

## 고농도 용액에서 Layered Copper Hydroxides의 합성 및 특성

남대현 · 최충렬<sup>1</sup> · 김광섭<sup>1</sup> · 서영진 · 박만<sup>1\*</sup>

경상북도농업기술원, <sup>1</sup>경북대학교 응용생명과학부

### Synthesis and Characterization of Layered Copper Hydroxides in Highly Concentrated Solution

Dae-Hyeon Nam, Choong-Lyeal Choi<sup>1</sup>, Kwang-Seop Kim<sup>1</sup>, Young-Jin Seo, and Man Park<sup>1\*</sup>

*Kyeongsangbuk-do Agricultural Technology Administration, 702-708, Korea*

<sup>1</sup>*College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea*

Layered copper hydroxides [LCHs,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ] has the agricultural potentials as a fungicide because of its high crystallinity, excellent anion exchange capacity, and its regular layered particle size. The study, for the first time, has synthesized LCHs in highly concentrated solution and evaluated its physicochemical properties including the crystallinity and suspension stability. Optimal synthetic condition of LCHs was determined by crystallinity and stability of suspension as follow; 1) concentrations of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and NaOH solutions were 3.0 M respectively, 2) reaction temperature and solution pH were 25 °C and 6.0, respectively, and 3) aging time after reaction was 2hr. Crystallinity of LCHs enhanced with increase in pH up to 9.0. Whereas, stability of suspension was decrease by increase in crystal size. Especially, increase in reaction temperature decreased stability of suspension. XRD patterns and SEM images exhibited that LCHs had regular layered particle size with 0.2~0.8  $\mu\text{m}$  and high crystallinity in optimal synthetic condition. The particle size was increased with increase in reaction temperature and pH. These results showed that LCHs synthesized in highly concentrated solution exhibited high stability of suspension as well as high crystallinity suitable to their potential as a fungicide.

**Key words:** Layered copper hydroxides, Copper fungicides, Crystallinity, Suspension stability

## 서 언

유기살균제는 작물의 병을 예방하거나 치료함에 있어 매우 중요한 수단으로 이용되고 있다. 그러나 대부분의 유기살균제는 잔류성 문제 및 과다 사용으로 인한 생태계 파괴 등의 화학합성 농약이 가지는 일반적인 문제점 외에도 빠른 내성균주의 출현으로 인한 효과의 감소가 가장 큰 단점으로 인식되어 왔다 (McGrath, 2009). 이에 반해 무기구리제제 (Bordeaux mixture, copper hydroxide, copper sulfate, copper oxychloride)는 약제 저항성이 발생하는 유기 살균제와는 달리 보호살균제로 적용범위가 넓고, 저항성의 문제가 거의 없는 약제로 알려져 있다 (Hyun et al. 2005; Timmer and Zitko, 1996). 무기구리제의 살균작용은 식물체 표면에 얇은 막을 형성하여 공기중의 이산화탄소나 탄산염을 함유한 빗

물, 이슬, 식물체 또는 미생물의 분비물에 의해 가용성의 구리염으로 변화되어 방출된 구리이온이 병원균과 접촉하여 효과를 발현한다 (McCallan, 1949). 이러한 구리제의 살균효과는 구리제의 입자가 작을수록 식물체 표면에 부착되는 입자수가 증가하여 방제효율이 증가하는 것으로 알려져 있다 (Manner, 1993). 구리제는 여러 가지 장점에도 불구하고 전문약제와 비교시 특정병해에 대한 상대적 약효저하 및 구리에 의한 작물의 약해 발생으로 사용에 제약을 받고 있는 실정이다 (Hyun et al. 2005). 특히, 보호살균제 및 흰가루병 방제제로 광범위하게 사용되고 있는 석회보르도액 (Bordeaux mixture)은 적용 희석비율이 낮고, 단위면적당 구리의 처리량이 높아 토양에 축적되거나 장기간 저장시 구리약해가 발생하는 단점을 가지고 있다. 이러한 석회보르도액의 단점의 가장 큰 원인은 무정형 결정구조에서 비롯된 것으로 층상 결정구조를 가진 구리제의 개발 및 활용으로 안정성과 저장성이 높은 구리제의 개발이 절실히 요구된다.

층상이중수산화물 (Layered double hydroxides, LDHs)

접수 : 2010. 11. 3 수리 : 2010. 11. 30

\*연락처 : Phone: +82539505717

E-mail: manpark@knu.ac.kr

과 비슷한 층상구조를 가진 LCHs는 음이온치환용량 (AEC, anion exchange capacity)이 높은 광물로서 구조적 안정성이 높을 뿐만 아니라 보르도액과는 달리 일정한 결정구조 (Monoclinic lattice)를 가지고 있다 (Newman and Jones, 1999; Pereira et al., 2006). 따라서 LCHs는 기존의 구리제가 가지고 있는 단점을 최소화하며, 무기제계의 장점을 극대화할 수 있는 구조적 특성을 가지고 있다. LCHs는 결정학적으로 명확히 구분되는 두 개의 구리원자가 4+2 (산소+X)와 4+1+1 (산소+산소+X) 형태로 규칙적으로 배열되어 있으며, 층간에 존재하는 보상음이온 (counter anion) X는 구리이온과 직접 배위결합을 형성하고 있다 (Fujita et al., 1999). 따라서 넓은 표면적, 음이온 교환능력, 형상 기억효과 및 열적 안정성 등의 성질을 보유하고 있어 다양한 산업분야에서 촉매제, 이온교환제, 담체 및 전도체 등으로 활용되고 있다 (Ryu et al., 2004.). 그러나 농업분야에 있어서 그 활용성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

