

Synthesis of CuO from organic-inorganic hybrid

Young-Duk Huh[†], Seok-Soon Kweon and Won-Kwen Kuk

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received July 26, 2005)

(Accepted September 4, 2005)

Abstract CuO has been synthesized using the layered organic-inorganic hybrids, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ as precursor. The simple thermal decomposition of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ is used without any external organic templates. This method provides large-scale production at a low cost of the single-crystalline CuO particles. The morphology of CuO aggregated particles is strongly dependent on structure of the precursor.

Key words CuO, Organic-inorganic hybrid precursor

유기-무기 복합소재로부터 CuO 합성

허영덕[†], 권석순, 국원근

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2005년 7월 26일 접수)

(2005년 9월 4일 심사완료)

요 약 층상 구조의 유기-무기 복합 소재 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 사용하여 CuO를 합성하였다. 외부의 다른 유기화합물 주형이 없이 단순한 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 방법을 사용하였다. 이 방법은 저렴한 가격으로 단일 결정의 CuO 입자를 양산하는 방법을 제공한다. 응집된 CuO 입자의 형태는 전구체의 구조에 크게 영향을 받는다.

1. 서 론

CuO는 1.2 eV의 띠틈 간격(band gap)을 가진 p-형 반도체이고, 이것은 고온 초전도체, 촉매, 전극전지 등에 널리 응용되고 있다[1-3]. 최근에는 다양한 형태의 CuO 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-8]. 주형법(template method), 졸-겔 법(sol-gel method), 용매열법(solvothermal method) 등과 같은 여러 합성법을 사용하고 있다[9-12]. 그러나 이러한 방법들은 실험에 필요한 특별한 장비를 요구하거나, 실험 조건의 미세한 조건의 변화에 따라서 생성되는 CuO 입자의 크기가 변한다. 따라서 간단한 방법으로 CuO를 대량 생산 하기 위해서는 고전적으로 공기 중에서 전구체를 열분해(thermal decomposition) 시켜서 CuO를 만드는 방법이 가장 유리하다. 그러나 일반적으로 고온에서 열분해를 시키거나 산화를 시켜서 금속 산화물을 만들면 주로 마이크로 크기의 입

자가 만들어지고 이들의 입자들이 응집되는 경향이 있다. 따라서 간단한 방법으로 CuO 수백 nm의 입자를 만들기 위해서는 전구체의 선택이 중요하다.

관상 구조를 가지고 있는 고체 화합물은 2차원의 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 특히 무기화합물에 유기 화합물이 층간 삽입된 유기-무기 혼성(organic-inorganic hybrid) 화합물에 대한 연구를 많이 진행하였다[13-15]. 유기음이온을 무기화합물 층에 삽입시켜서 얻어진 혼성 유기-무기 혼성 화합물은 무기화합물의 층 자체의 구조에는 큰 변화가 없이 유기화합물이 삽입된다. 따라서 무기화합물의 열에 안정하고 견고한 성질과 유기 화합물의 가공이 가능한 유연한 성질을 모두 만족시키는 복합 소재가 가능하게 된다. 뿐만 아니라 유기-무기 복합 소재의 합성은 여러 방법으로 손쉽게 합성을 할 수 있다. 따라서 유기-무기 복합 소재를 전구체로 사용하여 다양한 크기의 금속 산화물을 얻을 수 있다. 이 논문에서는 CuO 합성의 전구체로 층상 구조를 가지고 있는 유기-무기 복합 소재인 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 이 화합물은 상온에서는 수산화이온과 아세트산 이온이 구리 이온과 결합되면서 층상 구조를 유지하

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

고 있다. 구리 이온의 층들은 아세트산 이온에 의해서 멀리 떨어져 있게 된다. 이 화합물의 층간 거리는 삽입된 아세트산 이온의 길이에 주로 의존한다. 따라서 열분해를 통해서 합성된 CuO 입자의 형태와 응집 상태는 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조의 영향을 받게 될 것이다.

2. 실험 방법

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 Aldrich 시약을 사용하였다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 0.1 M의 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액(100 ml)에 0.1 M NaOH 수용액(100 ml)을 3일간 천천히 교반하여 합성하였다. 구리 이온이 산화되는 것을 방지하기 위해서 10°C 를 유지하면서 합성하였다. 생성물은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다.

