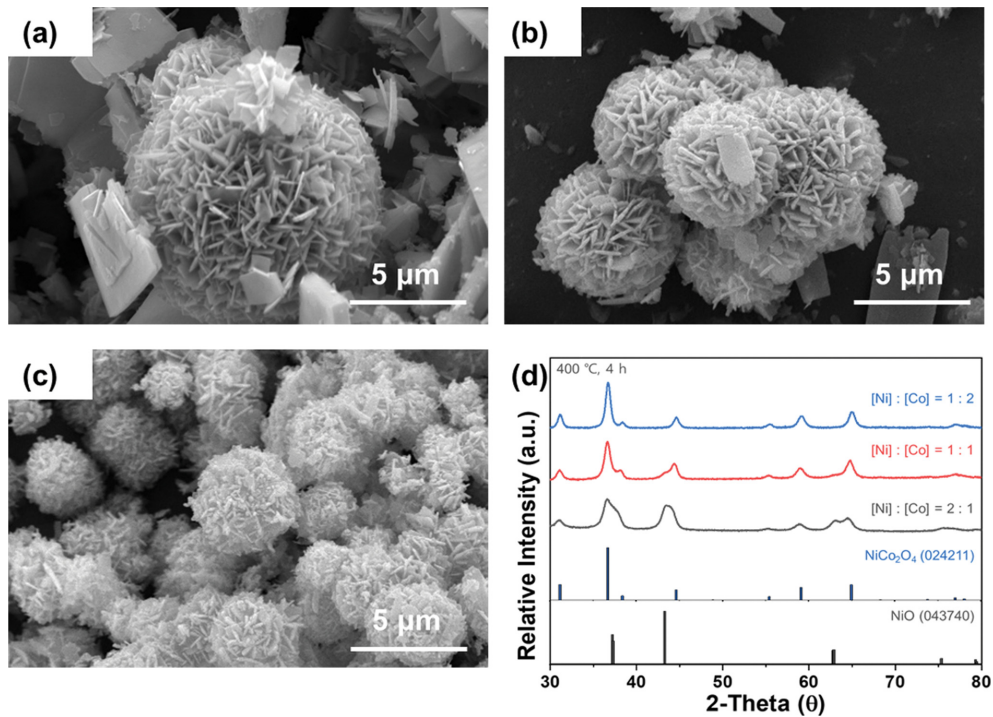


Fig. 2. FE-SEM of NiCo_2O_4 obtained at various $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ concentration (a) 1:2, (b) 1:1, (c) 2:1, and (d) XRD patterns of samples after heat treatment in air at 400°C .

구체의 비율 등의 반응조건에 따라 다양한 형태를 가진 나노구조체로 합성할 수 있다[11,15,16]. 수열합성 중 HMTA와 Urea는 가수분해로 암모니아(NH_3)를 형성하여 반응 환경의 pH를 높여 NiCo_2O_4 전구체의 핵 생성과 성장에 영향을 준다. 그 중 Urea는 HMT보다 가수분해하여 탄산염(CO_3^{2-}) 이온을 형성하기 쉬운데, CO_3^{2-} 이온은 Ni과 Co의 이온농도를 변화시켜 입자의 핵생성속도와 성장을 조절할 수 있다[17].

Figure 2(a-d)는 160°C , 12시간의 조건에서 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 시료 비율(1:2, 1:1, 2:1)을 달리하여 수열합성 후 400°C 에서 열처리한 샘플의 FE-SEM과 XRD 결과를 나타내었다. Figure 2(a)는 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율을 1:2로 하여 실험을 진행하였을 때의 결과로 Nanoplate가 응집하여 3차원구조를 형성한 것을 볼 수 있었다. Figure 2(b)와 (c)는 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율을 각각 1:1, 2:1로 첨가한 결과로 Ni 함량의 증가와 함께 nanoplate의 직경이 짧아지고 Fig. 2(a)에서 관찰되었던 다공성이 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 이는 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율을 1:2로 하였을 때, 나노구조체의 비표면적이 가장 크다는 것을 시사한다. Figure 2(d)는 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율의 변화에 따른 열처리 후 나노구조체의 결정구조를 보여주고 있다. $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율 1:2에서 NiCo_2O_4 (ICSD. 024211)와 일치하나, Ni의 비율이 증가할수록 NiO(ICSD. 043740)상이 2차상으로 존재한다는 것을 관찰하였다. 이는 Ni의 비율 증가와 함께 발생한 NiO 2차상의 형성이 나노구조체의 비표면적 감소와 연관이 있다

고 할 수 있다. 이 결과를 통해 $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ 비율 2:1에서 3차원 구조의 NiCo_2O_4 단일상으로 합성된다는 것을 알 수 있다.

