

유기-무기 혼성화합물로 부터 정육면체 Cu_2O 합성

송하철 · 국원근 · 허영덕*
단국대학교 화학과
(2005. 12. 19 접수)

Synthesis of Cubic Cu_2O from Organic-Inorganic Hybrid

Ha-Chul Song, Won-Kwen Kuk, and Young-Duk Huh*
Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received December 19, 2005)

요 약. 층상 구조의 유기-무기 혼성화합물 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 선구물질로 사용하여 Cu_2O 를 합성하였다. 75°C 의 수용액에서 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 글루코오스로 환원시켜서 정육면체 Cu_2O 를 합성하였다. 선구물질과 글루코오스의 효과를 조사하였다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 구조는 균일한 크기의 Cu_2O 를 만드는 데 중요한 역할을 한다.

주제어: Cu_2O , 유기-무기 혼성화합물

ABSTRACT. Cu_2O has been synthesized using the layered organic-inorganic hybrids, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a precursor. Cubic Cu_2O is synthesized by reducing $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ with glucose in water at 75°C . The effects of precursor and glucose are investigated. The structure of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ plays an important role in preparing the uniform size of Cu_2O .

Keywords: Cu_2O , Organic-Inorganic Hybrid

서 론

Cu_2O 는 2.0-2.2 eV의 띠틈 간격(band gap)을 가지고 있는 p-형 반도체 금속산화물이다. 따라서 태양에너지를 화학 또는 전기에너지로 전환시키는데 중요한 역할을 하는 화합물로 관심의 대상이 되고 있다. Cu_2O 를 광 촉매(photocatalyst)로 사용하면 600 nm 이하의 가시광선에서도 물 분자를 수소분자와 산소 분자로 분해가 가능하다. 최근에는 Cu_2O 를 전극 물질로 사용하여 리튬이온 전지의 효율을 높였다.^{1,6}

Cu_2O 는 산소 이온을 중심으로 4개의 구리이온이 정사면체의 구조를 유지하면서 결합되어 있다. Cu_2O 의 결정 모양은 정육면체(cube), 정팔면체(octahedron), 속빈 구형, 별 모양 등 다양하다. 일반적으로 수용액에서 Cu_2O 를 합성 할 때, 반응 시간이 길어질수록 결

정크기가 증가함과 동시에 결정 모양도 정육면체에서 팔면체 그리고 십이면체(dodecahedron)로 변하게 된다. 따라서 반응물의 농도, 반응 온도, 반응 시간, 환원제의 종류 등과 같은 여러 조건들을 변화를 주면서 특정한 결정 모양의 Cu_2O 를 합성한다.⁷⁻¹⁶ 대부분은 염화구리(CuCl_2) 또는 황산구리(CuSO_4) 등을 주로 사용하여 만든 구리이온의 용액에 NaOH를 첨가한 후에 환원제를 첨가하여 Cu_2O 를 만드는 방법을 사용한다. 이러한 경우에는 반응온도, 용매의 조건 등을 변화시키면서 반응 조건을 조절하지만, 수용액에 녹아있는 구리이온이 직접 반응에 참여하므로 반응 속도를 조절하기가 쉽지 않다. 따라서 다양한 형태의 Cu_2O 가 동시에 만들어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 선구물질을 먼저 합성한 후에 선구물질을 반응시켜서 Cu_2O 를 합성하는 것이 유리하다. 따

라서 Cu₂O의 합성에 적합한 선구물질과 환원제를 찾는 것이 매우 중요하다.

판상 구조를 가지고 있는 무기화합물에 유기 화합물이 층간 삽입된 유기-무기 혼성화합물(organic-inorganic hybrid)은 무기화합물과 유기화합물의 특성을 모두 가지고 있으므로 많은 연구가 진행되었다.¹⁷⁻¹⁹ 유기-무기 혼성화합물은 판상구조의 무기화합물의 층자체의 구조에는 큰 변화가 없이 유기화합물이 삽입된다. 따라서 무기화합물의 열에 안정하고 견고한 성질과 유기화합물의 가공이 가능한 유연한 성질을 모두 만족시키는 신소재가 된다. 유기-무기 혼성화합물의 합성은 비교적 쉽고 다양한 구조의 화합물들을 합성할 수 있다. 이 논문에서는 Cu₂O 합성의 선구물질로 층상 구조를 가지고 있는 유기-무기 혼성화합물인 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O를 사용하였다.