X선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu $K\alpha$ 이고, 측정 범위는 $2\theta = 2\sim 80^\circ$ 로 하였다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 상온에서 측정하였다. 그리고 CuO 생성물의 X선 회절 분석은 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물을 600°C 에서 1시간 동안 열분해 시켜서 얻은 후 상온에서 측정하였다. 온도 변화에 따른 화합물의 무게변화를 관찰하여 분해 온도와 조성에 대한 자료를 얻기 위한 열 중량 분석(TGA, thermogravimetric analysis, STA Instruments TGA 2050)을 행하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 주사 전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하였다. 화합물이 제대로 합성되었는지의 여부는 CHN 원소 분석기(CE Instrument EA 1112 series)를 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액에 NaOH 수용액을 농도비를 1:1로 혼합하여 합성을 하였다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물에서 OH와 CH_3COO 의 비율이 3:1이지만, 합성을 할 때는 NaOH를 첨가하는 양을 OH와 CH_3COO 의 비율이 1:1로 할 때 합성이 가장 잘 되었다. 즉, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH에 비해서 과량을 첨가하여 반응을 시켰다. 미반응물인 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 물로 씻어 주면서 제거하였다. 구리이온 용액이 60°C 에서도 쉽게 산화되므로 구리 이온의 산화를 방지하기 위해서 10°C 를 유지하면서 합성을 하였다. Fig. 1은 상온에서 측정한 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 분말 X선 회절 스펙트럼과 Miller index

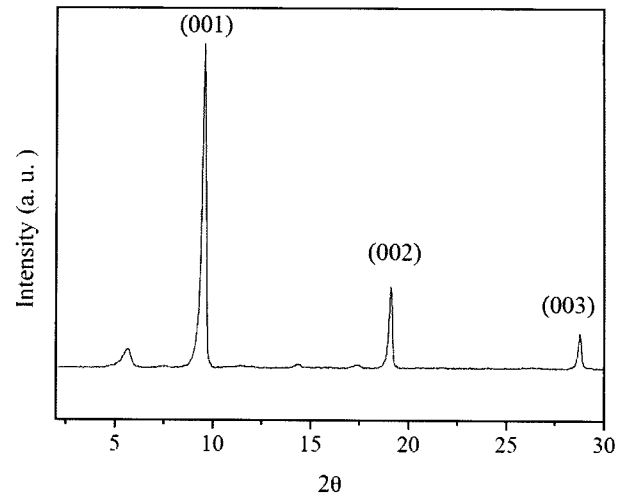


Fig. 1. XRD patterns and Miller indices of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

이다. Fig. 1과 같이 일정한 간격의 일련의 (00 l) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 의미한다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 9.27 \AA 이다. 이것은 Yamanaka와 Rabu 등이 합성하여 구한 층간 거리 9.296 \AA 와 9.305 \AA 와 거의 일치한다[16, 17]. 합성된 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. Cu(실험): 9.39 %, Cu(이론): 9.41 %, H(실험): 2.86 %, H(이론): 3.16 %, N(실험): 0.0 %, N(이론): 0.0 %. 따라서 분말 X선 회절 스펙트럼과 CHN 원소 분석 결과로부터 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물이 잘 합성되었음을 확인하였다.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 층상구조는 CdI₂

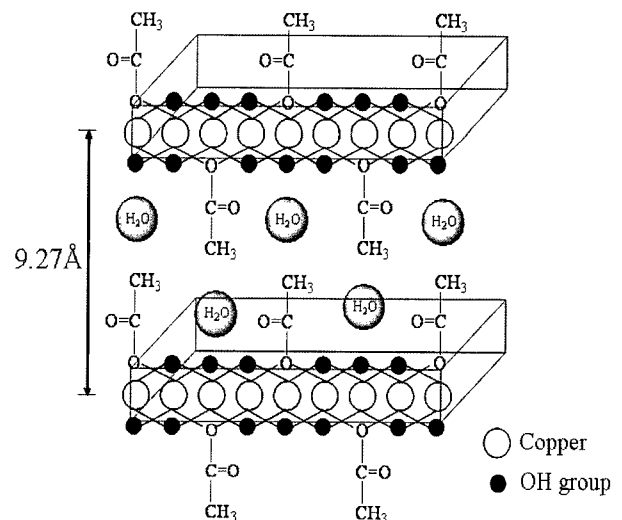


Fig. 2. Schematic structure illustration of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