Figure 3(a-d)는 160°C , 1시간 조건에서 수열합성 후 열처리 온도($200, 300, 400^\circ\text{C}$)를 달리한 전구체들의 미세구조 및 결정구조를 보여주고 있다. Figure 3(a-c)는 각각 $200, 300, 400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리 후의 미세구조를 보여주고 있다. 입자는 약 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 크기의 3차원 구조를 갖는 나노입자로 관찰되었으며, 열처리 온도 변화에 따라 입자의 크기와 형태의 변화는 크지 않았다. 열처리 조건에 상관없이 일부 조대한 plate 형상을 가진 입자가 관찰되었는데, 이는 수열합성 시 입자가 응집한 상태로 성장이 일어난 것으로 판단된다. Figure 3(d) XRD 측정 결과, 열처리 전 초기 전구체는 Ni, Co Carbonate hydroxide를 형성하였으며, 열처리 온도 200°C 조건에서도 동일한 상을 유지하였다. 열처리온도가 올라감에 따라 spinel 구조의 NiCo_2O_4 상이 형성되었는데, 이는 수열합성을 통한 NiCo_2O_4 상의 형성이 대략 300°C 부터 이루어지고 있음을 암시한다[18]. 또한, XRD intensity 또한 열처리온도와 같이 증가하였는데, 이는 NiCo_2O_4 의 결정성이 열처리온도가 증가함에 따라 향상된 것으로 판단된다.

Figure 4(a-d)는 수열합성 시 160°C 온도에서 6, 12, 24시간의 조건으로 반응시간을 변화한 후 400°C 에서 열처리한 샘플의 미세구조와 결정구조를 보여주고 있다.

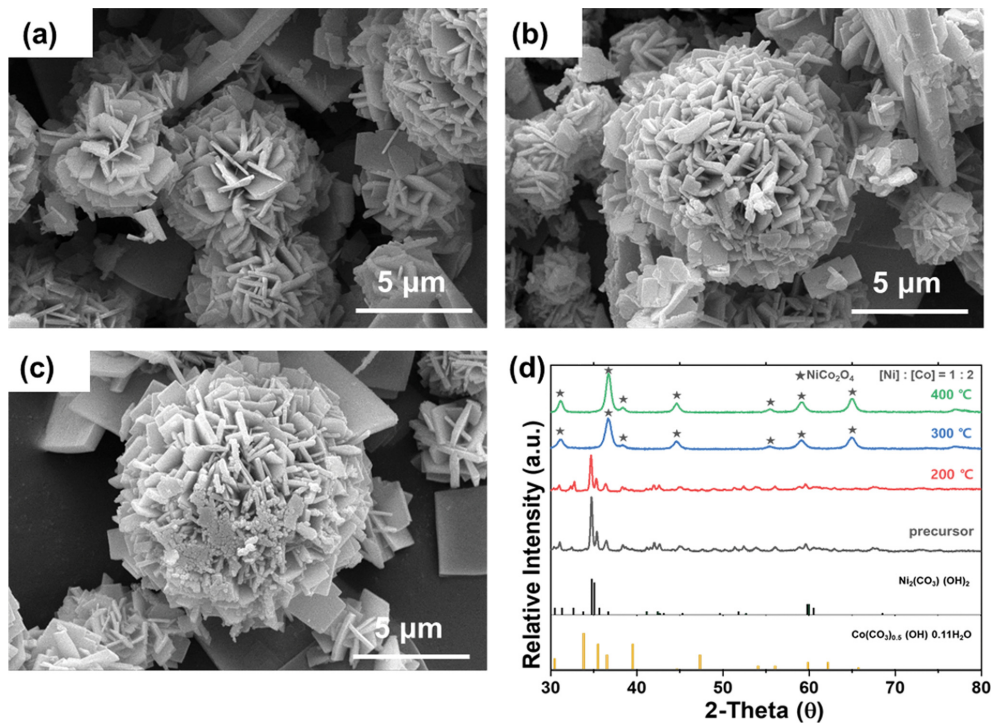


Fig. 3. FE-SEM of NiCo₂O₄ obtained at various heat treatment temperature (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, and (d) XRD patterns of before and after heat treatment of samples.