실 험

Cu(CH₃COO)₂·H₂O와 글루코오스(C₆H₁₂O₆, C₃H₇O₅·CHO)는 Aldrich 시약을 사용하였다. 0.1 M의 Cu(CH₃COO)₂·H₂O 수용액(250 mL)에 0.1 M NaOH 수용액(250 mL)을 3일간 천천히 교반하여 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물을 합성하였다. 구리 이온이 산화되는 것을 방지하기 위해서 10 °C를 유지하면서 합성하였다. 생성물은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다. Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O(0.68 g)를 물(100 mL)에 넣은 후 글루코오스(0.72 g)를 첨가한다. 여기에 0.1 M NaOH 수용액(70 mL)을 2일간 천천히 교반하여 적갈색의 Cu₂O를 합성하였다. 반응온도를 75 °C를 유지하면서 합성하였다. 글루코오스의 역할을 확인하고자 앞의 반응에서 글루코오스만 넣지 않고 반응을 시켰다. 75 °C에서 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O를 NaOH와 반응시키면 흑색의 CuO가 생성된다. 그리고 유기-무기 복합소재인 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O의 반응 조절 능력을 확인하고자 반응물을 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O를 사용하는 경우와 Cu(CH₃COO)₂·H₂O를 사용하는 경우를 각각 진행하였다.

X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu K_α이고, 측정 범위는 2θ=2-80°로 하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Philips XL30

ESEM-FEG)과 TEM(transmission electron microscope, Hitachi H-7600)을 사용하였다. 화합물이 잘 합성되었는지의 여부는 원소 분석(CHN, CE Instrument EA 1112 series)을 사용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물은 Cu(CH₃COO)₂·H₂O 수용액에 NaOH 수용액을 농도비를 1:1로 혼합하여 합성을 하였다. Cu(CH₃COO)₂·H₂O를 NaOH에 비해서 과량을 첨가하여 반응을 시켰다. 미반응물인 Cu(CH₃COO)₂·H₂O는 물로 씻어 주면서 제거하였다. Fig. 1은 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물의 분말 X-선 회절 스펙트럼이다. Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O의 X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 9.27Å이다. 이것은 Yamanaka와 Rabu 등이 합성하여 구한 층간 거리 9.296Å와 9.305Å와 거의 일치한다.^{20,21} 합성된 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물의 원소 분석 실험값과 이론값은 다음과 같다. Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O: C(실험): 9.39%, C(이론): 9.41%, H(실험): 2.86%, H(이론): 3.16%, N(실험): 0.0%, N(이론): 0.0%. 따라서 분말 X-선 회절 스펙트럼과 CHN 원소 분석 결과로부터 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물이 잘 합성되었음을 확인하였다.

Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물의 층상구조는 CdI₂ 형태와 유사하다. 유배위된 구리 이온은 정육면체에서 4 OH⁻ + 2 CH₃COO⁻ 와 5 OH⁻ + CH₃COO⁻에 의해 약간 비틀어진 형태를 가지게 된다.²² 즉, 수산화구리, Cu(OH)₂의 층상구조의 일부분이 CH₃COO⁻ 이

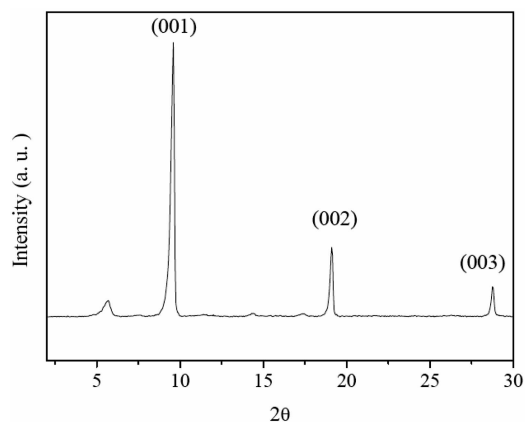


Fig. 1. XRD pattern of Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O.

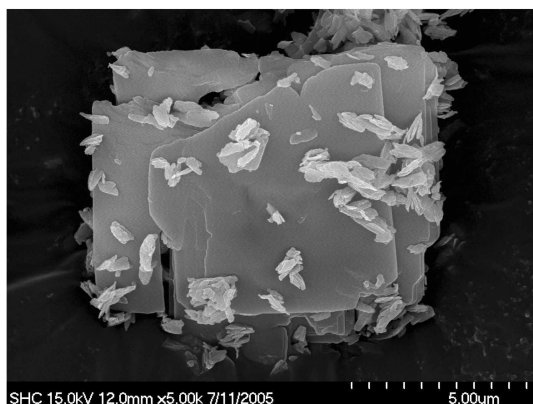
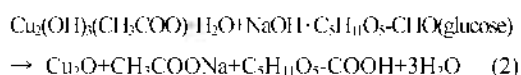
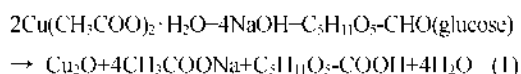


