

## 부양가스증발응축법에 의해 제조된 구리산화물 나노분말의 촉매 특성 연구

엄영랑 · 김흥희 · 오정석 · 이창규\*

한국원자력 연구소, 원자력재료기술개발부, 대전 유성우체국 사서함 105, 305-600

### Study on the Catalytic Properties of Copper Oxide Nanoparticles Synthesized by Levitational Gas Condensation (LGC) 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 16 February 2005)

**Abstract** The copper oxide nano powders were synthesized by levitational gas condensation(LGC) method, and their high heterogeneous catalytic effects of oxidation of 2,3,5-trimethyl-1,4- hydroquinone (TMHQ) and catalase activity were studied. The observation of transmission electron microscopy (TEM) shows that most of these nano powders are uniform in size, with the average particle size of 35 nm. The nano powder consists of mainly  $Cu_2O$ , but it is aged to  $CuO$  phase. The catalytic effect which was clarified by oxidation of TMHQ and catalase depends on the amount of cuprite phase and the particle size.

**Keywords** : Copper oxide, Heterogeneous catalytic effect

#### 1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 재료는 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 나노분말 제조과정은 크게 균질해상성 및 응축과정을 통하여 분말을 제조하는 기상합성법과, 불필을 사용하여 분말을 분쇄시켜 나노화 시키는 기계적 분쇄법, 금속염의 수용액에 침전제나 환원제를 가하여 수용액에서 금속이나 산화물 분말을 제조하는 액상법 등을 들 수 있다<sup>2-4)</sup>. 일반적으로 물리적으로 제조되는 기상합성법의 경우, 고순도의 분말을 제조할 수 있다는 장점이 있지만, 제조할 수 있는 분말이 한정되어 있고, 에너지 소비가 크다는 단점이 있다. 또한 기계적 분쇄법이나 액상법은 대량생산이 가능한 반면 분쇄도구에 의한 분말 오염의 문제점을 가지고 있다. 나노분말 제조 시 요구되는 성질은 오염되지 않는 고순도와 균일한 크

기를 갖는 분말들이 서로 응집(agglomeration)되지 않아야 한다. 이러한 요구조건을 잘 만족시켜주는 나노분말제조방법으로 기상응축법의 일종으로 에너지 소비가 적은 새로운 방식의 부양증발가스응축법 (Levitational gas condensation, LGC)<sup>5)</sup>이 있다.

구리(Cu)와 구리산화물은 유기물 제조 시에 산화제, 응축제 등의 용도에 기술적 편리성 때문에 광범위하게 이용된다. 그러나 구리나 구리산화물을 이러한 유기물 제조 과정에 촉매로 이용하는 경우 대부분 반응성이 낮거나 고온 고압 분위기에서 화학 반응을 유도하는 경우가 많다. 이러한 이유 때문에 반응성과 촉매 활성을 높여주기 위하여 촉매제로 사용되는 구리나 구리산화물의 나노분말을 이용하는 경향이 두드러지고 있다<sup>5,6)</sup>.

헤테로 촉매제는 생태학적으로 안정하고 기술적으로 매우 편리하다. 그러나 구리산화물계 분말을 헤테로 촉매제로 사용하는 경우는 반응속도가 느리며 효

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

과가 높지 못한 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 때문에 본 연구에서는 실온에서 높은 활성을 가지는 구리산화물 나노분말을 제조하여 효과적인 헤테로 촉매를 개발하며, 이러한 분말의 촉매효과가 높아지는 조건을 확인하고자 하였다. 나노분말의 제조는 고순도의 균일한 크기를 가지면서 분말의 응집(agglomeration)되지 않는 부양증발가스응축법을 이용하였다.

