

Microwave-assisted synthesis of Cu_2O and Cu from $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Ha-Chul Song and Young-Duk Huh[†]

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

(Received July 3, 2006)

(Accepted July 26, 2006)

Abstract Cu_2O and Cu have been synthesized from the layered organic-inorganic hybrid, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$, assisted by microwave irradiation. Cu_2O is formed in aqueous glucose solution, while metallic Cu is formed in ethylene glycol by reduction of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$. The influence of microwave irradiation time and concentration of glucose on Cu_2O particles formation and growth has been examined. The morphologies of Cu_2O particles change from spheres with a few μm size to nanowires with diameter of 40 nm as increasing the microwave irradiation times.

Key words Cu_2O , Metallic Cu, Organic-inorganic hybrid, Microwave

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 로 부터 마이크로파를 이용한 Cu_2O 와 Cu의 합성

송하철, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2006년 7월 3일 접수)

(2006년 7월 26일 심사완료)

요약 층상 구조의 유기-무기 복합 소재 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 에 마이크로파를 조사하면서 Cu_2O 와 Cu를 합성하였다. 에틸렌 글리콜에서는 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 이 환원이 되어서 Cu 금속이 형성되는 반면에, 수용액에 글루코오스를 넣으면 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 이 환원이 되어 Cu_2O 가 형성되었다. 마이크로파 조사 시간과 글루코오스의 농도가 Cu_2O 의 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록 Cu_2O 의 입자는 수 μm 의 구형에서 40 nm의 지름을 가진 나노 선으로 변함을 확인하였다.

1. 서 론

Cu_2O 는 2.0~2.2 eV의 띠 간격(band gap)을 가진 p-형 반도체 금속산화물이다. Cu_2O 를 광 촉매 (photocatalyst)로 사용하면 600 nm 이하의 가시광선에서도 물 분자를 수소 분자와 산소 분자로 분해가 가능하다. 따라서 태양 에너지를 화학 또는 전기에너지로 전환시키는데 Cu_2O 는 중요한 역할을 한다[1-3]. Cu 금속은 도전성 페이스트 (conductive paste) 등과 같은 전자부품에 널리 사용되고 있다[4, 5]. 최근에는 다양한 형태의 나노 크기의 Cu_2O 와 Cu의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Cu_2O 는 산소 이온을 중심으로 4개의 구리이온이 정사면체의 구조를 유지하면서 결합되어 있다. Cu_2O 의 결정

모양은 정육면체(cube), 정팔면체(octahedron), 십이면체(dodecahedron), 속빈 구형(hollow sphere), 별 모양(star-like) 등 다양하다[6-10]. 일반적으로 수용액에서 반응시간이 길수록 결정크기가 증가함과 동시에 결정모양도 정육면체에서 십이면체로 변하게 된다[11]. 또한 반응물의 종류, 반응 온도, 환원제의 종류에 따라서 다양한 형태의 결정 구조가 형성된다. 일반적으로 염화구리(CuCl_2), 황산구리(CuSO_4) 또는 아세트산 구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 등에 NaOH와 환원제를 첨가하여 Cu_2O 를 합성한다. 또한 환원제의 종류에 따라서 Cu 금속도 생성된다[12, 13]. 따라서 환원제의 종류와 반응 조건에 따라서 생성되는 화합물이 변한다. 그러나, 수용액에 녹아있는 구리 이온이 직접 반응을 하면 반응속도를 조절하기가 쉽지 않다. 그리고 높은 온도를 올려주면서 반응을 하면 다양한 화합물이 동시에 생길 수 있다. 이러한 문제점을 피하기 위해서 마이크로파를 이용하면 반응시간이 단축되면서 동시에 작은 입자의 Cu_2O 를 만들 수 있다[14]. 본 연구

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

에서는 무기-유기 복합 소재인 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O를 전구체로 사용하여 Cu₂O와 Cu를 합성하고자 한다. Cu₂O와 Cu의 결정구조에 미치는 효과를 확인하기 위해서 에틸렌 글리콜과 글루코오스를 환원제로 사용하였고, 환원제의 양과 마이크로파의 조사 시간 등을 변화시켰다.

