

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2023.9.6.855>

JCCT 2023-11-102

액상프리커서법에 의한 산화구리(CuO) 나노 입자의 합성

Synthesis of CuO nanoparticles by liquid phase precursor process

신성환*

Seong-Whan Shinn*

요약 질산구리삼수화물염(copper(II) nitrate trihydrate) 수용액을 공업용 전분(starch)에 함침 시킨 전구체를 이용하여 산화구리(CuO) 나노 입자를 합성하였다. 주사전자현미경(SEM)을 통하여 질산구리삼수화물염 수용액이 함침된 전구체에 대한 구조를 분석하였고, 전구체에 대한 열처리 온도를 증가 시킴에 따라 생성되는 산화구리 입자의 입자 크기와 결정 구조를 X선회절분석법(XRD)과 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 분석 결과에 따르면, 전구체에서 유기물질이 완전히 열분해 되어지는 온도는 450-490°C이며, 열처리하는 온도가 증가함에 따라 생성되는 산화구리 입자의 크기와 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 또한 500-800°C에서 1시간씩 열처리하여 얻은 산화구리 입자의 크기는 100nm-2 μ m인 것으로 나타났다. 하소 온도 400°C에서 산화구리 결정상이 형성되고, 800°C까지는 산화구리 단일상만 존재하며, 하소 온도의 증가에 따라 생성되는 입자의 크기가 커지는 것을 확인하였다.

주요어 : 산화구리, 전분, 액상전구체법, 질산구리6수화물, 나노 입자

Abstract Copper oxide (CuO) nanoparticles were successfully synthesized using a precursor in which industrial starch was impregnated with an aqueous solution of copper (II) nitrate trihydrate. The microstructure of the precursor impregnated with an aqueous solution of copper nitrate trihydrate was confirmed with a scanning electron microscope (SEM), and the particle size and the crystal structure of the copper oxide particles produced as the temperature of the heat treatment of the precursor increased was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscope (SEM). As a result of the analysis, it was confirmed that the temperature at which the organic matter of the precursor is completely thermally decomposed is 450-490°C, and that the size and crystallinity of the copper oxide particles increased as the heat treatment temperature increased. The size of the copper oxide particles obtained through heat treatment at 500-800°C during 1 hour was 100nm~2 μ m. It was confirmed that the copper oxide crystalline phase is formed at a heat treatment temperature of 400°C, and only the copper oxide single phase existed up to 800°C. And it was also confirmed that the size of particles produced increased as the calcination temperature increased.

Key words : Copper Oxide, Starch, Liquid phase precursor method, Copper(II) nitrate trihydrate, Nanoparticles

*정회원, 한라대학교 화학공학과 교수
접수일: 2023년 10월 3일, 수정완료일: 2023년 10월 25일
게재확정일: 2023년 11월 10일

Received: October 3, 2023 / Revised: October 25, 2023
Accepted: November 10, 2023
*Corresponding Author: swshinn@halla.ac.kr
Dept. of Chemical Engineering, Halla University, Korea