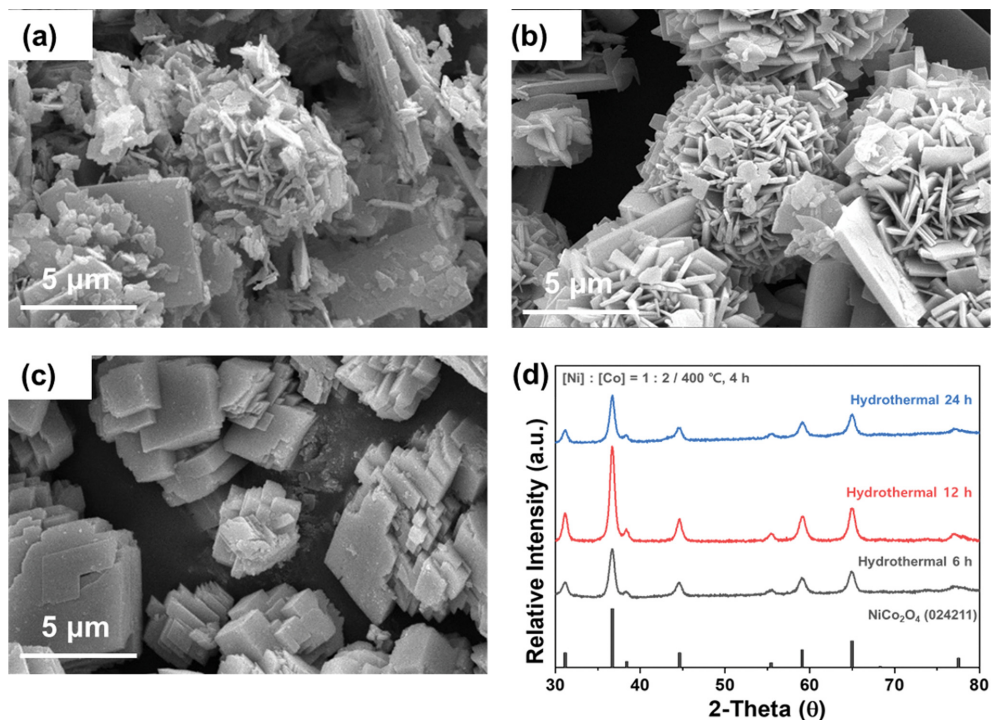


Fig. 4. FE-SEM of NiCo₂O₄ obtained at various hydrothermal time (a) 6 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and (d) XRD patterns of NiCo₂O₄ after heat treatment at 400°C.

Figure 3(a), (b), (c)는 각각 6, 12, 24시간의 조건에서 수열합성 후 열처리한 샘플들의 미세구조를 나타낸다. 나노구조체는 6시간 조건에서 nanoplate를 형성하며, 12시간 조건에서 3차원 구조로 응집하는 것으로 관찰되었

으며, 반응시간이 24시간 조건에서는 각형의 입방체 형태로 성장한 것을 관찰하였다. 이는 과도하게 증가한 반응시간으로 인해 핵 생성 및 성장속도가 느려져 나노입자가 응집하여 입방체 형태로 응집한 것으로 판단된다.