일반적으로 LCHs는  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  용액으로부터 알칼리 물질을 가하여 직접적으로 합성할 수 있으므로 제조공정이 매우 간단하며, 200~500 nm 크기의 층상형 광물로서 구리함량이 52.9%로 매우 높을 뿐만 아니라 안정성, 분산성, 구리활성 및 식물표면의 부착성이 높은 장점이 있다. 따라서 LCHs는 기존의 구리제가 가지는 장점의 극대화는 물론 단점을 최소화할 수 있는 고기능성의 구리제로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 기존의 합성법은 저농도의 염 (salts) 용액을 사용하기 때문에 경제성 및 적용성에 큰 장애가 되고 있다. 본 연구에서는 합성과정중 반응인자에 따른 LCHs의 결정성 및 LCHs 현탁액의 안정성을 규명하여 고농도에서 최적조건을 설정하였다. 또한 LCHs의 광물학적 특성을 조사함으로써 고기능성 구리 살균제로서의 활용 가능성을 조사하고자 하였다.

## 재료 및 방법

**LCHs의 합성** LCHs를 고농도로 합성할 수 있는 최적조건을 규명하기 위하여 후숙 (post-aging) 시간, 반응온도, pH 및 구성성분의 혼합비율을 달리하여 합성하였다. 즉, 1 L 유리 비이커에 1.0~5.0 M의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  용액 300 ml를 넣고, 상온 (25°C)에서 400 rpm으로 교반하는 가운데 1.0~5.0 M의 NaOH 용액을 2.0 ml/min의 속도로 점적하여 혼합물의 pH를 3.0~11.0의 범위로 조절하였다. 혼합물을 0~2시간 동안 교반하여 후숙시간에 따른 LCHs의 결정성 및 현탁액의 안정성을 조사하였다. 반응온도가 LCHs의 결정에 미치는 영향을

조사하기 위하여 온도센서와 냉각관을 연결된 3구 환저 플라스크에 3.0 M의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  용액 300 ml를 넣고 반응온도를 50°C 및 80°C로 조절한 후, 3.0 M NaOH 용액으로 pH를 6.0으로 조절하였다. 또한, NaOH 용액으로 pH가 조절된 혼합물을 0~2시간 동안 교반하면서 후숙시간에 따른 LCHs의 결정성을 비교하였다.

**LCHs 현탁액의 안정성** 다양한 반응조건에서 합성된 LCHs 현탁액 (suspension) 30 ml를 50 ml의 유리 용기 ( $\phi$  2.0 cm)에 넣고 10일 동안 정치하여 안정성, 색상 등의 기본적인 물성을 조사하였다. 현탁액의 안정성 (suspension stability)은 Xiao and Liu (2006)의 방법을 수정하여 사용하였다; 현탁액을 10일간 정치시킨 후 현탁상태로 유지된 LCHs의 높이 (cm)를 초기 현탁액 전체 높이 (cm)로 나눈 값 (백분율)으로 나타내었다.

**LCHs의 광물학적 특성** 합성된 LCHs는 건조 후 분말형태로 X-선 회절분석 (D/Max-B, Rigaku, 40 KV, 30 mA)을 수행하였으며, X-선 회절분석기는 Ni-filter와 CuK $\alpha$  X-radiation을 사용하여 5°/min의 주사속도에서 측정하였다. 주사전자현미경 (S-4200, Hitachi, Japan) 분석은 시료를 금도금 (gold coating) 후, 20,000 배의 배율로 관찰하였다. 또한, 최적의 조건에서 합성된 LCHs는 세척하지 않고 80°C에서 48시간 건조한 것 (raw-LCHs)과 증류수로 4회 원심분리하여 세척 및 건조한 것 (washed-LCHs)으로 나누어 적외선분광분석과 열중량분석을 수행하였다. 적외선분광분석은 LCHs와 KBr을 1:199의 비율로 혼합하여 KBr disk를 만들어 Fourier Transmittance Infrared Spectrophotometer (MB104, Bomem)로 4,000에서 500  $\text{cm}^{-1}$  범위를 주사 (scanning) 하였다. 열중량분석 (TA 50 SWI, Shimadzu)은 승온속도를 3°/min으로 조절하여 실온에서 600°C까지 분석하였다.

## 결과 및 고찰

**LCHs의 최적 합성조건** LCHs의 최적 합성조건을 규명하기 위하여 후숙시간, 반응온도, 반응용액의 pH,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 NaOH 농도가 LCHs의 결정성 및 현탁액의 안정성에 미치는 영향을 각각 조사하였다.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  용액에 NaOH 용액을 천천히 첨가하여 합성된 LCHs의 결정성은 후숙시간에 따라 약간 증가하였으나, 0.5시간 이후에는 거의 변화가 없었다 (Fig. 1). X선 회절분석에서 LCHs의 주요 회절피크인  $d_{001}$  (6.93 Å),  $d_{002}$  (3.46 Å),  $d_{120}$  (2.80 Å) 및  $d_{200}$  (2.58 Å)에서 두

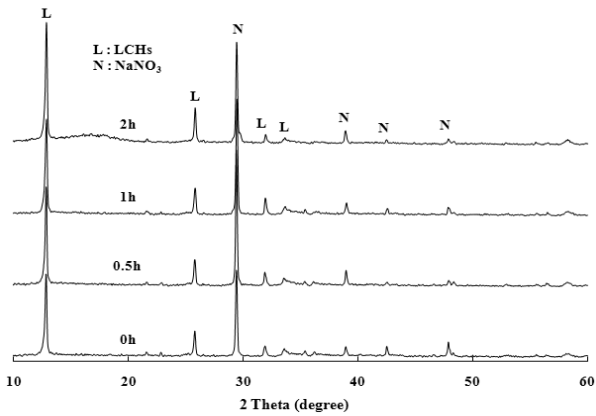


Fig. 1. XRD patterns of LCHs with different post-aging time.