형태와 유사하다. 육배위된 구리 이온은 정육면체에서 $4OH^- + 2CH_3COO^-$ 와 $5OH^- + CH_3COO^-$ 에 의해서 약간 비틀어진 형태를 가지게 된다[18]. 즉, 수산화 구리, $Cu(OH)_2$ 의 층상구조의 일부분이 CH_3COO^- 이온으로 치환된 것이다. 구리와 수산화 이온과의 결합이 견고하므로 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물이 2차원의 판상구조를 가질 수 있게 된다. 따라서 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물은 견고한 2차원의 판상구조를 가지고 있으면서 수산화기가 일부 아세트산이온으로 치환된 구조를 가지게 된다. $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물의 층 사이의 거리는 CH_3COO^- 이온의 길이만큼 길어지게 된다. $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물의 개략적인 구조를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 3은 판상 구조를 가진 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물의 SEM 사진이다.

Fig. 4는 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물의 TGA 곡선이다. $120^\circ C$ 이하에서는 무게의 감소는 층 안에 삽입된 물 분자가 빠져나가는 것을 의미한다. 그리고 $250^\circ C$

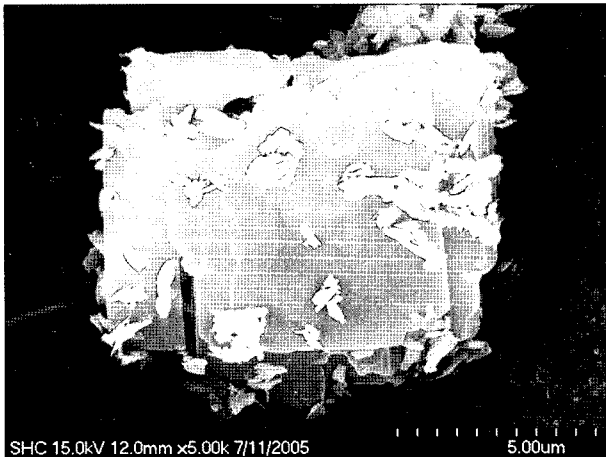


Fig. 3. SEM image of $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$.

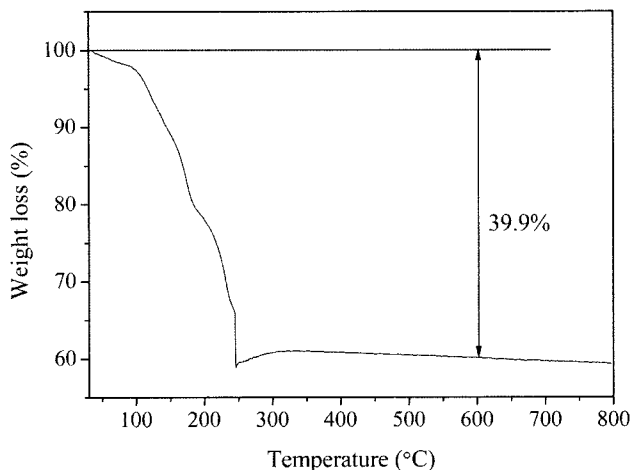


Fig. 4. TGA curve of $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$.

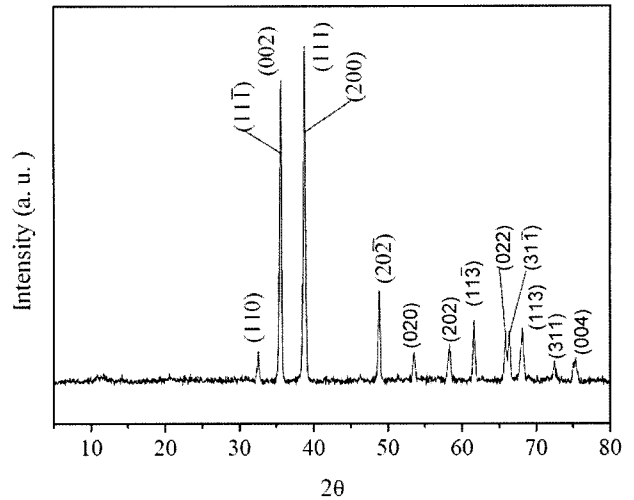


Fig. 5. XRD patterns and Miller indices of CuO obtained from $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ by the thermal treatment at $600^\circ C$.