I. 서 론

금속산화물 나노 물질은 각각의 고유한 화학적, 물리적 특성을 갖고 있어서 산업적 응용이 매우 크게 증가하고 있다[1]. 특정 물질의 나노 크기 입자와 벌크상태를 비교하면 기계적, 전기적, 열적 특성 등이 매우 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 특히 전이금속산화물의 나노 구조는 넓은 범위에 걸친 광학적 특성과 전자구조적 특성을 갖고 있어 여러 분야에 응용되고 있다[2, 3]. 여러 금속산화물의 나노 입자 중에서도 특히 산화구리(CuO) 나노 입자는 기계적 특성이 매우 우수한 것으로 알려져 있고, 밴드 갭 에너지가 1.85eV인 p형 반도체로써 가스 센서, 반도체, 촉매 등에 다양하게 응용되고 있는 것으로 알려져 있다[4-6]. 일반적으로 산화구리 나노 입자를 합성하기 위해서는 Sol-gel 법, 침전법, 용액연소법 등 다양한 액상 합성 공법이 시도되고 있다[7-9]. 이러한 액상 합성 공법에는 필수적으로 전구체의 침전 공정이 적용되고, 이 침전 공정에는 많은 양의 용매를 사용하여 구리의 수산화물 형태인 수산화구리 침전물을 얻게 된다. 또한 이와 같은 공법으로 침전된 수산화구리는 여과, 탈수, 열처리 과정을 거쳐 산화구리 나노 입자를 제조하기 때문에 많은 양의 폐 용매가 발생하게 되고, 이를 회수, 처리하는데 많은 비용이 발생하게 된다[10]. 이와 달리 액상프리커서법은 금속염 수화물 수용액을 제조한 후, 펄프(Pulp), 전분(Starch) 등과 같은 고분자 매개체에 함침시킨 다음, 건조 후 하소하여 나노 입자를 합성하는 방법이다[11]. 본 연구에서는 공업용 전분(Starch)을 매개체로 사용한 액상프리커서법을 이용해 산화구리를 합성하고, 가열한 온도에 따른 산화구리 나노 입자의 결정성 및 크기 변화를 조사하여 합성의 최적 온도를 분석하고자 한다. 본 연구에서 사용한 액상프리커서법은 침전 공정과 달리 많은 양의 용매를 사용하는 처리 공정이 불필요하고, 알칼리성 수용액도 포함하지 않는 공정으로 비교적 저온에서 간단하게 폐수 용액을 발생시키지 않고 산화구리 나노 입자를 합성하는 공법으로 알려져 있다[12]. 먼저, 출발 원료인 질산구리삼수화물염($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 물에 용해시킨 후 공업용 전분(starch)에 함침하여 산화구리 나노 입자 전구체를 제조하고, 이 전구체를 온도별로 열처리하여 하소 온도에 따라 생성되는 산화구리 입자의 크기와 결정성 등을 조사한다.

II. 실험

1. 산화구리(CuO) 나노 입자의 제조

산화구리 나노 입자 제조를 위한 출발물질로는 구리의 금속염인 질산구리삼수화물염 [$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, Daejung Chemicals & Metals, 97.0%]를 사용하고, 함침 매개체로는 식물성 고분자인 전분을 사용하였다. <그림 1>은 질산구리삼수화물염이 용해된 액상 전구체에 식물성 고분자 전분을 함침시켜 제조된 산화구리 나노입자의 합성과정을 나타낸 것이다.

먼저 질산구리삼수화물염 10.0g (3.44×10^{-2} mole)을 이온이 제거된 증류수 50mL에 넣고 20°C에서 1시간 동안 자력교반기(magnetic stirrer)로 교반하여 구리의 금속염수용액을 제조하였다. 전구체 제조에 필요한 매개체로 사용하는 전분의 무게를 칭량한 후, 질산구리삼수화물염이 녹아 있는 수용액에 함침시켰다. 함침 조작에 사용되는 수용액과 전분의 중량비는 1:1.2로 실험하였다. 이와 같은 비율로 함침된 혼합물을 80°C로 가열된 오븐에서 12시간 동안 건조시키면, 수분이 완전히 제거된 전구체를 얻게 된다. 건조된 전구체는 400°C부터 800°C의 온도 범위에서 하소하였다. 실험은 400°C, 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C의 온도에서 수행하였고, 모든 실험의 승온속도는 5°C/min로 하였고, 각 목표 온도에서의 하소 시간은 1시간으로 설정하고, 실험하였다.

2. 분석

열처리한 시료의 입자 크기 및 결정 구조를 X선회절분석(XRD)과 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다. X-선 회절 패턴 분석은 Rigaku사의 DMAX-2200V/PC High power X-ray Diffractometer를 사용하였고, Ni 필터를 장착한 Cu-K α 를 사용하여 가속 전압 40 kV, 가속 전류 40 mA 하에 20~90°의 회절각 (2 θ) 범위에서 스캔 속도 5°/min 로 측정하였다. 또한 각각의 온도에서 합성되어진 시료 분체의 입자 크기와 형태는 주사전자현미경(FE-SEM, 모델 JSM-6700, JEOL)을 사용하여 가속전압 15 kV에서 관찰하였고, 시료의 배율은 각각 10,000배, 50,000배, 100,000배로 측정하여 각 온도에서 얻은 시료의 정확한 입자 크기 및 입도 분포를 비교 분석하였다. 질산구리삼수화물염 수용액에 함침시킨 전분을 건조하여 얻