2. 실험 방법

Cu(CH₃COO)₂·H₂O와 글루코오스(C₆H₁₂O₆) 그리고 에틸렌 글리콜(HOCH₂CH₂OH)은 모두 Aldrich 시약을 사용하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물은 0.1 M의 Cu(CH₃COO)₂·H₂O 수용액(100 ml)에 0.1 M NaOH 수용액(100 ml)을 3일간 천천히 교반하여 합성하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물은 Cu(CH₃COO)₂·H₂O 수용액에 NaOH 수용액을 농도비를 1:1로 혼합하여 합성을 하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물에서 OH⁻와 CH₃COO⁻의 비율이 3:1 이지만, 합성을 할 때는 NaOH를 첨가하는 양을 OH⁻와 CH₃COO⁻의 비율이 1:1로 할 때 합성이 가장 잘 되었다. 즉, Cu(CH₃COO)₂·H₂O를 NaOH에 비해서 과량을 첨가하여 반응을 시켰다. 미반응물인 Cu(CH₃COO)₂·H₂O는 물로 씻어 주면서 제거하였다. 구리 이온이 산화되는 것을 방지하기 위해서 10°C를 유지하면서 합성하였다. 생성물은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O를 물에 넣은 후 글루코오스를 첨가한 후 용액을 교반시킨다. 이 용액을 가정용 마이크로 오븐(Amana M84T, 25 W, 2.45 GHz)에서 반응시켜서 Cu₂O를 얻었다. 글루코오스의 농도를 변화시키는 실험은 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O의 농도는 0.004 M이고, 글루코오스의 농도는 0.74 M에서 2.96 M까지 사용하였고, 마이크로파의 조사 시간은 1시간이다. 마이크로파의 조사 시간을 변화시키는 실험은 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O와 글루코오스의 농도는 각각 0.02 M, 2.22 M이다. 마이크로파의 조사 시간은 30분에서부터 4시간 까지 실험을 하였다. Cu 금속의 합성은 에틸렌 글리콜에 0.02 M Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 용액을 만든 후 마이크로 오븐에서 반응시켰다. 마이크로파의 조사 시간은 30분에서부터 4시간까지이다.

X선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu K_α이고, 측정 범위는 2θ = 5~80°이다. 화합물의 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4300)과 EF-TEM(energy filtering transmission electron microscope, Libra 120)을 사용하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물이 제대로 합성되었는지의 여부는 CHN 원소 분석(CHN Analyzer,

CE Instrument EA-1112)을 사용하여 확인하였다. 합성된 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물의 원소 분석 실험 값과 이론값은 다음과 같다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·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 %.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(A)은 상온에서 측정된 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물의 분말 X선 회절 스펙트럼과 밀러 지수(Miller index)이다. 일정한 간격의 일련의 (00l) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 의미한다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O의 X선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 9.27 Å이다. 이것은 Yamanaka[15]와 Rabu[16] 등이 합성하여 구한 층간 거리 9.296 Å와 9.305 Å와 거의 일치한다. 그리고 CHN 원소 분석 결과로부터 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물은 잘 합성되었음을 확인하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물의 층상구조는 CdI₂ 형태와 유사하다. 육배 위된 구리 이온은 정육면체에서 4OH⁻ + 2CH₃COO⁻와 5OH⁻ + CH₃COO⁻에 의해서 약간 비틀어진 형태를 가지게 된다[17]. 즉, 수산화 구리, Cu(OH)₂의 층상구조의 일부분이 CH₃COO⁻ 이온으로 치환된 것이다. 구리와 OH⁻ 이온과의 결합이 견고하므로 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물이 2차원의 판상구조를 가질 수 있게 된다. 따라서 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물은 견고한 2차원의 판상구조를 가지고 있으면서 수산화기가 일부 아세트산 이온으로 치환된 구조를 가지게 된다.

Fig. 1(B)는 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물과 글루코오스를 물에 혼합하여 만든 수용액에 마이크로파를 가해서 얻은 Cu₂O 분말의 X선 회절 스펙트럼이다. X선

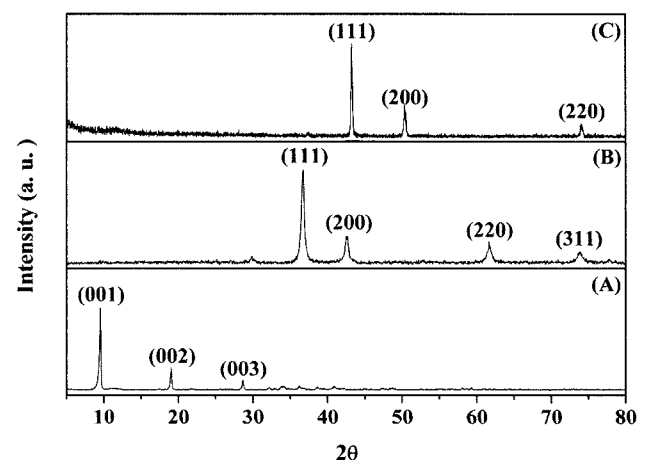


Fig. 1. XRD patterns with Miller indices of (A) Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O, (B) Cu₂O, and (C) metallic Cu.