이내에서의 무게의 감소는 화합물에서 유기화합물인 아세트산이 타 없어지고 탈수가 되면서 CuO가 생기는 과정이다. 즉, $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O \rightarrow 2CuO + 2H_2O + CH_3COOH$ 과정에 의해서 CuO가 생성되고, $600^\circ C$ 까지 39.9%의 무게 감소는 이론으로 계산한 37.7%와 거의 일치한다. 이것은 Masciocchi 등이 측정 한 TGA 결과와 일치한다[19].

Fig. 5는 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물을 $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리를 하여 얻은 CuO 화합물의 X-선 회절 패턴이다. X-선 회절 패턴으로부터 순수한 CuO가 생성됨을 확인하였다. 이 화합물은 $C2/c$ 공간군(space group)에 해당되며, $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.545^\circ$ 격자상수를 가진다(JCPDS 45-0937)[20]. Fig. 6은 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물을 $600^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리를 하여 얻은 CuO 화합물의 SEM 사진들이다. Fig. 6(A)에서 구형의 CuO 입자들이 판상구조를 유지하면서 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6(B)은 Fig. 6(A)을 확대해서 본 사진이다. CuO 입자로 만들어진 판과 판 사이의 공간을 뚜렷하게 볼 수 있다. 그리고 Fig. 6(B)으로부터 200~600 nm의 비교적 균일한 입자 크기를 가진 CuO가 생성됨을 확인하였다. 이와 같이 판상 구조를 유지하고 수백 nm 입자의 CuO 화합물인 생기는 이유는 전구체로 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물을 사용했기 때문이라고 생각된다.

X-선 회절 패턴으로부터 구한 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 화합물의 층간 거리는 9.27 \AA 이다. 따라서 200~600 nm의 구형의 크기를 얻으려면 수 백개의 $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 층들이 한 개의 덩어리로 존재해야 한다. 즉, $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$ 의 판들이 수 백개가 붙어 있는 커다란 판 덩어리로 되어 있다고 판단된다. 그리고 이들의 판들이 열처리에 의해서 CuO가 형성 될

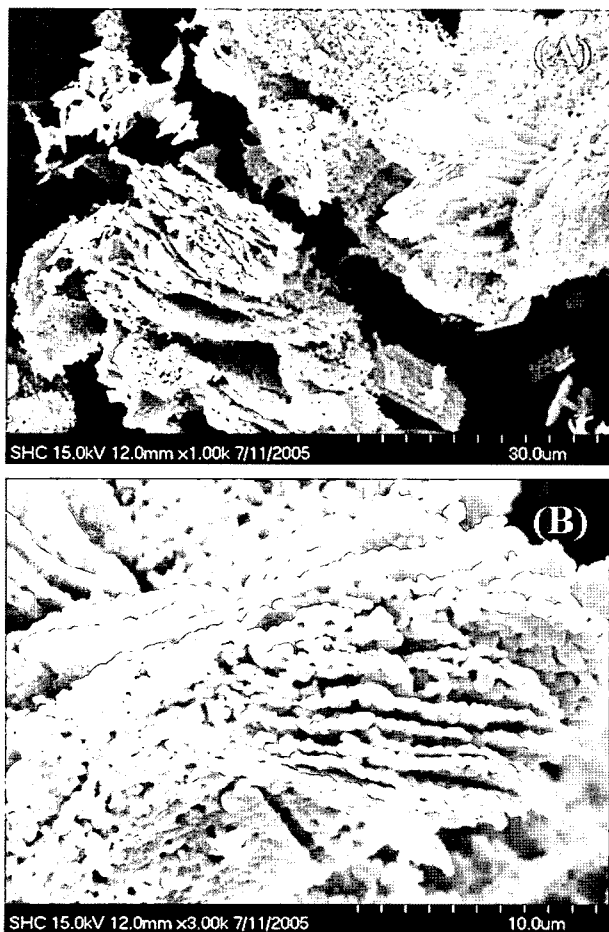


Fig. 6. SEM images of CuO obtained from $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ by the thermal treatment at 600°C .