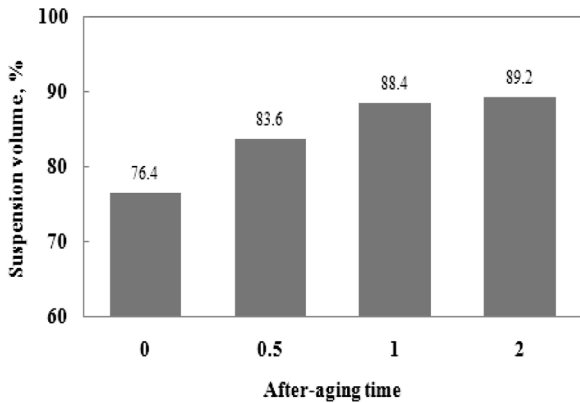
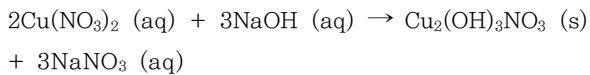


Fig. 2. The effect of different post-aging time on the suspension stability (%) of LCHs.

렷하게 관찰되었으며, 질산나트륨 (NaNO<sub>3</sub>)에 의한 회절 피크는 3.04 Å (29.38°), 2.31 Å (38.94°), 2.13Å (42.54°) 및 1.90 Å (47.84°)에서 각각 관찰되었다.

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에 NaOH 용액을 첨가하여 LCHs를 합성하는 반응식은 아래와 같다.



반응생성물의 현탁액에는 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (LCHs)가 침전물로 존재하며, NaNO<sub>3</sub>가 용해되어 있다. 그러므로 세척하지 않은 반응생성물의 X-선 회절분석에서도 LCHs와 NaNO<sub>3</sub>의 회절피크가 함께 나타났다.

LCHs 현탁액을 10일 동안 정지한 후, 현탁액의 안정성 (stability of suspension)를 조사한 결과 (Fig. 2), 후속하지 않거나 0.5시간 처리된 LCHs 현탁액에는 미세한 담청색의 구리침전물의 형태가 남아 있었으나, 1시간 이상 후속된 LCHs 현탁액에서는 관찰되지 않았다. 또한, LCHs 현탁액의 안정성은 0시간 76.4%, 0.5시간 83.6%, 1시간 88.4% 및 2시간 89.2%로서 후속시간에

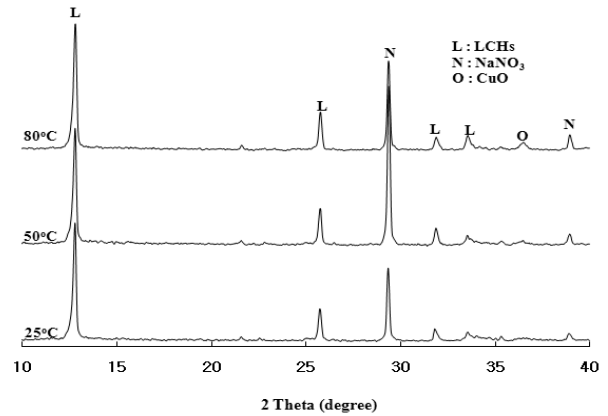


Fig. 3. XRD patterns of LCHs with different reaction temperature.

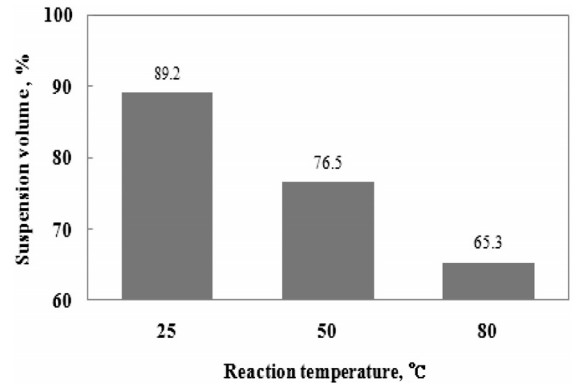


Fig. 4. The effect of different reaction temperature on the suspension stability (%) of LCHs.

따라 증가하였으나, 1시간 이상 후속한 LCHs 현탁액의 안정성은 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 일반적으로 후속은 층상물질 (layered materials)의 결정성 및 균일성 뿐만 아니라 입자크기에도 큰 영향을 미치므로 현탁액의 안정성이 변화되는 것으로 판단된다. (Xu et al., 2006; Ghotbi, 2009). 그러므로 LCHs 합성을 위한 후속은 1시간 이상이 적당하며, 본 연구에서는 결정성과 현탁액의 안정성을 고려하여 2시간으로 고정하여 합성하였다.

반응온도에 따른 LCHs의 결정성은 거의 일정한 경향을 나타내었다 (Fig. 3). 즉, XRD 피크의 강도 및 패턴이 매우 유사한 경향을 나타내었으며, 80°C에서 합성된 LCHs에서는 산화구리 (CuO)에 의한 피크가 관찰되었다. 그러나 반응온도에 따른 LCHs 현탁액의 안정성은 약간 다른 경향을 나타내었다. LCHs 현탁액의 안정성은 25°C 89.2%, 50°C 76.5% 및 80°C 65.3%로서 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 4).