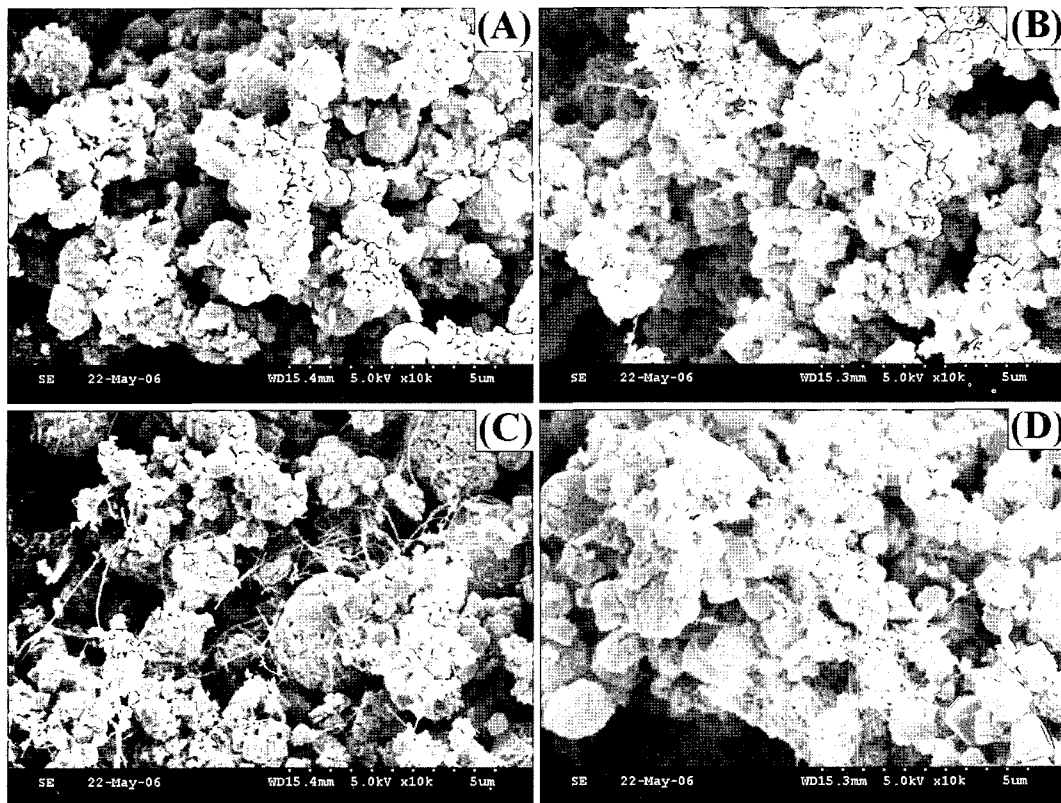


Fig. 2. SEM images of Cu₂O obtained from Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O precursor with different amounts of glucoses (A) 0.74 M, (B) 1.48 M, (C) 2.22 M, and (D) 2.96 M.