Fig. 2. SEM image of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

온으로 치환된 것이다. 구리와 수산화 이온과의 결합이 견고하므로 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물이 2차원의 판상구조를 가질 수 있게 된다. 따라서 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물은 견고한 2차원의 판상구조를 가지고 있으면서 수산화기가 일부 아세트산이온으로 치환된 구조를 가지게 된다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 층 사이는 CH_3COO^- 이온에 의해서 벌어진다. Fig. 2는 판상 구조를 가진 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물의 SEM 사진이다.

먼저 층상구조의 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물이 Cu_2O 합성에 어떤 영향을 미치는지를 확인하기 위해서 Cu_2O 의 합성은 아래와 같이 2가지 방법을 사용하였다. 환원제로 글루코오스(glucose)를 사용하였고 반응온도는 모두 75°C 를 유지하였다.



위 반응에서 글루코오스의 알데히드기(-CHO)가 산화되어 카복실기(-COOH)가 된다. 따라서 글루코오스는 환원제로 작용한다. 동시에 구리 이온은 환원되면서 Cu_2O 구리산화물이 생성된다. Fig. 3(A)과 3(B)은 각각 반응 (1)과 반응 (2)을 통해서 얻은 Cu_2O 화합물의 X-선 회절 패턴이다. XRD결과로부터 단일상의 순수한 Cu_2O 가 합성됨을 알 수 있었다. 이 화

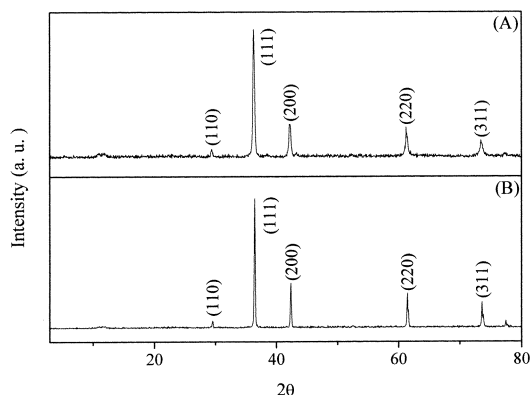


Fig. 3. XRD patterns of Cu_2O obtained by reactions of NaOH and glucose with (A) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (B) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 75°C .

합물은 $\text{Pn}3\text{m}$ 공간 군(space group)을 가지며, $a=b=c=4.26\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ 격자 상수를 갖는다(JCPDS 5-0667).²³ Fig. 3(A)과 3(B)로부터 확인 할 수 있듯이 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하면 결정성이 더 좋은 Cu_2O 가 합성된다. 즉, 구리산화물이 생성되는 반응이 적절하게 일어나기 위해서 용액상에서 구리이온으로 있는 것보다는 판상구조의 틀을 유지하면서 화학 반응이 일어나는 것이 좋다고 판단된다.

Fig. 4(A)와 4(B)는 각각 반응 (1)과 (2)를 통해서 얻은 Cu_2O 의 SEM 사진이다. Fig. 4(A)에서는 다양한 형태의 Cu_2O 가 있지만, Fig. 4(B)에서는 균일한 크기의 정육면체 Cu_2O 만 있다. 이것은 합성 조건에 따라서 Cu_2O 의 모양과 크기가 변함을 의미한다. Cu_2O 는 일반적으로 정육면체의 형태를 가지고 있지만, 반응이 더 진행되면서 정육면체가 정팔면체로 진행된다. 즉, 동일한 조건에서 화학 반응을 시켜서 반응 (1)에서는 반응물이 수용액에서 이온 상태로 존재하므로 반응의 진행정도를 임의로 조절이 불가능함을 의미한다. 이와 반대로 반응물로 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하면 고체의 층 안에서 반응이 일어나므로 반응 속도의 조절이 가능해지고 거의 비슷한 환경에서의 반응이 일어나므로 생성된 Cu_2O 가 거의 비슷한 크기와 형태를 가지게 된다. Fig. 5는 반응 (2)을 통해서 얻은 정육면체 Cu_2O 의 TEM 사진이다.

글루코오스가 환원제로 작용되는 것을 확인하기 위해서 글루코오스를 넣지 않고 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH를 반응시켰다.