## 2. 실험방법

증발-응축법의 일종인 부양가스응축법은 서로 반대 방향으로 감겨진 두 대의 유도 코일에 전류를 걸어 주게 되면 각각의 코일에 서로 다른 방향으로 유도 전류가 생성되고 이로 인해 하부코일 내부에 중력에 대항하는 자기 모멘트를 생성시켜 용융된 금속 구를 공중에 부양시킨 상태에서 지속적으로 증발 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다<sup>5)</sup>. 분말시료는 0.43 mm의 구리(Cu)금속 와이어(wire)를 아르곤(Ar)과 산소(O<sub>2</sub>)의 분위기에서 5 kW의 유도 전류를 흘려주어 제조하였다. 구리 와이어의 입력속도(VCu)는 15 mm/min이며 혼합가스 Ar과 O<sub>2</sub>의 압력은 17 kPa로 유지하면서 Ar가스 유속을 2 l/min로 O<sub>2</sub>의 유속은 0.2 l/min으로 고정된 상태에서 구리산화물을 제조하였다. 제조된 분말의 촉매 활성도 평가는 다음 두 가지 과정을 이용하여 규명 하였다.

### 2.1. 2,3,5-TRIMETHYL-1,4-HYDROQUINONE의 산화반응

TMHQ의 산화과정은 가열온도가 일정하게 조절되는 챔버내에서 수행 되었다. 물과 메탄올이 1:1로 혼합된 액체를 이용하여 50°C에서 반응시킨다. 반응시 분말과 용액 농도는 TMHQ가 0.66 mmol이며 나노분말은 1 mmol비로 이용되었다. 나노 산화물과 반응한 TMHQ의 반응량은 전체 화합물 양에서 산화된 양을 30분 동안 측정하여 계산한다. TMHQ와 TMQ의 양은 chromatograph Chrom-4를 이용하여 확인하였다<sup>9)</sup>.

### 2.2. Catalase activity

과산화수소수의 탈수는 열적으로 독립된 화학반응기(volume 10 ml)에서 수행되었다. 물과 메탄올(1:1 in volume)의 혼합물은 반응기 내의 버블관에

의하여 50°C로 가열되었다. 화학 반응에 사용된 과산화수소수는 1.7 mmol (170 mmol/l)이며 나노 분말은 0.01 g이 사용되었다. 촉매 특성 연구에는 다음 두 가지의 화학반응 모델이 사용된다. 첫 번째는 공기 중에서 나노 구리산화물과 2,3,5-trimethyl-1,4-hydroquinone(TMHQ)의 산화과정이다<sup>7)</sup>. TMHQ는 토코페롤 제조중에 2,3,6-trimethyl phenol의 수산기를 산화시키는 중간단계 물질로 이를 다시 산화시키면 TMQ(trimethyl quinone)이 되는 물질이다. 나노 구리산화물은 TMHQ를 TMQ로 산화시키는 단계에서 사용된다. 두 번째는 과산화수소수에 나노구리산화물 분말을 넣어 탈수 양을 측정하는 catalase activity<sup>8)</sup>이다.