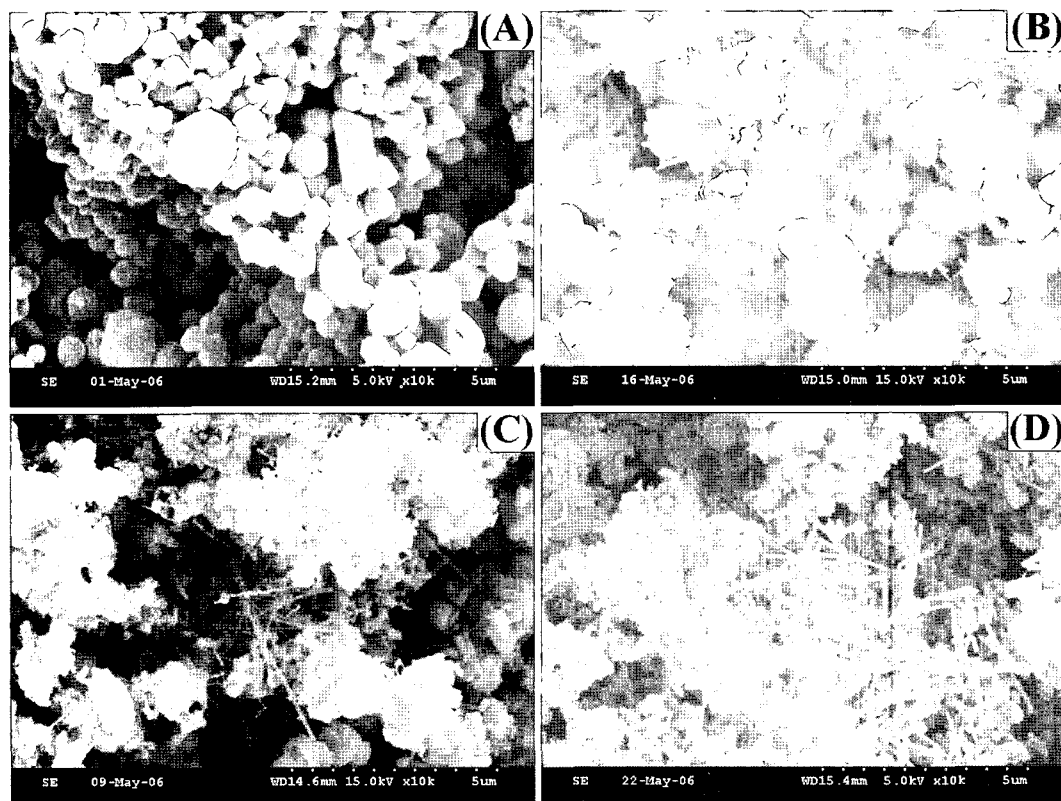
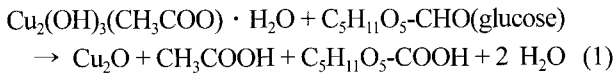


Fig. 3. SEM images of Cu₂O obtained from Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O precursor with 2.22 M of glucose under microwave irradiation for (A) 30 min, (B) 1 hr, (C) 2 hr, and (D) 4 hr.

회절 스펙트럼으로부터 단일 상의 순수한 Cu₂O가 합성됨을 알 수 있었다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O로부터 Cu₂O가 생성되는 화학반응은 아래와 같다.



위 반응에서 클루코오스의 알데히드기(-CHO)가 산화되어 카르복실기(-COOH)가 된다. 즉, 클루코오스는 환원제로 작용한다. 동시에 Cu²⁺의 구리 이온은 환원되면서 Cu₂O가 생성된다. Cu₂O는 Pn3m 공간 군(space group)을 가지며, a = b = c = 4.26 Å, α = β = γ = 90.0° 격자 상수를 갖는다(JCPDS 05-0667)[18].

Fig. 2는 0.004 M Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물에 글루코오스의 농도를 변화시키면서 실험을 하여 얻은 Cu₂O의 SEM 사진이다. 글루코오스의 농도는 각각 0.74 M, 1.48 M, 2.22 M과 2.96 M이다. 마이크로파의 조사 시간은 1시간이다. 글루코오스의 농도는 Cu₂O 구형의 입자 크기에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 그러나 글루코오스의 농도가 1.48 M에서는 대부분의 구형의 Cu₂O와 매우 작은 부분에서 나노 선(nanowire)이 생기는 것을 확인하였다. 특히, 2.22 M의 글루코오스에서는 나노 선이 많이 생성됨을 확인하였다. 2.96 M에서는 나노 선 보다는 정육면체 모양의 Cu₂O가 일부 생성됨을 알 수 있다. Fig. 3은 0.02 M Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O와 2.22 M 글루코오스가 혼합된 수용액에 마이크로파를 조사하는 시간을 변화를 주면서 합성한 Cu₂O의 SEM 사진이다. 마이크로파의 조사 시간을 30분부터 4시간까지 변화를 주었다. 마이크로파의 조사 시간이 증가할수록 나노선이 많이 생성됨을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 30분에서는 비교적 비슷한 약 1 μm 크기의 구형 결정만 생기었다. 그러나 마이크로파의 조사 시간이 증가하면서 약 1 μm 크기의 구형 결정이 깨지기 시작하면서 나노 선이 생기기 시작한다. 마이크로파의 조사 시간이 4시간이 되면 1 μm 구형의 결정은 완전히 없어지고, 아주 작은 크기의 입자와 나노 선들이 매우 많이 생성됨을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록 마이크로파에 의한 가열효과가 증가하게 될 것이다. 따라서 초기에 구형의 안정한 형태로 만들어진 Cu₂O가 계속 가해진 마이크로파에 의해서 용액이 가열되면서 나노 선의 형태가 새로이 형성된다고 생각된다. Fig. 4는 0.02 M Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O와 2.22 M 글루코오스가 혼합된 수용액에 4시간 마이크로파를 조사하여 얻은 Cu₂O의 TEM 사진이다. TEM 사진으로 확인한 결과 나노 선의 두께는 약 40 nm이고 길이는 500 nm에서 2 μm 정도가 된다.