일반적으로 층상광물의 합성을 위한 최적온도는 반응생성물의 활성화에너지 (activation energy)에 따라 매우 다양하게 나타나며, 반응온도가 증가할수록 반응생성물의 결정크기 (crystal size)와 입단크기 (aggregate size)

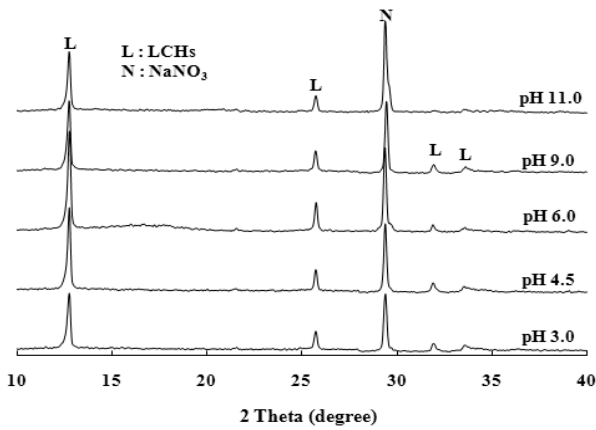


Fig. 5. XRD patterns of LCHs with different pH of reaction solution.

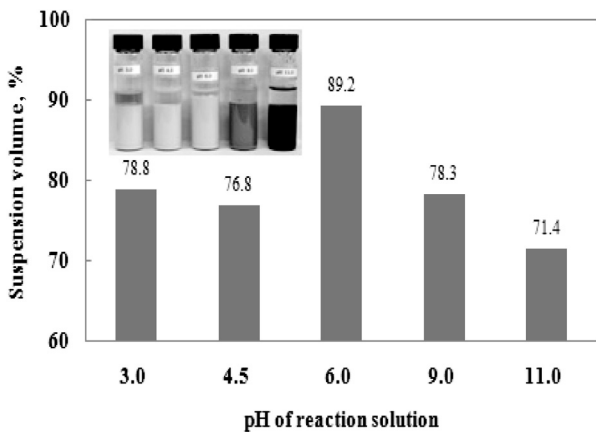


Fig. 6. The effect of different pH of reaction solution on the suspension stability (%) of LCHs; The photo inserted in Fig. 6 showed various colors in LCHs by different pH of reaction solution [from left to right (pH 3.0, 4.5, 6.0, 9.0, 11.0)].

가 증가될 뿐만 아니라 물질의 결정성 (crystallinity) 및 안정성 (stability)이 증가하는 것으로 알려져 있다 (Wang et al., 2009). 본 연구에서는 반응온도가 증가함에 따라 LCHs 결정 크기 또는 입단의 크기가 증가하여 현탁액의 안정성이 상대적으로 낮아진 것으로 판단되며 (Fig. 14 참조) LCHs의 결정성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 그러므로 LCHs 합성을 위한 반응온도는 25°C가 가장 적절한 것으로 판단된다.

X선 회절분석시 LCHs의 결정성을 나타내는 6.93 Å (12.78°)의  $d_{001}$  피크의 강도가 반응용액의 pH가 높아질수록 증가하였으나, pH 9.0 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 5). 또한, 반응용액의 pH에 따른 LCHs 현탁액의 색상 및 안정성이 매우 상이한 특성을 나타내었다 (Fig. 6). pH 3.0에서는 현탁액 상층부의 색상이 수화된 구리의 형태인  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 로부터 기인되는 푸른색이 관찰되는 것을 볼 때,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 가

부분적으로 LCHs ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3$ )로 변환되며, 일부는 물에 용해되어 있는 것으로 판단된다. 그러나 반응용액의 pH가 4.5 이상에서는 현탁액 색상이 무색으로 존재하므로  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 가  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3$ 로 변환되었음을 알 수 있다. 또한, LCHs 침전물의 색상은 pH가 3.0~6.0 범위에서는 하늘색을 띄었으나, pH 9.0에서는 연한 갈색, pH 11.0에서는 암갈색을 나타내었다. 반응용액의 pH에 따른 LCHs 현탁액의 안정성은 pH 3.0 78.8%, pH 4.5 76.8%, pH 6.0 89.2%, pH 9.0 78.3% 및 pH 11.0 71.4%로서 pH 6.0이 가장 양호한 것으로 나타났다.