## 3. 결과 및 토의

부양가스증발응축법은 반대방향으로 감겨진 두 개의 유도코일 내부에 구리 와이어를 두고 전류를 걸어 주면 열이 발생하면서 와이어를 녹이고, 동시에 유도 코일에서 발생된 로렌즈 힘 즉, 자기력에 의하여 용융된 액체 금속구가 공중에 부양된다. 이때 용융된 금속구 표면에서 구리원자가 증발하면서 산소와 결합하여 아산화구리나 산화구리가 되며, 빠른 응축과정을 거쳐 나노 분말이 형성된다. 나노 분말의 결정구조는 K $\alpha$ -Cr을 사용하는 X선 회절기를 이용하여 측정하였다. 결정격자는 blocks of coherent scattering(BCS)법에 의하여 계산하였다. 그림 1(a)에는 부양가스증발응축법으로 제조한 순수한 구리 산화물 분말의 X선 회절도이다. 그림에서 BCS법에 의해 계산된 분말의 입도는 35 nm이다. 산소를 가압하여 제조한 35 nm 크기의 산화물 분말은 대부분 아산화구리(cuprite-Cu<sub>2</sub>O)가 생성되었으며 아주 미량의 산화구리(tenorite-CuO)상이 존재하였다. 이는 전기폭발법이나 화학적 방법으로 제조할 경우 얻어지는 산화물의 대부분이 산화구리(CuO)인 것과 대조가 된다. 일반적으로 아산화구리는 제조 조건이 까다롭고 어려우며 서브마이크론이나 마이크론 크기 이상에서는 대부분 구리산화물 상은 모두 산화구리로 제조된다. 또한 기준에 촉매분말로 주로 이용되는 구리산화물상 역시 산화구리이다. 아산화구리(Cuprite)의 격자상수는  $a = 4.268 \text{ \AA}$ 이다<sup>10)</sup>. 그러나 제조된 아산화구리를 공기 중에서 오랜 시간 방치하면 산소와 결합하여 다시 산화구리

(tenorite)상이 생성되었다. 이는 과산화수소수 탈수 실험 시 사용한 아산화구리 분말이 7일 이상 공기 중에 방치될 경우 반응성이 저하되는데서 확인할 수 있었으며 촉매실험 과정에서 언급하고자 한다. 산화구리는 monoclinic구조를 가지며 공간그룹은 C2/c이다. 격자상수는  $a_0 = 4.6837$ ,  $b_0 = 3.4226$ ,  $c_0 = 5.1288$  Å,  $\beta = 99.540^\circ$ 로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 측정결과로 얻은 산화구리의 격자상수는  $a_0 = 4.690$  Å,  $b_0 = 3.423$  Å,  $c_0 = 5.130$  Å,  $\beta = 99.4^\circ$ 이다.

부양증발가스응축법으로 나노 산화물 분말을 제조할 경우 산소 가압 양과 금속와이어의 feeding 속도와 가스분위기를 조절함으로써 산화물상과 입도를 조절할 수 있다<sup>5)</sup>. 구리산화물 제조시 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO의 조성을 다양하게 제조하였으며 특히, 와이어 feeding을 조절하여 구리 산화물 분말의 평균 입도가 35 nm와 88 nm의 두 가지로 구분하여 제조하였다. 시료 제조법에 따른 분말 특성을 비교하기 위하여 기상 합성법의 일종인 전기 폭발 장치<sup>11)</sup>와 화학적 합성법을 이용하여 구리 산화물 분말을 제조하였다. 이 경우 제조된 대부분의 산화물 분말은 산화구리(CuO)였다. 표 1은 실험에 사용된 나노구리산화물 분말의 조성을 나타낸다. ①은 화학적 제조법(sol-gel법)으로 제조한 CuO이며 ②는 전기폭발법으로 제조한 나노 분말이다. ③-⑤라고 이름을 붙인 분말들은 feeding과

가스 분압을 이용하여 88 nm 크기를 가지도록 제조한 분말이다. ⑥-⑮라고 이름을 붙인 분말들도 부양 증발가스응축법으로 제조한 분말들로 35 nm 크기의 분말이다.

부양증발가스응축법으로 제조한 구리 산화물의 상과 미세구조는 투과전자현미경(JEM-200 CX)를 이용하여 관찰하였다. 그림 1(b)에서 구리 산화물은 구형이며 대부분 아산화구리로 분말 크기는 35 nm로 제조되었다.