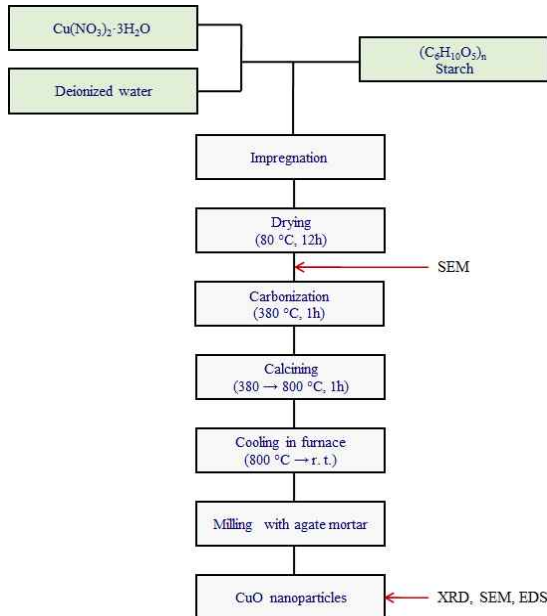
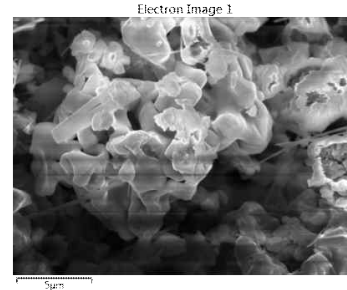
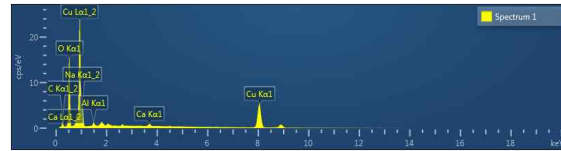


그림 1. 산화구리(CuO) 나노입자 합성과정
 Figure 1. Synthesis process of CuO nanoparticles.

어진 전구체의 열적 특성은 열중량분석기(Scinco TGAN - 1000)와 시차주사열량분석기(Scinco DSC N-650)를 사용하여 질소분위기에서 가열 속도 10°C min⁻¹로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

<그림 2>는 700°C에서 하소한 시료를 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)를 통하여 측정 한 스펙트럼을 나타낸 것이다. EDS 분석 결과, 시료는 구리(Cu)과 산소(O) 원소로 구성된 것으로 확인되었고, 구리의 함유량은 46.28%, 산소의 함유량은 29.98%이었다. 이 사실로부터 분석 시료 내부에는 다른 불순물이 없으며 구리와 산소가 적절한 비율로 존재하여 원하는 물질인 산화구리가 존재함을 알 수 있었다. EDS 분석에서 탄소(C)의 함량이 약 5.0% 이하인 경우에 탄소가 포함되지 않은 것으로 보며, 일반적으로 EDS 분석에서 탄소의 함량은 약 15% 내외인 것으로 알려져 있다. 또한, 중심부에 있는 기호가 표시되지 않는 EDS 피크는 시료를 전처리할 때 코팅된 백금(Pt)의 피크를 나타낸다.



Element	Wt%	Wt% Sigma
C	16.04	0.47
O	29.98	0.28
Na	6.18	0.16
Al	0.78	0.05
Ca	0.73	0.05
Cu	46.28	0.36
Total:	100	

그림 2. 700°C에서 하소하여 얻은 CuO 분말의 EDS 분석
 Figure 2. EDS analysis of CuO powder obtained by calcination at 700 °C.

<그림 3>은 400–800°C의 온도에서 각각 1시간 동안 하소한 시편의 XRD 결과이다. XRD 분석 결과 나타난 모든 회절피크는 산화구리 구조 (ICPDS: 80-1916)와 일치하는 것이 확인되었으며, 하소 후 얻어지는 결정상은 단사정(monoclinic)계 구조를 갖는 것으로 나타났다[13]. 400–800°C의 모든 온도 조건에서 합성한 산화구리의 X선 회절특성에서는 2θ값 및 이에 대응하는 밀러지수가 각각 32.54°(110), 35.52°(110), 38.73°(-111), 48.72°(-202), 53.47°(020), 58.34°(202), 61.51°(-113), 66.22°(-311), 68.08°(113), 72.47°(311), 75.28°(004)인 것으로 나타났다. <그림 4>를 보면, 2θ값 35.52°, 38.73°, 48.72°에서 CuO를 특징하는 3개의 뚜렷한 회절 피크가 관찰되었다. 이들 피크 위치는 순수한 단사정 구조의 산화구리의 피크와 정확하게 일치하였다[14]. 모든 시료의 데이터에서 산화구리를 특정할 수 있는 피크 이외의 것은 나타나지 않았다. 따라서 순수한 산화구리가 얻어졌음을 확인 할 수 있었다. 또한 <그림 4>에 따르면, 하소온도가 높아질수록 산화구리 피크의 강도가 상대적으로 높게 나타났으며, 각각의 피크 반치폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)은 하소 온도의 증가에 따라 점진적으로 좁아