일반적으로 전이금속 화합물의 색상은 이온으로 존재하는 전이금속의 산화상태, 리간드와 배위의 수 및 형태 등의 전자상태 (electronic state)에 의해 결정되며, 전이금속 화합물의 전자상태는 pH 및 온도 등에 의해 변화된다 (Nishimori et al., 1996). 또한, 층간에 존재하는 음이온의 형태 또는 반응용액의 pH에 따라 LCHs의 외부 표면에 무정형의 CuO가 생성되어 암갈색 또는 검은색으로 변화되는 것으로 알려져 있다 (Newman and Jones, 1999). 그러므로 본 연구에서도 반응용액의 pH에 따른 LCHs 결정상의 변화는 거의 없었으나, 침전물로 존재하는 LCHs의 색상이 변화되는 것은 반응용액의 pH 증가에 의해 LCHs 외부표면에 생성된 CuO에 기인하는 것으로 판단된다. 그러므로 LCHs 합성을 위한 반응용액의 최종 pH는 6.0이 가장 적절한 것으로 나타났다.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1.0 M 및 3.0 M 용액으로부터 합성된 LCHs의 X선 회절분석에서  $d_{001}$  피크의 강도는 비슷하였으나, 5.0 M에서 합성된 LCHs의  $d_{001}$  피크 강도가 뚜렷하게 감소하였다 (Fig. 7). 이와 같은 결과는 고농도에서는 결정핵생성률 (the rate of nucleation)이 결정성장률 (the rate of crystal growth)보다 크기 때문에 즉 더 많은 수의 결정핵 존재하기 때문으로 판단된다 (He et al., 2005). 이와 같은 결과는 층상이중수산화물 (layered double hydroxides, LDHs)의 합성에 있어서도 반응용액의 농도가 증가하면 생성물의 결정화도가 낮아지거나 불순물이 발생한다는 보고와 일치하였다. (He et al., 2005). 또한,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  농도에 따른 LCHs 현탁액의 안정성은 1.0 M 80%, 3.0 M 89.2% 및 5.0 M 89.0%로서 3.0 M 이상에서는 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 실질적으로, 반응용액의 단위용적당 합성되는 LCHs의 양은  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  몰농도에 비례하지만, 현탁액의 안정성은 LCHs의 입자크기와 반응용액의 농도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 그러므로 현탁액의 안정성을 고려할 때, LCHs 합성을 위한  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  용액의 농도는 3.0 M이 가장 적절한 것으로 판단된다.

NaOH 1.0 M 및 3.0 M 용액으로 합성된 LCHs의 X선

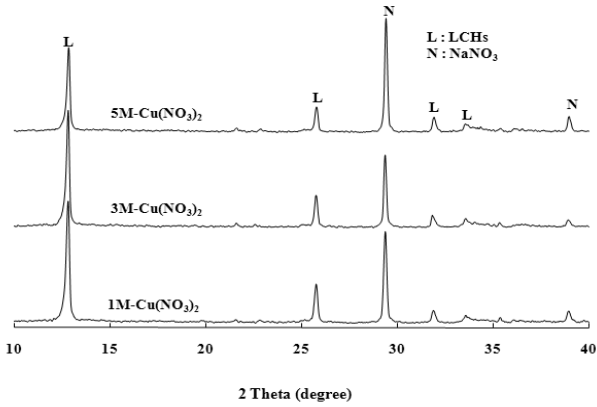


Fig. 7. XRD patterns of LCHs with different concentration of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

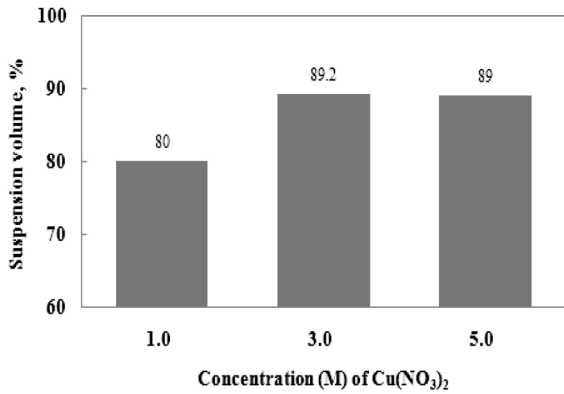


Fig. 8. The effect of different concentration of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  on the suspension stability (%) of LCHs.

회절분석에서  $d_{001}$  피크의 강도는 비슷하였으나, 5.0 M에서 합성된 LCHs의 결정성은 뚜렷하게 감소하였다 (Fig. 9). 또한, NaOH 농도에 따른 LCHs 현탁액의 안정성은 1.0 M, 3.0 M 및 5.0 M에서 각각 37.1%, 89.2% 및 100%로서 NaOH 농도가 증가할수록 안정성도 증가하였다 (Fig. 10). 이와 같은 결과는 Fig. 7과 8의 결과와 매우 유사한 경향으로 NaOH 농도가 낮아지면 단위용적당 합성되는 LCHs의 양이 적으므로 입자의 크기가 증가하여 현탁액의 안정성이 상대적으로 낮아진 것으로 나타났으며, NaOH 농도가 높아지면 단위용적당 합성되는 LCHs의 양이 증가할 뿐만 아니라 입자의 크기가 작아져 현탁액의 안정성이 높게 나타난 것으로 판단된다. 따라서 합성된 LCHs의 결정성과 현탁액의 안정성을 고려할 때, 합성을 위한 NaOH 용액의 최적농도는 3.0 M인 것으로 판단되었다.

**LCHs의 물리·화학적 특성** LCHs의 최적 반응조건은 후속 2시간, 반응용액 pH 6.0, 반응온도 25°C,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  및 NaOH 용액농도 3.0 M인 것으로 나타났다. 최적 반응조건에서 합성된 LCHs를 증류수로 4회

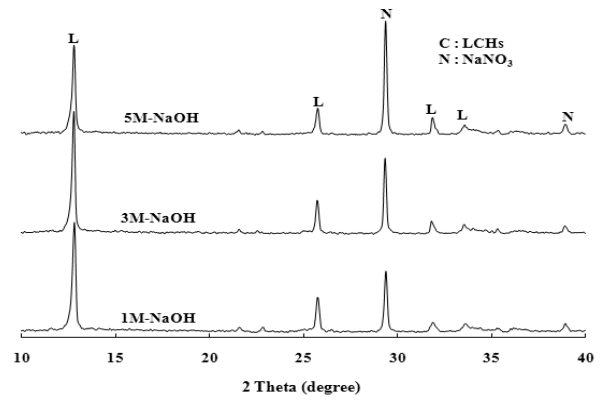


Fig. 9. XRD patterns of LCHs with different concentration of NaOH.