Fig. 1(C)은 Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O 화합물을 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 가해서 얻은

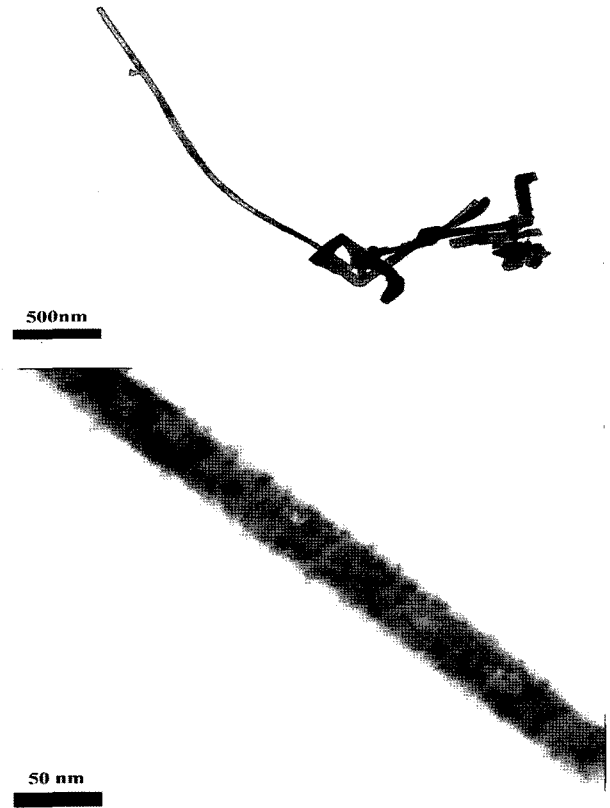
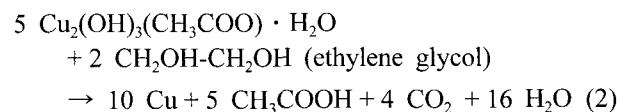


Fig. 4. TEM image of Cu₂O obtained from 2.22 M of glucose with Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O precursor under microwave irradiation for 4 hr.

Cu 금속의 분말 X선 회절 스펙트럼이다. Cu₂O가 없이 단일 상의 순수한 Cu 금속이 합성됨을 확인하였다. Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O로부터 Cu 금속이 생성되는 화학반응은 아래와 같다.



위 반응에서 에틸렌 글리콜은 마이크로파에 의해서 가열되면서 CO₂와 H₂O로 변화하고 강한 환원제로 작용한다. 동시에 Cu²⁺의 구리 이온은 환원되면서 Cu 금속이 된다. Cu 금속은 Fm3m 공간 군을 가지며, a = b = c = 3.615 Å, α = β = γ = 90.0° 격자 상수를 갖는다(JCPDS 04-0836)[19]. Fig. 5는 0.02 M Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O를 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 조사하는 시간을 변화를 주면서 합성한 Cu 금속의 SEM 사진이다. 마이크로파의 조사 시간을 30분부터 4시간까지 변화를 주었다. 마이크로파의 조사 시간에 관계없이 거의 비슷한 형태를 가지고 있음을 확인하였다. 대부분은 500 nm에서