### 3.1. 나노크기의 구리산화물 분말을 이용한 2,3,5-TRIMETHYL-1,4-HYDROQUINONE의 산화 반응 시 촉매 반응 연구

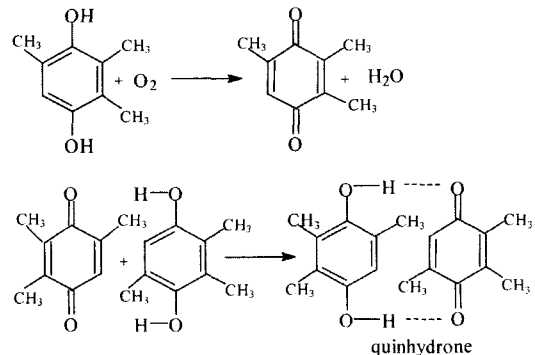
구리산화물은 유기물제조 과정에서 산화제로서 촉매역할을 한다. 구리산화물이 촉매 특성을 가지게 되는 물리 화학적 특성은 표면 효과로 나타난다<sup>11-14)</sup>.

나노 분말에서 비표면적은 전체의 10%에 이르러 이로 인해 표면 효과가 극대화 된다. 구리 산화물 나노 분말의 이러한 촉매 특성을 확인하기 위하여 공기 중에서 액상의 2,3,5-trimethyl-1,4-hydroquinone (TMHQ)의 산화실험을 수행하였다. 나노 구리산화물의 촉매 활성도를 확인하기 위하여 전기 폭발법과 화학적 방식으로 제조한 분말과 부양가스증발응축법(LGC)으로 제조한 분말을 비교하였다.

TMHQ의 산화는 산화 반응 후 부산물의 양에 의하여 촉매 활성도를 확인할 수 있으며 구리 산화물을 촉매로 이용하는 대표적인 화학반응이다<sup>7)</sup>. TMHQ는 토코페롤 제조 중에 2,3,6-trimethyl phenol의 수산기를 산화시키는 중간단계 물질로 이를 산화하면 TMQ(trimethyl quinone)이 된다. 이러한 공기중에서 H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH내에 녹아있는 TMHQ의 산화반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. (selectivity on

Table 1. The composition of nano-copper oxides for the reaction of TMHQ oxidative dehydrogenation

Sample number	Phase composition, wt.%		
	Cu	Cu-O	CuO
①	-	-	100
②	-	15	85
③	4.5	67.5	28
④	20	62	18
⑤	17.7	70.7	11.7
⑥	-	99	1
⑦	-	100	-
⑧	1	99	-
⑨	0.7	97.2	2
⑩	0.5	93.5	6
⑪	24.1	70.6	5.3
⑫	5.4	88.4	6.2
⑬	16	80.8	3.1
⑭	20	74.1	6
⑮	10	80-82	8



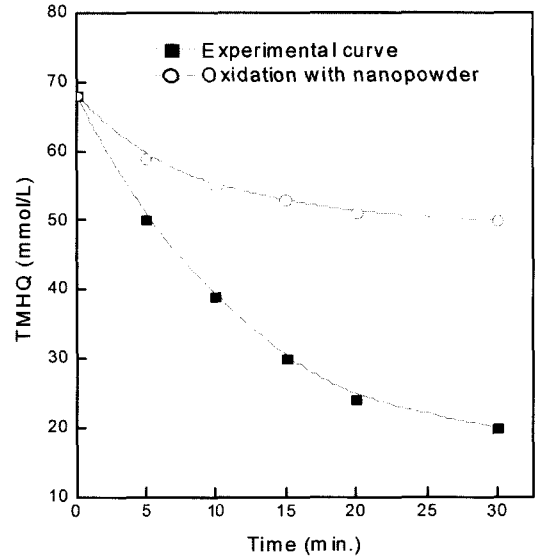
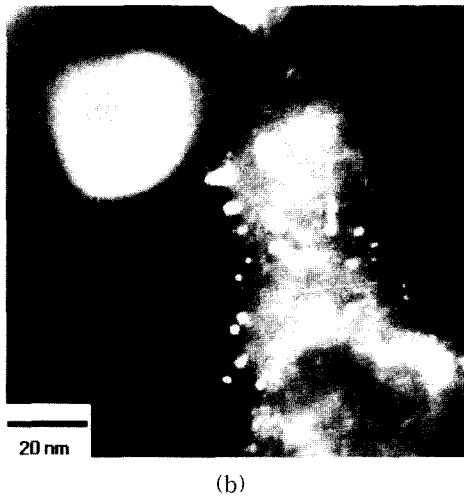
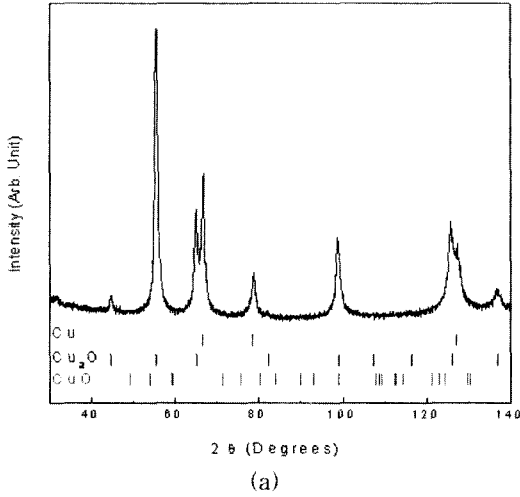