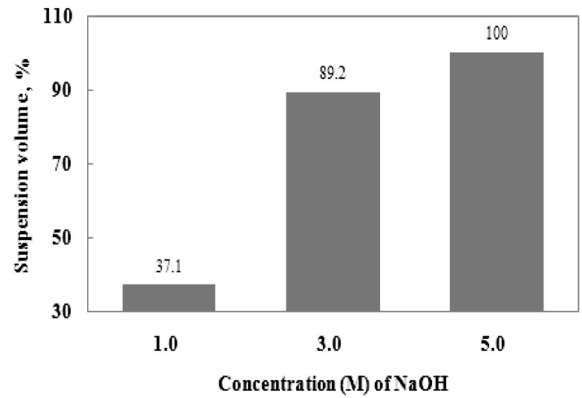


Fig. 10. The effect of different concentration of NaOH on the suspension stability (%) of LCHs.

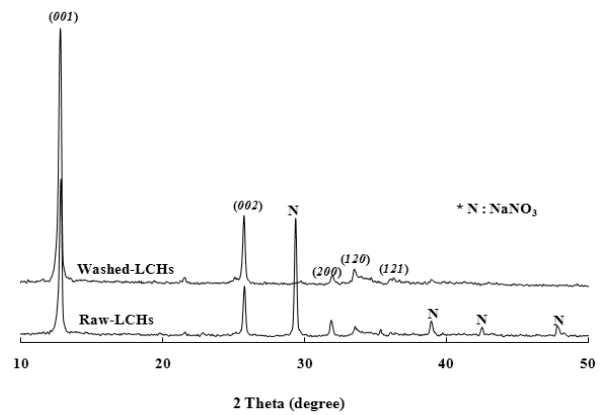


Fig. 11. XRD patterns of raw and washed LCHs with distilled water.

세척하여 80°C에서 건조한 후 XRD, FT-IR, TG/DTA 및 SEM을 이용하여 그 특성을 조사한 결과는 다음과 같았다.

Raw-LCHs와 washed-LCHs는 X선 회절분석에서  $d_{001}$ ,  $d_{002}$ ,  $d_{120}$  및  $d_{200}$ 에서 LCHs의 특징적인 피크가 뚜렷하게 관찰되었다 (Fig. 11). 또한, Raw-LCHs에는 반응부산물로 존재하는  $\text{NaNO}_3$ 의 특징적인 피크가 관찰

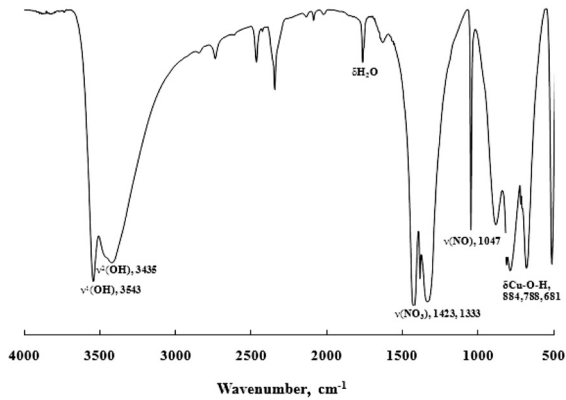


Fig. 12. FT-IR spectrum of washed LCHs.

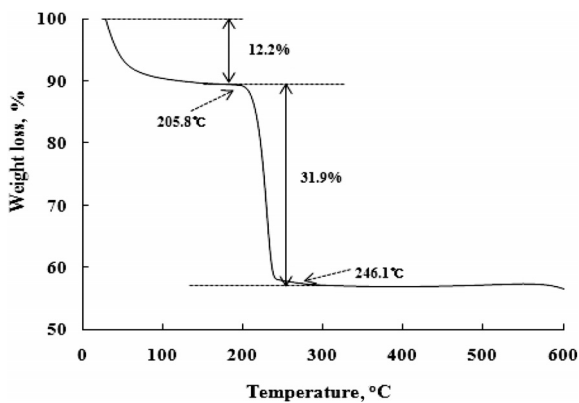
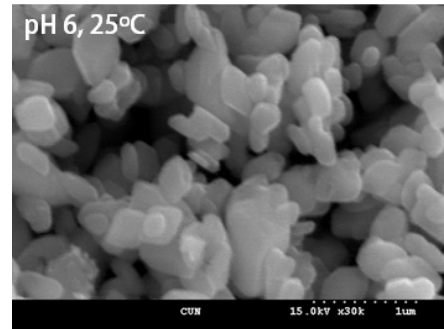


Fig. 13. TGA curve of washed LCHs.

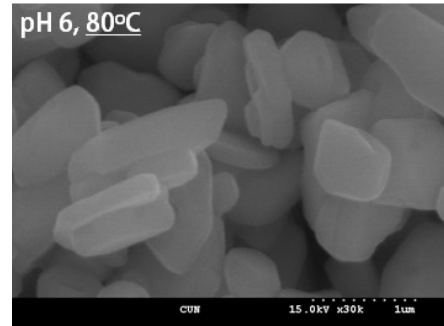
되었으나, washed-LCHs는 전혀 나타나지 않았다. 그러므로 본 연구에서 합성된 LCHs는 결정성이 매우 우수한 것으로 확인되었다.