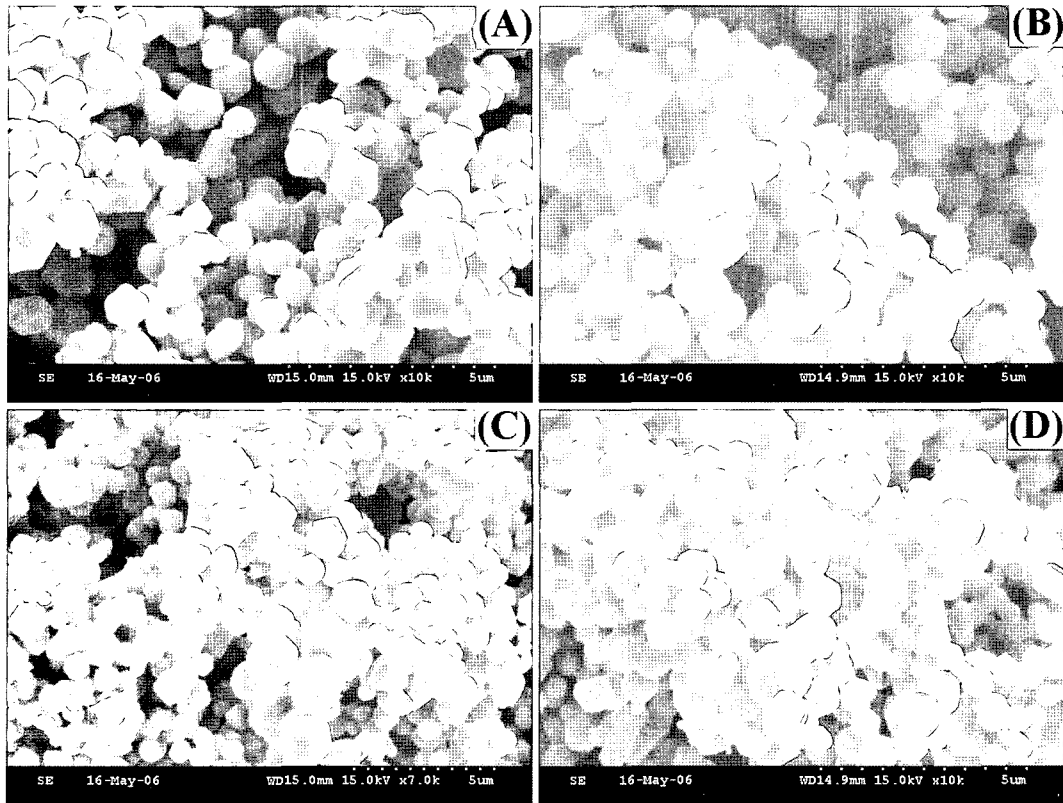


Fig. 5. SEM images of metallic Cu obtained from $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ precursor in ethylene glycol under microwave irradiation for (A) 30 min, (B) 1 hr, (C) 2 hr, and (D) 4 hr.

1 μm 크기의 구형 결정만 형성되었다. 글루코오스를 환원제로 사용하여 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 로부터 Cu_2O 를 합성 할 때는 마이크로파 조사 시간이 길어질수록 구형의 입자가 나노 선으로 변화는 것을 Fig. 4에서 확인하였다. 그러나 Fig. 5에서는 마이크로파의 조사 시간이 길어져도 나노 선은 관찰되지 못했다. Cu 금속을 얻는 과정에서 사용된 에틸렌 글리콜은 용매의 역할과 환원제 역할을 동시에 하고 있다. 이때 에틸렌 글리콜의 끓는점은 197°C 이다. 따라서 마이크로파에 의한 가열효과를 얻을 때 용액은 에틸렌 글리콜의 끓는점인 197°C 까지 유지될 것이다. 이러한 조건은 수용액에서 글루코오스를 환원제를 사용하여 Cu_2O 를 합성할 때 보다 가열해주는 온도가 높다는 것을 의미한다. 따라서 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 환원시키는 과정은 197°C 에서의 에틸렌 글리콜이 100°C 에서의 글루코오스 보다 강한 환원제의 역할을 했을 것으로 예측된다. 따라서 0.02 M $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 조사하면 Cu_2O 가 생성되지 않고 더 환원이 되어서 바로 Cu 금속이 생성이 된다고 판단된다. 또한, 마이크로파의 조사 시간에 관계없이 동일한 크기의 구형의 순수한 Cu 금속을 얻을 수 있었다. 따라서 30분 정도의 마이크로파를 조사해주면 순수한 Cu 금속을 쉽게 얻을 수 있음을 확인하였다. 동시에 에틸렌 글리콜과 같은 환원제를 사

