Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 12, No. 1, 2005

가수분해법에 의해 제조된 아산화구리 나노분말을 이용한 과산화수소 탈수 연구

엄영랑 · 김홍회 · 오정석 · 이창규*
한국원자력 연구소, 원자력재료기술개발부, 대전 유성우체국 사서함 105, 305-600

Study on the Properties of Catalase Activity Using Cuprite Nano-Particles Synthesized by Hydrolysis Method

Y. R. Uhm, W. W. Kim, J. S. Oh, and C. K. Rhee*
Department of Nuclear Materials Technology Development,
Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, 305-600, Korea
(Received 20 January 2005 ; Accepted 15 February 2005)

Abstract Cu_2O nano cubes with high catalase activity were synthesized by reduction of freshly prepared Cu in distilled water at 40°C and their catalase activities of H_2O_2 were studied. Transmission electron microscopy (TEM) observation showed that most of these nanocubes were uniform in size, with the average edge length of 30 nm. Selected area electron diffraction of TEM revealed that the nanocube consisted of single crystalline Cu_2O, but it changed to CuO phase. The catalase activity depends on the amount of both cuprite phase and surface area.

Keywords : Cuprite, Hydrolysis catalase activity, Nanocube

1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 재료는 결정립계의 높은 부피 분율로 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 특히 나노분말을 나노튜브[2], 나노막대[3], 나노큐브[4-5]등의 모양으로 제조할 경우 특성이 바뀌는 경우가 있다. 이러한 나노 분말 중 p-type 반도체인 나노 구리산화물은 organic synthesis의 과정에서 반응 편리성 때문에 촉매제로 많이 쓰이는 물질이다[6-7]. 그러나 이러한 나노분말을 촉매제로 사용하는 heterogeneous catalytic 효과는 생태학적으로 안정하고 편리하나 선택성이 낮거나 고온이나 압력이 필요한 경우가 많다[6]. 이러한 촉매 반응 시 선택성 및 반응성을 증대시키기 위하여 최근 나노분말을 촉매제로 이용하려는 경향이 있다. 촉매 효과를 높이기 위한 몇 가지 방법 중 분말 크기를 줄이는 것과 분말 형상을 조절하여 분말 표면의 효과를 극대화 시키는 두 가지 방법은 분말의 비표면적과 결합구조에 영향을 주는 매우 효과적인 방법이다.

나노분말 아산화구리(Cu_2O)는 다양한 방법으로 제조가 가능하며[5,9] 특히 나노큐브의 경우 wet chemical reduction법으로 서브마이크론 크기(약 530 nm)로 실온에서 제조 가능함이 보고된 바 있다[5]. 아산화구리는 주로 나노 분말에서 제조되며 아직까지 서브마이크론 크기의 큐브보다 작은 수십 나노(nm) 크기의 나노큐브는 제조된 바 없다. 본 연구에서는 edge 길이가 30 nm 이하인 아산화구리 나노큐브 분말을 제조함에 있어 Cu 금속분말을 이용하여 증류수 내에서 가수분해하여 아산화구리를 제조하는 새로운 방법을 시도하여 수십 나노(nm) 크기의 아산화구리 나노큐브를 제조하였다. 시료 제조에 이용된 구리 금속분말은 부양증발가스응축장치 levitational gas condensation method(LGC)[10]로 제조한 평균 30 nm 크기의 나노분말이다. 이러한 수십 나노 크기

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

의 아산화구리 큐브형태의 분말이 실온에서 높은 활성을 가지는 이종 촉매제(heterogeneous catalysis)로 이용할 수 있는 가능성 여부를 평가함에 있어 catalase activity를 이용하였다.

2. 실험방법

가수분해 반응에 사용된 고순도 구리 나노분말은 부양증발가스응축법에 의하여 제조 되었다[10]. 이 나노분말은 10분 동안 증류수에서 초음파 분산시킨 후 40°C에서 6시간 동안 수화반응을 진행시켰다. 수화반응 후 생성된 겔 형태의 분말은 0.2 μm 기공 크기의 필터 통과 40°C에서 12시간 건조시켰다. 건조 후 분말은 밝은 빨간색을 띄는 Cu_2O로 생성되었다. 결정상 및 결정구조는 X-선 회절분석(XRD), 시료 형상, 표면상태 및 크기는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다.