최적의 조건에서 합성된 LCHs의 세척 후 적외선 분광분석 결과 (Fig. 12)  $3543\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 흡수 band는 OH의 수소결합에 의한 신축진동에 기인하며,  $3435\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 층간에 존재하는  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수 band이다 (Biswicka et al., 2006.; Newman and Jones, 1999).  $1423$  및  $1333\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 O- $\text{NO}_2$  비대칭 및 대칭 신축진동에 기인한 것이며,  $1384\text{ cm}^{-1}$ 는  $\text{NO}_3$ 에 의한 흡수 band이다 (Arizaga et al. 2007). 또한  $1047\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 N-O 신축진동에 기인한 것이며,  $884$ ,  $788$  및  $681\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 band는 Cu-O-H 결합에 의한 것으로 수소결합 정도에 따라 진동수가 약간 변화되는 것으로 알려져 있다. (Henrist et al. 2003). 이와 같은 결과로 볼 때, 본 연구에서 합성된 LCHs는 Cu-layer에  $\text{NO}_3$ 가 counter anion으로 존재하는 결정성이 높은 층상 광물로 확인되었다.

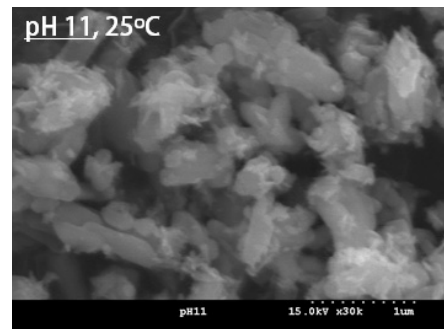
열중량분석 (TGA)에서  $205.8^\circ\text{C}$  이하에서 발생하는 12.2%의 무게감량은 LCHs 표면에 물리적으로 흡착된 물 분자의 증발에 기인한 것이다 (Fig. 13). LCHs는  $206\sim$



(a)



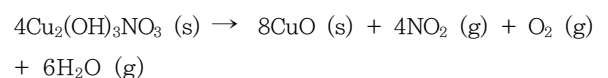
(b)



(c)

Fig. 14. SEM images of synthesized LCHs with various reaction condition. (a)  $25^\circ\text{C}$ , pH 6.0, (b)  $80^\circ\text{C}$ , pH 6.0, (c)  $25^\circ\text{C}$ , pH 11.0.

$246^\circ\text{C}$ 에서 31.8%의 무게감량이 발생하였으며, 이론적인 값인 33.6%와 비슷하게 나타났다 (Wang and Huang 2009). 일반적으로 LCHs는  $200\sim 280^\circ\text{C}$ 에서 CuO를 생성하는 분해반응이 아래의 화학식과 같이 일어나며,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 가 제거되면서 무게감량이 발생하는 것으로 알려져 있다 (Pereira, 2006).



LCHs의 탈수 및 구조파괴는 한 단계 (one step) 반응으로 일어나며, 매우 좁은 온도범위에서 발생하였다.

LCHs는 반응조건에 따라 입자의 형태와 크기가 매우 다른 경향을 나타내었다 (Fig. 14).  $25^\circ\text{C}$ 에서 합성된 LCHs는  $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$  크기의 판상형 (plate) 형태를 나타내었

으나, 80°C에서 합성된 LCHs는 0.8~2.8  $\mu\text{m}$  크기의 얇은 육각형의 형태로 관찰되었다. 또한 pH 11.0에서 합성된 LCHs는 0.4~2.1  $\mu\text{m}$  크기의 LCHs의 판상형 형태와 함께 뚜렷한 모양이 없는 무정형의 형태가 혼합되어 있었으며, pH 증가에 의한 CuO 생성에 기인한 것으로 판단된다 (Newman, 1999). 이와 같은 결과는 층상광물은 반응온도 및 반응용액의 pH가 입자의 형태 및 크기에 큰 영향을 미치며, 반응온도가 증가할수록 작은 입자들이 입단을 형성하여 입자 크기가 증가할 뿐만 아니라 그들의 입자형태도 보다 뚜렷한 육각형의 층상형으로 변화된다 (Wang, 2009).

이와 같은 결과는 현탁액의 안정성 결과와 일치하였으며, LCHs 합성을 위한 반응온도는 25°C, 반응용액의 pH는 6.0에서 합성된 LCHs 입자의 모양이 층상형으로서 부착성이 우수하며, 입자크기가 작으므로 분산성이 뛰어나 구리 살균제로서 활용하기에 우수한 결정형태를 나타내었다.

## 요 약

LCHs는 높은 구리함량 뿐만 아니라 고결정도, 음이온교환능력 및 규칙적인 층상 구조 등을 가지고 있어 살균제로 활용가능성이 높다. 본 연구에서는 최초로 고농에서 LCHs를 합성하였으며, 다양한 반응인자에 따른 결정학적 및 물리적 특성을 규명하여 최적조건을 설정하였다.

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에 NaOH 용액을 첨가하여 합성된 LCHs의 결정성은 후속시간에 따라 약간 증가하였으나, 0.5시간 이후에는 거의 변화가 없었다. 반응온도에 따른 LCHs의 XRD 피크의 강도 및 패턴은 매우 유사하였으나, LCHs 현탁액의 안정성은 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. LCHs의 결정성은 반응용액의 pH가 높아질수록 증가하였으나, pH 9.0 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 반응용액의 pH에 따라 LCHs 현탁액의 색상과 안정성이 다양하게 변화되었다. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 반응용액의 점성이 증가되었으며, LCHs의 결정성은 상대적으로 낮아졌다. NaOH 용액 5.0 M에서 합성된 LCHs의 결정성은 뚜렷하게 감소하였으나, 현탁액의 안정성은 NaOH 농도가 높아질수록 증가하였다. 그러므로 LCHs의 최적 합성조건은 후속 2시간, 반응온도 25°C, 반응용액의 pH 6.0, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 NaOH 용액의 농도는 3.0 M 이었다.