Fig. 2. Kinetic curves of TMHQ oxidation in presence of nano-sample ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) with average size of 35 nm synthesized by LGC method.

Fig. 1(a) X-ray diffraction pattern of nano-powder obtained in an oxygen-free medium with coherent size of BCS and (b) TEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nano particles in dark field.

TMQ>99.5%):<sup>14)</sup>

산화 반응후 남게 되는 TMQ는 complex-quinhydrone분자 생성시 이용되는 물질로 노화방지제 제조 등에 이용된다<sup>14)</sup>. 나노분말에 의한 산화반응시 촉매인 구리산화물 초기 분말양과 반응물인 TMHQ의 초기양의 합이 함께 나타난다. 때문에 나노 분말의 산화양은 반응에서 제외시키고 순수하게 생성된 TMQ의 양을 측정한다. 그림 2는 TMHQ 산화 반응에서 나타나는 Kinetic 곡선으로 LGC로 제조한 아산화구리상만 있는 시료 ⑦을 TMHQ의 산화반응에

촉매로 이용하여 얻은 TMHQ의 잔류량을 나타낸다. 산화 반응과정에서 반응이 급격히 진행되다가 15분이 경과되면 남아있는 TMHQ양이 일정해지는 현상이 나타남을 알 수 있다. TMQ양은 초기값에서 남아 있는 TMHQ양을 빼면 얻을 수 있다.

구리산화물 분말 중 Cu 78%와  $\text{Cu}_2\text{O}$  22%를 포함하는 경우에는 촉매 활성을 나타내지 않았다. 즉, 시료 내에 산화구리가 존재하지 않으며 산화물 보다는 대부분 구리분말이 존재하는 시료는 촉매활성을 보이지 않은 것으로 이는 촉매활성이 순수한 Cu분말에서 나타나는 것이 아니라 나노 산화물 분말 중 Cu(I)와 Cu(II) 산화물 분말에 의존하는 것임을 확인할 수 있었다. 그림 3은 표 1에 나타낸 나노구리분말의 CuO와  $\text{Cu}_2\text{O}$  조성비에 따른 TMHQ의 산화정도를 나타 낸 것이다. 그래프로부터 나노 분말의 조성비와 크기에 따라 다음과 같이 세 그룹으로 나뉘음을 확인할 수 있었다.