과산화수소수의 탈수는 열적으로 독립된 화학반응기(부피: 10 ml)에서 수행되었다. 물과 메탄올 (부피비 1 : 1)의 혼합물은 반응기 내의 버블 관에 의하여 50°C로 가열되었다. 화학 반응에 사용된 과산화수소수의 양은 1.7 mmol(170 mmol/l)이며 나노분말은 0.01 g이 사용되었다.

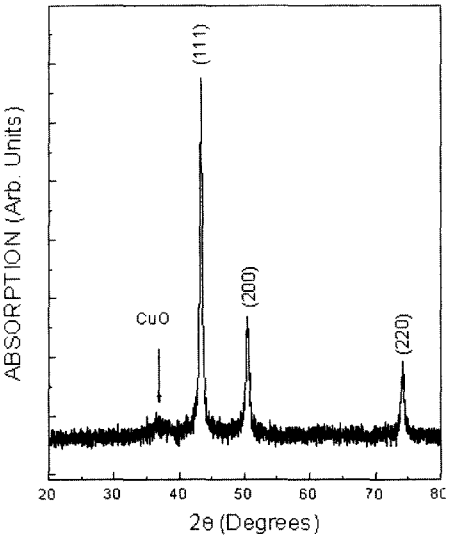
3. 결과 및 토의

부양증발가스응축 법으로 제조된 구리 나노분말의 X선 회절도는 그림 1(a)에 나타내었다. 결정상은 모두 FCC의 구리(Cu)이며 이 시료의 미세구조는 투과전자현미경(JEM-200 CX)을 이용하여 관찰하였다. 분석결과 구형의 형상을 가지며 시료제조 과정에서 분말 취급의 안전성과 용이성을 위하여 부동태 피막 처리를 하였으므로 구형 분말 최외각에 링 모양의 2-3 nm 두께의 산화피막이 관찰 되었다. (그림 1(b)). 분말의 입도 분포는 15 nm에서 40 nm임을 확인하였다.

부양증발가스응축장치로 제조한 구리분말을 증류수에서 수화반응시키면 모두 구리산화물이 제조된다. 제조된 구리산화물 분말의 X선 회절도는 그림 2에 나타내었다. 일반적으로 구리산화물은 산화구리(CuO) 와 아산화구리(Cu_2O)의 두 가지로 나타난다. 산화구리는 hexagonal이며 아산화구리는 cubic 혹은 orthorhombic 의 결정구조를 가진다[12]. 수화 반응 후 제조된 분말은 모두 아산화구리로 제조되었음을 X선 회절도로 확인할 수 있었다. 구리 금속 분말이 증류수 내에서 아산화구리로 상변태될 때의 화학식은 다음과 같다.

$$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + H_2 \quad (1)$$

아산화구리 분말의 격자 상수는 4.268 Å(table parameter value a = 4.270 Å[11])이다. 반응온도는 아산화구리 생성에 매우 중요한 역할을 한다. 본 실험에서는 40°C에서 수화반응을 수행하였다.



(a)

(b)

Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern for Cu powder and (b) TEM image for Cu.