용하면 짧은 시간에 마이크로파에 의한 가열효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

층상구조를 가진 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 화합물을 합성 한 후, 이것을 전구체로 사용하여 Cu_2O 와 Cu 분말을 합성하였다. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 화합물과 글루코오스를 물에 혼합하여 만든 수용액에 마이크로파를 가해주면 Cu_2O 가 생성된다. 또한 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 화합물을 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 가해주면 Cu 금속이 생성된다. Cu 금속을 얻는 과정에서 사용된 에틸렌 글리콜은 용매의 역할과 환원제 역할을 동시에 하고 있다. Cu_2O 의 생성에서는 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록 구형의 결정 형태에서 나노선의 결정 형태로 변함도 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inabe, A. Tasaka and Y. Awakura, "Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu₂O films", *J. Electrochem. Soc.* 152(4) (2005) C179.
- [2] C.A.N. Fernando, P.H.C. de Silva, S.K. Wethasinha, I.M. Dharmadasa, T. Delsol and M.C. Simmonds, "Investigation of n-type Cu₂O layers prepared by a low cost chemical method for use in photovoltaic thin film solar cells", *Renewable Energy* 26(4) (2002) 521.
- [3] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo and K. Domen, "Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation", *Chem. Commun.* (3) (1998) 357.
- [4] M. Abtey and G. Selvaduray, "Lead-free solders in microelectronics", *Mater. Sci. Eng. R.* 27(5-6) (2000) 95.
- [5] S.T. Kao and J.G. Duh, "Effect of Cu concentration on morphology of Sn-Ag-Cu solders by mechanical alloying", *J. Electron. Mater.* 33(12) (2004) 1445.
- [6] M. Yang and J.J. Zhu, "Spherical hollow assembly composed of Cu₂O nanoparticles", *J. Cryst. Growth* 256(1-2) (2003) 134.
- [7] Z.H. Liang and Y.J. Zhu, "Synthesis of uniformly sized Cu₂O crystals with star-like and flower-like morphologies", *Mater. Lett.* 59(19-20) (2005) 2423.
- [8] D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu and Y. Qian, "Seed-mediated growth approach to shape-controlled synthesis of Cu₂O particles", *J. Colloid Interface Sci.* 261(2) (2003) 565.
- [9] Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui and Z. Deng, "Preparation of cuprous particles of different crystallinity", *J. Colloid Interface Sci.* 243(1) (2001) 85.
- [10] Z.Z. Chen, E.W. Shij, Y.Q. Zheng, W.J. Li, B. Xiao and J.Y. Zhuang, "Growth of he-pod-like Cu₂O whisker under hydrothermal conditions", *J. Cryst. Growth* 249(1-2) (2003) 294.
- [11] Y. Chang and H.C. Zeng, "Manipulative synthesis of multipod frameworks for self-organization and self-amplification of Cu₂O microcrystals", *Cryst. Growth Des.* 4(2) (2004) 276.
- [12] D. Larcher and R. Patrice, "Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: a thermodynamic approach", *J. Solid State Chem.* 154(2) (2000) 405.
- [13] A. Sinha and B.P. Sharma, "Preparation of copper powder by glycerol process", *Mater. Res. Bull.* 37(3) (2002) 407.
- [14] Z. Wu, M. Shao, W. Zhang and Y. Ni, "Large-scale synthesis of uniform Cu₂O stellar crystals via microwave-assisted route", *J. Cryst. Growth* 260(3-4) (2004) 490.
- [15] S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki and M. Hattori, "Anion exchange reactions in layered basic copper slats", *Solid State Ionics* 53-56(1) (1992) 527.
- [16] 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.* (10) (1996) 1107.
- [17] W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama, "Controllable magnetic properties of layered copper hydroxides, Cu₂(OH)₂X (X=carboxylates)", *Appl. Clay Sci.* 15(1-2) (1999) 281.
- [18] R. Restori and D. Schwarzenbach, "Charge density in cuprite, Cu₂O", *Acta Cryst.* B42(3) (1986) 201.
- [19] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand. Circ.* 115 (1953) 539.