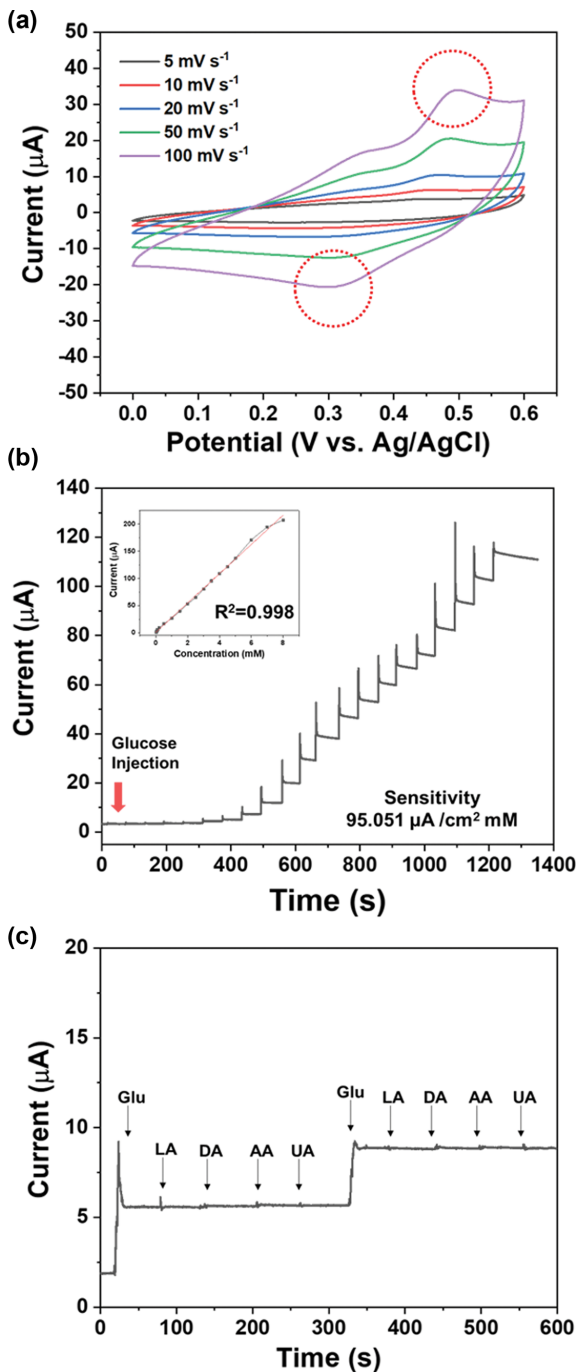


Fig. 5. (a) CV curves of NiCo_2O_4 electrode at different scan rates in 0.1 M NaOH solution, (b) CA responses of NiCo_2O_4 electrode with the addition of glucose to 0.1 M NaOH solution, and (c) CA responses of NiCo_2O_4 electrode to addition of glucose and interfering species (LA, DA, AA, and UA) in a 0.1 M NaOH solution.

Figure 4(d)는 수열합성에서 반응시간과 무관하게 열처리 후 NiCo_2O_4 결정구조를 유지하는 것으로 관찰되었다.

Figure 5(a-c)는 NiCo_2O_4 나노구조체의 전기화학적 특성을 평가하고자 CV, C법으로 전기화학적 산화 및 환원 반응과 글루코스에 대한 반응 민감도, 그리고 선택성을 측

정한 결과를 정리하여 나타내었다. Figure 5(a)는 NiCo_2O_4 산화물을 C법으로 0.1 M NaOH 전해질에서 scan rate를 5~100 mV/s 조건에서 측정된 결과를 나타내었다. 측정 결과, CV곡선 중 0.5 V와 0.3 V에서 뚜렷한 산화, 환원 피크가 확인되었으며, 이는 알칼리 환경에서 NiCo_2O_4 산화물이 전기화학적 산화환원 반응을 하는 것을 보여준다[19]. Figure 5(b)는 NiCo_2O_4 산화물의 글루코스에 대한 민감도를 측정하기 위해 0.1 M NaOH 전해질에서 다양한 농도(0~8 mM)의 글루코스를 첨가하여 CA법으로 0.5 V 조건에서 전기화학적 반응을 측정된 결과를 나타내었다. 측정결과, NiCo_2O_4 의 글루코스 민감도는 0~5 mM 범위에서 약 $95.051 \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{mM}$ ($R^2 = 0.998$)으로 측정되었다. 검출한계(Limit of detection; LOD)는 약 35.3 μM 로, 넓은 감지 범위에서 글루코스에 대한 전기화학적 반응을 하는 것으로 측정되었다. Figure 5(c)는 NiCo_2O_4 산화물의 글루코스에 대한 선택성을 확인하고자 CA법으로 측정된 결과이다. 글루코스에 대한 선택성은 글루코스 외에 인체 내에 존재하는 요산(Uric Acid, UA), 도파민(Dopamine, DA), 비타민 C(L-ascorbic acid, LA), 아세트산(Acetic acid, AA)를 주입하여 측정하였다. 측정결과, 비타민 C, 도파민, 아세트산과 요산에서의 민감도는 미비하였고, 글루코스에 대해서 크게 반응하는 것을 관찰하였다. 이는 NiCo_2O_4 산화물이 글루코스에 대해 탁월한 선택성을 갖는 것을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 배터리, 촉매, 센서 등에 사용되는 NiCo_2O_4 를 수열합성 후 열처리하여 3차원 나노구조체를 갖는 NiCo_2O_4 산화물을 제조하였다. NiCo_2O_4 의 형상은 수열합성 [Ni]/[Co] 1:2 비율, 반응시간 12시간, 열처리 조건 300°C 4시간 이상 조건에서 단일상의 NiCo_2O_4 가 합성되기 쉬웠고, 합성된 NiCo_2O_4 는 Nanoplate가 응집되어 있는 3차원 구조체 형태를 가지며 합성조건별로 형상의 변화를 관찰하였다. 합성된 NiCo_2O_4 나노구조체에 대한 글루코스 센서 특성평가 결과, 글루코스에 대한 민감도는 약 $95.051 \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{mM}$ ($R^2 = 0.998$)으로 최대 5 mM의 글루코스 농도까지 선형적으로 측정되었다. 본 연구를 통해 수열합성법으로 합성한 NiCo_2O_4 나노구조체는 향후 비효소 기반 전기화학적 글루코스 센서로 널리 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국

연구재단의 지원을 받아 수행한 연구임(No. NRF-2020R1A2C1101466).