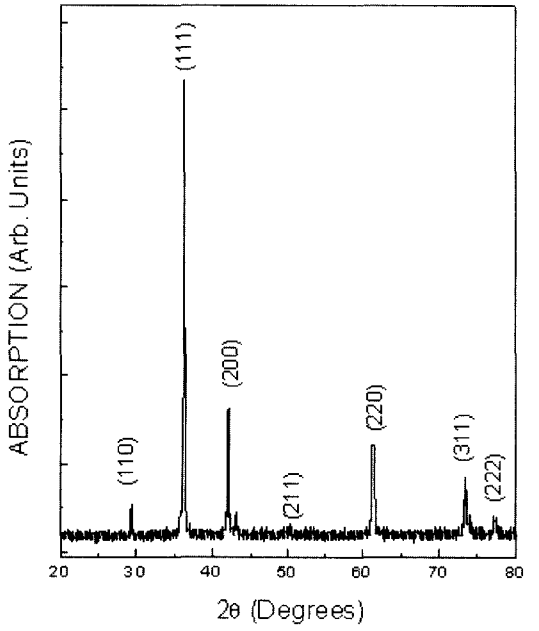


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern showing the oxidation evolution from Cu to Cu_2O.

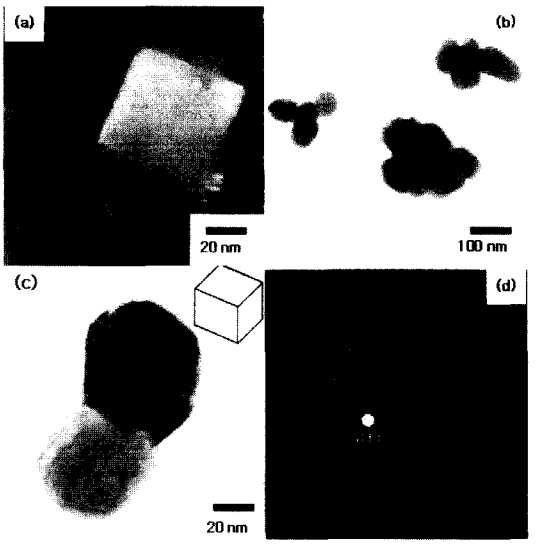


Fig. 3. TEM images of (a) dark field, (b) bright field of the Cu_2O nanocubes, (c) a typical nanocube, the inset is a schematic illustration of the nanocube, and (d) the corresponding electron diffraction pattern.

수화반응에 의해 제조된 아산화구리 분말의 투과전자현미경 사진은 그림 3에 제시하였다. 아산화구리 분말은 모두 나노큐브 형태를 가짐을 확인하였다. 그림 3(a)는 큐브형상의 암시야상(dark field image)이고 그림 3(b)는 나노큐브들의 명시야상(bright field image)이다. 모두 solid cube 형태로 제조되었다. 대부분의 분말은 일정한 크기를 가지는데 평균 edge length는 약 30 nm이다. 시료 내에 매우 작은 입자와 입자 크기가 50 nm 정도로 커진 경우가 존재하는데 이는 나노 큐브가 매우 작은 입자에서부터 자라난다는 것을 의미한다. 그림 3(c)는 시료 내에 가장 분포가 많은 전형적인 나노 큐브의 형상과 이 나노 큐브의 3차원 형상을 나타낸 것이다. 그림 3(d)는 단결정 아산화구리 나노큐브의 국소부위전자회절상(SAED)을 나타낸다. 각 spot들은 X선 회절도와 비교하여 (011), (101) 그리고 (211) 회절면을 나타낸다. [011]은 정대축이다. 이 투과전자현미경 사진으로 Cu_2O는 수십 나노미터 크기의 큐브형태로 제조되었음을 확인 할 수 있었으며 X선 회절도와 더불어 Cu_2O는 수화반응은 마지막 단계임을 확인 할 수 있었다.

이전의 연구에서 수화반응으로 금속 분말로부터 알루미나 나노섬유, 마그헤마이트 나노 막대와 같이 다양한 형태의 산화물을 제조 할 수 있었으며[13-14] 이러한 기형적인 형상의 제조는 알루미늄(Al), 철(Fe) 등의 금속 표면의 안정한 부동태 피막이 증류수 내에서 수화반응시 일부가 etching되면서 분말 표면에 홀과 같은 결함 부분이 생겨나 이 부분에서 미량의 산소나 수산화기와 접촉하면서 산화물이나 수산화물이 자라나는 것으로 확인되었다[13-14]. 금속분말은 표면의 홀을 통해서만 산화물이나 수산화물이 생성되므로 그 형상은 구형이 아닌 기형적인 모양으로 생성된다. 나노큐브 역시 구리 표면의 부동태 피막의 존재에 의하여 큐브의 형상으로 자라난 것으로 볼 수 있다. 이러한 형상과 관련된 메커니즘은 이후 연구에서 좀 더 심도있게 다룰 것이다. 수화반응으로 제조된 분말은 모두 높은 비표면적을 가진다[12-13]. 이는 이들 분말의 표면이 촉매나 리간드제조 반응 시에 높은 반응성을 보일 수 있음을 의미하며 보통 이러한 분말들은 heterogeneous catalysis로서 기대된다.