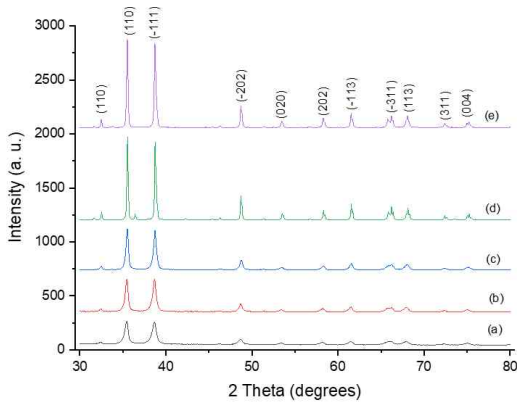


그림 3. 여러 온도에서 하소한 CuO분말의 XRD패턴, (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, and (e)800°C
 Figure 3. XRD pattern of CuO powder with various calcining temperature, (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, and (e)800°C

지는 것으로 나타났다. 이런 사실로부터 하소온도가 높아질수록 생성되는 산화구리 입자의 결정성이 높아지는 것을 확인 할 수 있었고, 400°C의 저온에서 하소한 시료도 산화구리 결정이 형성되어 있음을 <그림 4>의 XRD 데이터로부터 확인할 수 있었다.

<그림 5>는 400°C에서 800°C의 온도에서 각각 1시간 동안 하소한 시료의 SEM 사진을 나타낸 것으로 각 온도에서 얻은 시료는 모두 입상(granule) 형태임을 알 수 있다. 분석 결과에 따르면, 하소온도가 입자 크기에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있고, XRD 분석 결과와 마찬가지로 하소온도가 높아질수록 생성된 시료 입자의 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있다. <그림 5 a>의 SEM 사진에 따르면, 400°C에서 하소한 입자는 아직 소결되지 않은 상태로 입자간의 응집이 관찰되었다. <그림 5 d>, <그림 5 e>의 SEM 사진에서 나타난 대로 700°C에서 하소한 시료 입자의 크기는 100nm 였고, 800°C에서 하소한 시료의 입자 크기는 마이크로 스케일 이상으로 성장하면서 결정성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

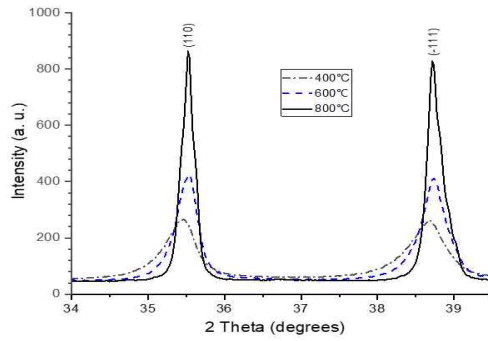


그림 4. 하소온도 증가에 따른 CuO분말의 XRD 주 피크 강도 변화
 Figure 4. Changes in the XRD main peak intensity of CuO powder with increasing calcination temperature