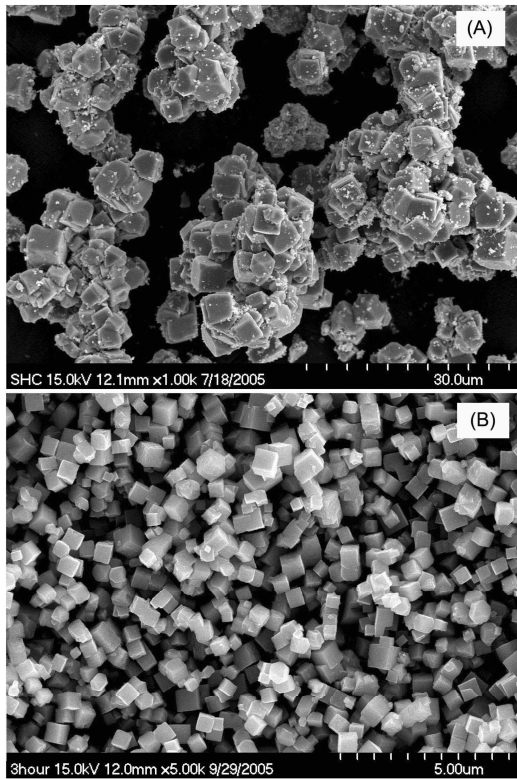


Fig. 4. SEM images of Cu₂O obtained by reactions of NaOH and glucose with (A) Cu(CH₃COO)₂·H₂O and (B) Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O at 75 °C.

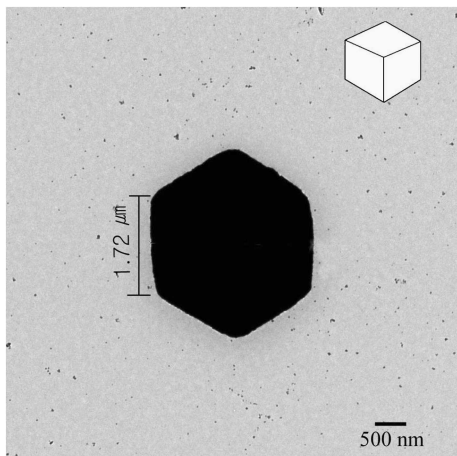


Fig. 5. TEM image of Cu₂O obtained by reaction of NaOH and glucose with Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O at 75 °C.

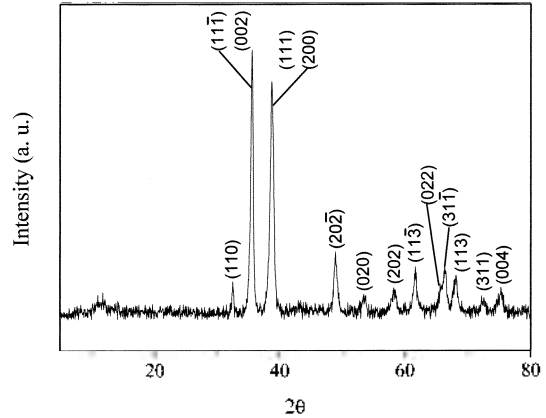
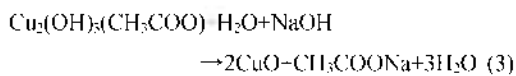


Fig. 6. XRD pattern of CuO obtained by reaction of NaOH with Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O at 75 °C.

Fig. 6은 반응 (3)을 통해서 얻은 화합물의 XRD 데이터이다. X-선 회절 패턴으로부터 순수한 CuO가 생성됨을 확인하였다. 이 화합물은 C2/c 공간군(space group)에 해당되며, a=4.6837Å, b=3.4226Å, c=5.1288Å, β=99.545° 격자상수를 가진다(JCPDS 45-0937).²⁴ 반응 (2)과 반응 (3)의 차이는 환원제인 글루코오스의 사용여부이다. 따라서 NaOH와 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O를 반응하여 구리산화물을 합성하면 CuO가 생성되고, 여기에 글루코오스를 첨가하면 구리이온이 환원되면서 Cu₂O가 생성됨을 확인하였다. Fig. 7은 반응 (3)을 통해서 얻은 CuO의 SEM 사진이다. 합성된 CuO는 판상 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 이것은 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 반응물의 구조를 유지하면

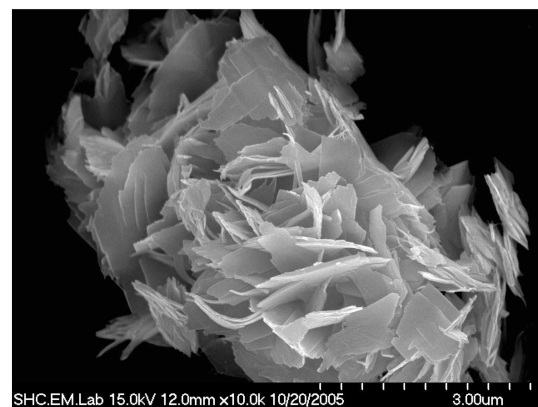


Fig. 7. SEM image of CuO obtained by reaction of NaOH with Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O at 75 °C.