수화반응으로 제조된 아산화구리 나노큐브의 표면상태를 확인하기 위하여 fourier - transform infrared (FT-IR) spectrometer를 이용하였다. 그림 4(a)는 아산화구리 나노큐브의 FT-IR 스펙트럼이다. 스펙트럼

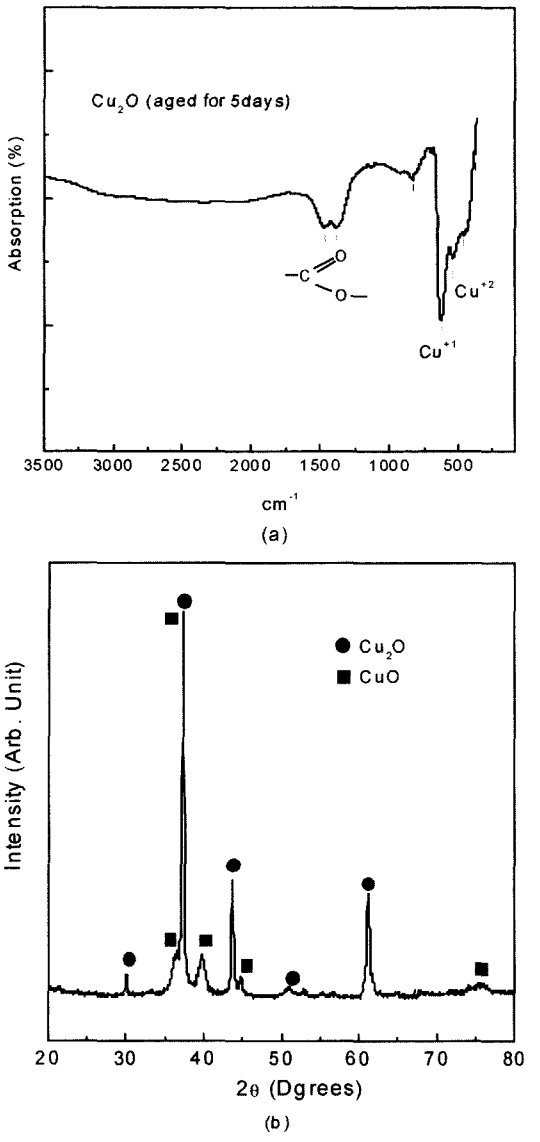


Fig. 4. (a) The FT-IR spectrum for nanocube Cu_2O and (b) its XRD pattern.

에서 나타난 540 cm^{-1}와 627 cm^{-1}의 peak은 각각 Cu_2O 와 CuO에 해당한다. 이는 이전의 X선 회절도와는 다른 결과이다. 제조된 분말의 FT-IR 측정은 시료 제조 후 5일 경과 후에 이루어졌고 공기 중에 있던 아산화구리가 주변의 수분 영향으로 일부 CuO 상으로 상변태된 것으로 볼 수 있다. 5일이 지난 시료의 X선 회절도는 Fig. 4(b)와 같이 Cu_2O와 CuO가 각각 56.7%와 43.5% 존재하는 것으로 확인되었다. 미량의 carbonate groups도 분말 표면에서 관찰되었다.