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. NRF-2020R1A2C1101466).

References

- [1] 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.
- [2] X.Y. Yu, X.Z. Yao, T. Luo, Y. Jia, J.H. Liu and X.J. Huang, "Facile synthesis of urchin-like NiCo₂O₄ hollow microspheres with enhanced electrochemical properties in energy and environmentally related applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 3689.
- [3] A.K. Mondal, D. Su, S. Chen, K. Kretschmer, X. Xie, H.J. Ahn and G. Wang, "A microwave synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets as electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors", *ChemPhysChem* 16 (2015) 169.
- [4] J. Du, G. Zhou, H. Zhang, C. Cheng, J. Ma, W. Wei, L. Chen and T. Wang, "Ultrathin porous NiCo₂O₄ nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7405.
- [5] X. Gao, H. Zhang, Q. Li, X. Yu, Z. Hong, X. Zhang, C. Liang and Z. Lin, "Hierarchical NiCo₂O₄ hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting", *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 6290.
- [6] J. Yang, M. Cho and Y. Lee, "Synthesis of hierarchical NiCo₂O₄ hollow nanorods via sacrificial-template accelerate hydrolysis for electrochemical glucose oxidation", *Biosens. Bioelectron.* 75 (2016) 15.
- [7] J. Wang, "Glucose biosensors: 40 years of advances and challenges", *Electroanalysis* 13 (2013) 983.
- [8] K.B. Jang, K.R. Park, K.M. Kim, S.K. Hyun, C. Ahn, J.C. Kim, S.C. Lim, H.S Han and S. Mhin, "Electrochemical performance of the spinel NiCo₂O₄ based nanostructure synthesized by chemical bath method for glucose detection", *Appl. Surf. Sci.* 545 (2021) 148927.
- [9] W. Huang, Y. Cao, Y. Chen, J. Peng, X. Lai and J. Tu, "Fast synthesis of porous NiCo₂O₄ hollow nanospheres for a high-sensitivity non-enzymatic glucose sensor", *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 804.
- [10] K.B. Jang, K.R. Park, K.M. Kim, S.K. Hyun, J.E. Jeon, Y.S. Song, S.K. Park, K.I Moon, C. Ahn, S.C. Lim, J.C. Kim, H.S Han and S. Mhin, "Synthesis of NiCo₂O₄ nanostructures and their electrochemical properties for glucose detection", *Nanomaterials* 11 (2021) 55.
- [11] J. Wang, Y. Zhang, J. Ye, H. Wei, J. Hao, J. Mu and S. Hussain, "Facile synthesis of three-dimensional NiCo₂O₄ with different morphology for supercapacitors", *RSC Adv.* 6 (2016) 70077.
- [12] N. Wang, B. Sun, P. Zhao, M. Yao, W. Hu and S. Komarneni, "Electrodeposition preparation of NiCo₂O₄ mesoporous film on ultrafine nickel wire for flexible asymmetric supercapacitors", *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 31.
- [13] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, M. Estrader, A. López-Ortega, J. Nogués and M.D. Baró, "Synthesis of compositionally graded nanocast NiO/ NiCo₂O₄/Co₃O₄ mesoporous composites with tunable magnetic properties", *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7021.
- [14] J. Zhang, Y. Sun, X. Li and J. Xu, "Fabrication of NiCo₂O₄ nanobelt by a chemical co-precipitation method for non-enzymatic glucose electrochemical sensor application", *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154796.
- [15] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai and S. Fujihara, "Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions", *J. Solgel. Sci. Technol.* 39 (2016) 63.
- [16] D. Guragain, C. Zequine, T. Poudel, D. Neupane, R.K. Gupta and S.R. Mishra, "Influence of urea on the synthesis of NiCo₂O₄ nanostructure: morphological and electrochemical studies", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (2020) 2526.
- [17] L. Zhu, Z. Wen, W. Mei, Y. Li and Z. Ye, "Porous CoO nanostructure arrays converted from rhombic Co(OH)F and needle-like Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O and their electrochemical properties", *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 20465.
- [18] X. Guan, P. Luo, Y. Yu, X. Li and D. Chen, "Solvent-tuned synthesis of mesoporous nickel cobaltite nanostructures and their catalytic properties", *Appl. Sci.* 9 (2019) 1100.
- [19] J. Wang, T. Qiu, X. Chen, Y. Lu and W. Yang, "Hierarchical hollow urchin-like NiCo₂O₄ nanomaterial as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline medium", *Power Sources* 268 (2014) 341.