최적 반응조건에서 합성된 LCHs는 골격구조를 형성하는 OH, 층간의 H<sub>2</sub>O 및 NO<sub>3</sub>로부터 기인하는 흡수 band가 FT-IR 분석에서 뚜렷하게 나타났다. LCHs의 탈수 및 결정구조의 파괴는 206~246°C의 매우 좁은 온

도범위에서 발생하였으며, 무게감량이 31.8%로서 이론적인 값인 33.6%와 비슷하게 나타났다. 25°C에서 합성된 LCHs는 0.2~0.8  $\mu\text{m}$  크기의 plate 형태를 나타내었으나, 반응온도 및 반응용액의 pH가 증가할수록 입자 크기가 증가할 뿐만 아니라 그들의 입자모양도 변화되었다.

무기 구리제의 병원균에 대한 작용기작은 식물체 표면에 처리된 구리제가 건조 후 얇은 막을 형성하고, 공기 중의 이산화탄소나 탄산을 함유한 빗물, 이슬, 식물체 또는 미생물의 분비물에 의해 가용성의 구리염으로 변화되어 방출된 구리이온이 병원균과 접촉하여 효과를 발현한다. 따라서 작물보호제 처리 시 식물체 표면 흡착이 증가할수록 방제효율은 증가되며, 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 식물표면 흡착은 증가한다. 그러므로 본 연구에서 합성된 HDCS는 합성공정이 간단하며, 고농도에서도 합성이 가능할 뿐만 아니라 입자크기가 작고 현탁액의 안정성이 높기 때문에 구리 살균제로서의 활용가능성이 높은 것으로 판단되었다.

## 사 사

본 연구는 2008년도 농촌진흥청 자원순환형 친환경 유기농업기술 개발과제 (과제번호: PJ005837)의 일환으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Arizaga, G.G.C., K.G. Satyanarayana, and F. Wypych. 2007. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics*. 178:1143-1162.
- Biswicka, T., W. Jones, A. Pacuła, and E. Serwicka. 2006. Synthesis, characterisation and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. *J. Solid State Chem.* 179:49-55.
- Fujita W., K. Awaga, and T. Yokoyama. 1999. Controllable magnetic properties of layered copper hydroxides, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(X = carboxylates). *Appl. Clay Sci.* 15:281-303.
- Ghotbi, M.Y. 2009. Synthesis, modification and characterization of layered hydroxides and magnetite and their nanohybrids with D-gluconate and gallate anions. Ph.D. Thesis, University Putra Malaysia, Malaysia.
- He, J., M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, and X. Duan. 2005. Preparation of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.* 119:89-119.
- Henrist, C., K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, and R. Cloots. 2003. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis. *J. Cryst. Growth*

- 254:176-187.
- Hyun, J.W., S.W. Ko, D.H. Kim, S.G. Han, K.S. Kim, H.M. Kwon, and H.C. Lim. 2005. Effect usage of copper fungicides for environment-friendly control of citrus diseases, *Res. Plant Dis.* 11:115-121.
- Manners, J.G. 1993. *Principles of plant pathology* (2nd ed). The press Syndicate of the University of Cambridge, New York, USA.
- McCallan, S.E.A. 1949. The nature of the fungicidal action of copper and sulfur. *Bot. Rev.* 9:629-643.
- McGrath, M.T. 2009. Fungicides and other chemical approaches for use in plant disease control. *Encyclopedia of Microbiology* (3rd edition). 412-421.
- Newman S.P. and W. Jones. 1999. Comparative study of some layered hydroxide Salts containing exchangeable interlayer anions. *J. Solid State Chem.* 148:26-40.
- Nishimori, A., E.A. Schmitt, D.N. Hendrickson, and M. Sorai. 1994. Calorimetric study of thermochromic complexes. 1. Heat capacity and phase transition of bis (N, N-diethylethylenediamine)-copper(II) tetrafluoroborate. *J. Phys. Chem. Solids* 37:327-340.
- Pereira, D.C., D.L.A. de Faria, and V.R.L. Constantino. 2006.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Hydroxy Salts: Characterization of Layered Compounds by Vibrational Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* 17:1651-1657.
- Ryu, S.K., W.K. Lee, and S.J. Park. 2004. Thermal decomposition of hydrated copper nitrate  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  on Activated Carbon Fibers. *Carbon Science.* 5:180-185.
- Timmer, L.W. and S.E. Zitko. 1996. Evaluation of copper fungicides and rate of metallic copper for control of melanose on grapefruit in Florid. *Plant Dis.* 80:166-169.
- Wang, X.B. and L.N. Huang. 2009. A novel one-step method to synthesize copper nitrate hydroxide nanorings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 19:s480-s484.
- Wanga, R.T., X.P. Lianga, Y. Penga, X.W. Fana, and J.X. Li. 2009. Effect of the reaction temperature on nanocrystallites  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel ceramic precursor. *J. Ceram. Process. Res.* 10:780-782.
- Xiao, X.F. and R.F. Liu. 2006. Effect of suspension stability on electrophoretion deposition of hydroxyapatite coatings. *Materials Letters.* 60:2627-2632.
- Xu, Z.P., G.S. Stevenson, C.Q. Lu, G.Q. Lu, P.F. Bartlett, and P.P. Gray. 2006. Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 128:36-37.