Table 1. Catalase activities of Cu_2O nano cubes

Sample	H_2O_2 conversion % (molar)
Cu_2O (Commercial)	10.6
Cu_2O nanocube	98.0
Cu_2O nanocube (aged 5 days)	62.1

과산화수소수 탈수(catalase activity)실험은 redox process의 촉매활성도를 나타내는 지표역할을 한다. 과산화수소수 탈수 과정이란 hydrogen peroxide에서 산소분자를 분리해 내는 것으로 실험적인 catalase activity의 정의는 환원이며 촉매특성과 촉매구조(coordination compounds, oxides, etc.)를 연구하는데 있어서 매우 우수한 방법이다[15]. Co, Mn, Fe, Cu hydroxides의 촉매활성도 역시 이와 같은 방법으로 측정된다[15]. 이 연구의 목적은 폐놀물질에 오염된 물의 화학적 중독 메커니즘과 이를 정화하는 연구와 관련되어 있다[15]. 반응도는 시간에 따라 변하며 이는 Cu_2O - CuO의 일시적인 상변태에 기인한다. 수화반응으로 제조된 아산화구리 분말의 과산화수소수 탈수 효과는 표 1에 제시 되었다. 수화반응 후 분말을 바로 이용한 경우와 제조 후 5일이 경과한 후 분말을 이용한 경우 그리고 서브마이크론 크기의 상용분말을 이용한 경우를 비교하였다. 그 결과 입자 크기는 촉매 특성에 매우 중요한 변수임을 확인하였으며 수화반응 직후 순수한 아산화구리 상태에서 반응한 분말의 활성도가 높음을 확인하여 Cu_2O와 CuO상의 분포도 중요한 변수임을 확인하였다. 분말의 크기는 상용분말과의 비교에서 촉매 반응의 가장 큰 중요 요소임을 확인 할 수 있었다. 또한 나노분말의 경우 Cu_2O상이 CuO보다 촉매 효과가 현저히 뛰어남을 확인 하였다.

4. 결 론

나노큐브 Cu_2O는 구리 나노분말을 수화반응 후 건조하는 매우 새롭고 간단한 방법으로 제조되었다. 과산화수소수 탈수 실험을 통하여 아산화구리 나노큐브의 높은 촉매 활성도를 확인 할 수 있었다. 이 수화반응으로 제조된 분말은 나노크기의 Cu_2O상이 기존의 CuO 촉매보다 반응성이 뛰어남을 확인하였으

며 이러한 새로운 나노큐브 분말을 이용하여 organic synthesis의 새로운 제조 공정을 확립할 수 있을 것이다.

감사의글

본 연구는 과학기술부 나노핵심사업인 "나노촉매사업단"의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. H. Gleiter : Adv. Mater., **4** (1992) 474.
2. A. M. Morales and C. M. Lieber : Science, **279** (1998) 208.
3. Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang : Science, **291** (2001) 1947.
4. Y. G. Sun and Y. N. Xia : Science **298** (2002) 2176.
5. Z. Wang, X. Chen, J. Liu, M, Mo, L. Yang and Y. Qian : Sol. Stat. Comm., **130** (2004) 585.
6. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan : Nature, **358** (1992) 220.
7. S. Bordiga, C. Paze, G. Berlier, D. Scarano, G. Spoto Azecchina and C. Lamberti : Catal. Today **70** (2001) 91.
8. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Taracon : Nature, **407** (2000) 496.
9. T. Tanija, R. Chandra, R. Banerjee and P. Ayyub : Scripta Mater., **44** (2001) 1915.
10. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee : Phys. Stat. Sol. A, **201(8)** (2004) 1934.
11. A. H. Chokshy, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter : Scr. Met., **23** (1989) 1679.
12. J. F. Pierson, A. Thobor-Keck and A. Billard : Appl. Surf. Sci., **210** (2003) 359.
13. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K.Rhee : Scripta Mater., **50** (2004) 561.
14. J. H. Park, M. K. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim : Mater. Sci. Eng. A, **375-377** (2004) 1263.
15. J. P. Busalmen, M. Vazquez and S. R. Sanchez : Electrochimica Acta, **47** (2002) 1857.