서 CuO 산화물이 생성됨을 의미한다. 따라서 CuO가 만들어지는 과정에서 무기화합물의 층상 구조를 유지하면서 반응이 일어나므로 판상구조의 CuO가 만들어 진다. 그러나, 글루코오스에 의해서 구리이온이 환원되는 과정에서는 판상구조가 깨지면서 정육면체의 Cu₂O가 생성됨을 확인하였다.

층상구조를 가진 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물을 NaOH와 반응시켜 구리산화물을 합성하였다. Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O는 화학반응 속도에 영향을 미쳐서 균일한 크기의 정육면체 Cu₂O를 만들며, 글루코오스는 균일한 크기의 Cu₂O를 만드는데 좋은 환원제로 작용한다.

결 론

층상구조를 가진 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물을 합성 한 후, 이것을 선구물질로 NaOH와 반응시켜 CuO와 Cu₂O를 합성하였다. 글루코오스를 사용하지 않으면 판상구조의 CuO가 생성되고, 글루코오스를 사용하면 정육면체의 Cu₂O가 생성된다. 따라서 글루코오스는 Cu₂O를 만드는데 좋은 환원제로 작용하였다. 그리고 선구물질로 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물을 사용했을 때는 균일한 크기의 정육면체 Cu₂O를 얻은 반면에, 수용액에서 Cu(CH₃COO)₂·H₂O를 사용하면 다양한 크기와 모양의 Cu₂O가 생성됨을 확인하였다. 따라서 Cu₂(OH)₂(CH₃COO)₂·H₂O 화합물은 균일한 정육면체의 Cu₂O를 합성하는데 적절한 선구물질임을 확인하였다.

인 용 문 헌

- Polzot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Nature* **2000**, *407*, 496.
- Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, *389*, 939.
- Martinez-Ruiz, A.; Moreno, M. G.; Takeuchi, N. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 291.
- Mizuno, K.; Izaki, M.; Murase, K.; Shinagawa, T.; Chigane, M.; Inaba, M.; Tasaka, A.; Awakura, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C179.
- Fernando, C. A. N.; de Silva, P. H. C.; Wethasinha, S. K.; Dharmadasa, J. M.; Delsol, T.; Simmonds, M. C. *Renewable Energy* **2002**, *26*, 521.
- Hara, M.; Kondo, T.; Komoda, M.; Ikeda, S.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Kondo, J. N.; Domen, K. *Chem. Commun.* **1998**, 357.
- Dong, Y.; Li, Y.; Wang, C.; Cui, A.; Deng, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 85.
- Xiong, Y.; Li, Z.; Zhang, R.; Xie, Y.; Yang, J.; Wu, C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3697.
- Wang, Z.; Chen, X.; Liu, J.; Mo, M.; Yang, L.; Qian, Y. *Solid State Commun.* **2004**, *130*, 585.
- Chang, Y.; Zeng, H. C. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 273.
- Liang, Z. H.; Zhu, Y. J. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2423.
- Wu, Z.; Shao, M.; Zhang, W.; Ni, Y. *J. Cryst. Growth* **2004**, *260*, 490.
- Yang, M.; Zhu, J. I. *J. Cryst. Growth* **2003**, *256*, 134.
- Wang, D.; Yu, D.; Mo, M.; Liu, X.; Qian, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 565.
- Wang, W.; Wang, G.; Wang, X.; Zhan, Y.; Liu, Y.; Zheng, C. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 67.
- Chen, Z. Z.; Shi, E. W.; Zheng, Y. Q.; Li, W. J.; Xiao, B.; Zhuang, J. Y. *J. Cryst. Growth* **2003**, *249*, 294.
- Khan, A. I.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.
- Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 427.
- Laget, V.; Hornick, C.; Rabu, P.; Drillon, M. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 169.
- Yamanaka, S.; Sako, T.; Seki, K.; Hattori, M. *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, 527.
- Rabu, P.; Rouba, S.; Laget, V.; Hornick, C.; Drillon, M. *Chem. Commun.* **1996**, 1107.
- Fujita, W.; Awaga, K.; Yokoyama, T. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 281.
- Restori, R.; Schwarzenbach, D. *Acta Cryst.* **1986**, *B42*, 201.
- Asbrink, S.; Norrby, L. J. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 8.