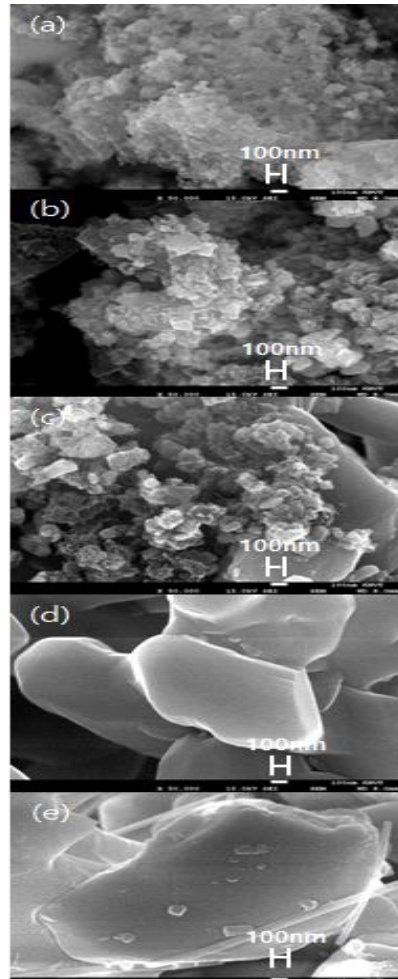


그림 5. 여러 온도에서 하소한 CuO분말의 SEM사진, (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, (e)800°C
 Figure 5. SEM micrographs of calcined CuO powders with various temperatures. (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, and (e)800°C

IV. 결론

본 연구에서는 질산구리삼수화물 수용액을 공업용 진분에 함침시킨 조성물을 전구체로 사용한 액상프리커서법으로 산화구리 나노입자를 합성하였다. 액상프리커서법은 침전공법 등 기존의 액상 합성법과 다르게 폐수용액 등 폐용매가 발생하지 않으며, 상대적으로 낮은 온도인 400°C 부근에서부터 나노입자 생성을 시작하는 것을 확인할 수 있었다. 500°C에서 800°C까지의 온도에서 하소시킨 시료의 입자 크기는 100nm-2 μ m이었고, 모두 단사정계(monoclinic) 구조를 가진 단일상의 순수한 산화구리가 합성되었다. 또한 하소 온도가 증가함에 따라 시료 입자 결정화가 촉진되었고, 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

References

[1] M. S. Chavali and M. P. Nikolova, "Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology," *SN Applied Sciences*, Vol. 1, pp. 607, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>

[2] P. N. Dave, P. N. Ram and S. Chaturvedi, "Transition metal oxide nanoparticles: Potential nano-modifier for rocket propellants," *Particulate Science and Technology*, Vol.34, No.6, pp.676–680, 2016. <https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1112326>

[3] R. Suriyaprabha, K. A. Sreeja, M. Prabu, P. Prabu and V. Rajendran, "Bioaccumulation of Transition Metal Oxide Nanoparticles and Their Influence on Early Growth Stages of *Vigna unguiculata* Seeds," *Bio Nano Science*, Vol.8, pp.752 - 760, 2018.

[4] A. Rydosz, "The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications," *Coatings*, Vol.8, No.12, pp.425, 2018. <https://doi.org/10.3390/coatings8120425>

[5] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullaned and K. Kalantar-zadeh, "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 2, pp. 5247–5270, Jun 2014. <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>

[6] R. Poreddy, C. Engelbrektb and A. Riisager, "Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air Check for updates," *Catalysis Science & Technology*, Vol.5, pp.2467–2477, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CY01>

622J

[7] R. Etefagh, E. Azhir, and N. Shahtahmaseb, "Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi." *Scientia Iranica Transactions F: Nanotechnology*, Vol.20, No.3, pp.1055–1058, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scient.2013.05.015>

[8] K. Phiwadanga, S. Suphankija, W. Mekprasarta, and W. Pecharapa, "Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors," *Energy Procedia* Vol.34, pp.740–745, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.808>

[9] M. H. Yamukyan, K. V. Manukyan, and S. L. Kharatyan, "Copper oxide reduction by combined reducers under the combustion mode," *Chemical Engineering Journal*, Vol.137, No.3, pp.636–642, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.033>

[10] S.J. Kim and H.S. Kwon, "Synthesis and Photo Luminescent Characteristics of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor using Polymer Matrix," *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol.20, No.8, pp.671–679, 2007. <https://doi.org/10.4313/JKEM.2007.20.8.671>

[11] S.J. Kim and C.H. Han, "Synthesis of MgO nanoparticles using starch as precursor medium," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol.19, No.2, pp.130–133, 2018.

[12] S.J. Kim, "Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by using industrial pulp as impregnated precursor," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol.22, No.1, pp.74–78, 2021.

[13] H.R. Naika, K.L. Lingaraju, K. Manjunath, D. Kumar, G. Nagaraju, D. Suresh, and H. Nagabhushana, "Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity," *Journal of Taibah University fo Sciences*, Vol.9, pp.7–12, 2015.

[14] Z.S. Hong, Y. Cao, J.F. Deng, "A convenient alcoholthermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles," *Materials Letters*, Vol.52, pp.34–38, 2002.