그룹 1에서 ①은 sol-gel법으로 제조한 CuO이며 ②는 전기폭발법으로 제조한 나노 분말이다. 이 분말들의 촉매 활성은 마이크론 크기의 CuO분말을 사용하는 기준에 알려진 촉매 효과보다도 매우 낮은 값을 보였다. 그룹 2는 ③-⑤라고 이름을 붙인 분말들로 마이크론 크기의 CuO 분말을 사용하는 기준의

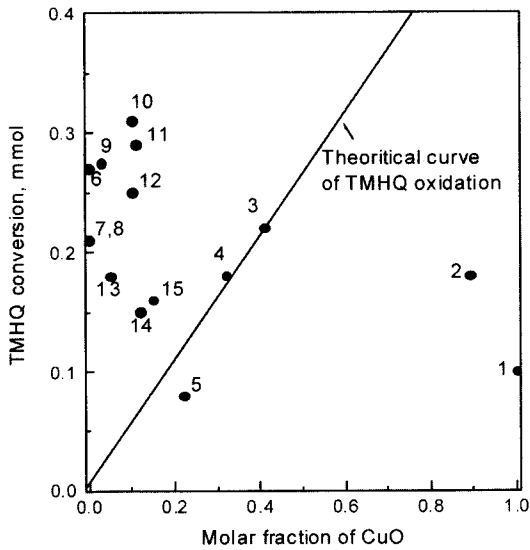


Fig. 3. Dependence of TMHQ conversion as a function of composition of nano-powders. The weight of samples is 1 mmol.

촉매 분말들과 비슷한 활성도를 보였다. 그룹 3은 ⑥-⑮라고 이름을 붙인 분말들로 부양증발응축법으로 제조한 35 nm 크기의 분말들로 CuO의 양이 전체 구리 산화물 양에서 0.15 mole을 넘지 않은 적은 양으로 대다수  $\text{Cu}_2\text{O}$ 인 나노 분말들이다. 이 그룹에 속한 분말들은 매우 높은 촉매 활성도를 보였다.

### 3.2. 나노 구리 분말을 이용한 과산화 수소수 탈수

과산화수소수 탈수(catalase activity)실험은 redox process의 촉매 활성도를 나타내는 지표역할을 한다. 과산화수소수 탈수 과정이란 hydrogen peroxide에서 산소분자를 분리해 내는 것이다<sup>15)</sup>. 표 2는 부양가스 증발응축법으로 제조한 나노크기의  $\text{Cu}_2\text{O}$  분말이 높

은 catalase activity를 보임을 나타낸다. 반응성은 표에서 나타나 듯이 35 nm 크기의 아산화구리 나노분말 시료를 약 7일 정도 장시간 공기 중에 방치하게 될 경우 반응성이 39.8%까지 저하되는데 이는 시료가 시간에 따라  $\text{Cu}_2\text{O}$ 에서  $\text{CuO}$ 로 상이 변하는 일시적인 상변태에 기인한다. 표에서 ⑥와 ⑮분말을 비교할 경우 입자크기는 촉매반응의 가장 중요한 요소임을 확인 할 수 있다. 입자 크기가 88 nm인 경우 57.7%의 반응성을 보였지만 입자 크기가 35 nm인 경우 98.9%로 대부분의 과산화수소수가 탈수되었음을 알 수 있다. 나노분말 크기가 같더라도 아산화구리와 산화구리 조성비에 따라 촉매 반응성이 달라짐을 ⑩와 ⑮분말을 비교하여 확인 할 수 있었다. 이는  $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 조성비도 촉매 반응에 직접적인 영향을 주는 것으로 확인 할 수 있다. 구리산화물 분말 중 전기폭발법, 화학적방법 등에 의해 제조된 분말들은 매우 낮은 탈수 특성을 보였다. (표 2) 이는 아산화구리와 산화구리 조성비 차이 외에도 제조법에 따른 표면효과의 영향으로 볼 수 있으며 차후 연구에서 다룰 예정이다. 이 실험 결과로 나노크기 부양가스증발응축법에 의해 제조된 구리산화물 분말이 높은 촉매활성도를 보이며 이는 유기제조물의 공정에 매우 중요한 요인이다.