때 200~600 nm의 구형이 형성된다고 예측된다. Fig. 6(B)과 같이 커다란 판들 사이에 떨어져 있는 공간은 그대로 유지하면서 CuO가 생길 것이다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물을 로(furnace)에 넣고 고온(600°C)에서 1시간 소성을 하여 수백 nm의 CuO를 쉽게 얻을 수 있었다. 그리고 선구물질로 사용한 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 응집된 상태를 유지하면서 CuO가 형성됨을 확인하였다.

4. 결 론

층상구조를 가진 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물을 합성한 후, 이것을 전구체로 사용하여 CuO를 합성하였다. 600°C 에서 열분해를 통해 200~600 nm의 CuO 나노입자를 얻었다. 이 때 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 판들이 수 백개가 붙어 있는 커다란 판들의 형태 때문에 생성된 200~600 nm의 CuO가 응집되면서 판상 구조를 하고 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] J.B. Reitz and E.I. Solomon, "Propylene oxidation on copper oxide surfaces: electronic and geometric contributions to reactivity and selectivity", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11467.
- [2] S. Anandan, X. Wen and S. Yang, "Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells", *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 35.
- [3] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [4] G.H. Du and G.V. Tendeloo, "Cu(OH)₂ nanowires, CuO nanowires and CuO nanobelts", *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 64.
- [5] Z.L. Wang, X.Y. Kong, X. Wen and S. Yang, "In situ structure evolution from Cu(OH)₂ nanobelts to copper wires", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8275.
- [6] C.L. Zhu, C.N. Chen, L.Y. Hao, Y. Hu and Z.Y. Chen, "Template-free synthesis of Cu₂Cl(OH)₃ nanoribbons and use as sacrificial template for CuO nanoribbon", *J. Cryst. Growth* 263 (2004) 473.
- [7] C.L. Zhu, C.N. Chen, L.Y. Hao, Y. Hu and Z.Y. Chen, "In-situ preparation of 1D CuO nanostructures using Cu₂(OH)₂CO₃ nanoribbons as precursor for sacrifice-template via heat-treatment", *Solid St. Commun.* 130 (2004) 681.
- [8] L. Zhang, J.C. Yu, A.W. Xu, Q. Li, K.W. Kwong and S.H. Yu, "Peanut-shaped nanoribbon bundle superstructures of malachite and copper oxide", *J. Cryst. Growth* 266 (2004) 545.
- [9] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.L. Lu and S.Z. Shi, "Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method", *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 130.
- [10] C.T. Hsieh, J.M. Chen, H.H. Lin and H.C. Shih, "Synthesis of well-ordered CuO nanofibers by a self-catalytic growth mechanism", *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3316.
- [11] Z.S. Hong, Y. Cao and J.F. Deng, "A convenient alcohol-thermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles", *Mater. Lett.* 52 (2002) 34.
- [12] L. Sun, Z. Zhang, Z. Wang, Z. Wu and H. Dang, "Synthesis and characterization of CuO nanoparticles from liquid ammonia", *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1034.
- [13] A.I. Khan and D. O'Hare, "Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications", *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3191.
- [14] H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, "Anionic surfactants between double metal hydroxide layers", *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427.
- [15] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu and M. Drillon, "Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties", *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 169.
- [16] S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki and M. Hattori, "Anion exchange reactions in layered basic copper slats", *Solid St. Ionics* 53-56 (1992) 527.

- [17] P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick and M. Drillon, "Ferro/antiferromagnetism mediated by interlayer organic spacers in layered copper (II) compounds", *Chem. Commun.* (1996) 1107.
- [18] W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama, "Controllable magnetic properties of layered copper hydroxides, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$ (X = carboxylates)", *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 281.
- [19] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli and P. Porta, "Preparation, characterization, and ab initio X-ray powder diffraction study of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 252.
- [20] S. Asbrink and L.J. Norrby, "A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s", *Acta Cryst. B*26 (1970) 8.