## 4. 결 론

구리 와이어를 이용하여 부양가스증발응축법으로 구리산화물(아산화구리, 산화구리)을 제조할 경우 대부분 35 nm의 크기를 가지는 아산화구리( $\text{Cu}_2\text{O}$ )를 제조하였으며 이를 헤테로 촉매제로 이용하고자 하였다. 촉매제로서의 활성도는 TMHQ의 산화 실험과 과산화수소수 탈수 실험을 이용하여 확인하였다.

Table 2. Catalase activity of Copper oxides nano samples

Sample	$\text{H}_2\text{O}_2$ conversion %(molar)
① CuO (received by hydrolysis)	10.4
② CuO (Commercial)	10.1
③ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Commercial)	39.8
④ SDP CuO (by electroexplosion, CuO 85%, $\text{Cu}_2\text{O}$ -15% average particle size 90 nm)	20.7
⑤ Samples, obtained by gas-phase method (as-prepared ~99% $\text{Cu}_2\text{O}$ , average particle size 88 nm)	57.7
⑥ Samples, obtained by gas-phase method (as-prepared ~99% $\text{Cu}_2\text{O}$ , average particle size 35 nm)	98.9
⑦ (aged 7 days)	39.8

TMHQ의 산화 실험의 경우 이미 알려진 촉매제인 CuO분말을 이용한 경우보다 본 연구를 통하여 제조된 Cu<sub>2</sub>O 분말의 활성도가 높았으며 과산화수소수 탈수실험의 경우 분말 크기가 작고 아산화구리 조성비가 높은 경우 반응성이 99%까지 높아짐을 확인 할 수 있어 부양가스증발응축법으로 제조된 35 nm 크기의 분말이 모두 산화제로서 좋은 촉매 효과를 가짐을 확인할 수 있었다.

### 감사의글

본 연구는 과학기술부 나노핵심사업인 ‘나노촉매 사업단’의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan and J. Wang : Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology (Edited by H.S.Nalwa), Academic Press, **1** (2000) 1-21.
2. R. W. Siegel : MRS Bull., **15** (1990) 60.
3. S. Vemury, S. E. Pratsinis and L. Kibbery : J. Mater. Res., **12** (1997) 1031.
4. T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara, S. Ohara and K. Kodera : J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 261.
5. Y. R. Uhm, W. W. Kim, and C. K. Rhee : Phys. Stat. Sol. A, **201** (2004) 1934.
6. Z. Wang, X. Chen, J. Liu, M. Mo, L. Yang and Y. Qian : Sol. Stat. Comm., **130** (2004) 585.
7. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan : Nature, **358** (1992) 220.
8. V. G. Harchuk, I. P. Kolenko, L. A. Petrov and L. M. Guskova : Journal of organic chemistry, **22** (11) (1986) 2306.
9. J. Barrault, M. Abdellaoui and C. Bouchoule : Appl. Cat. B, **27** (2000) 225.
10. J. F. Pierson, A. Thobor-Keck and A. Billard : Appl. Surf. Sci., **210** (2003) 359.
11. Y. R. Uhm, W. W. Kim, S. J. Kim, C. S. Kim and C. K. Rhee : J. Appl. Phys., **93**(10) (2003) 7196.
12. S. Bordiga, C. Paze, G. Berlier, D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina and C. Lamberti : Catal. Today, **70** (2001) 91.
13. T. Tanija, R. Chandra, R. Banerjee and P. Ayyub : Scripta Mater., **44** (2001) 1915.
14. A. Ye. Yermakov, T. A. Feduschak, M. A. Uimin, A. A. Mysik, V. S. Gaviko, O. N. Chupakin, A. B. Shishmakov, V. G. Kharchuk, L. A. Petrov, Y. A. kotov, A. V. Vosmerikov and A. V. Korolyov : Solid Stat. Ionics, **172** (2004) 317.
15. J. P. Busalmen, M. Vazquez, and S. R. Sanchez : Electrochimica Acta, **47** (2002) 1857.