

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2024.10.6.671>

JCCT 2024-11-82

금속질산염을 전구체로 사용한 NiO-CuO 나노복합재료의 합성

Synthesis of NiO-CuO Nano Composite using Nickel(II) Nitrate Metal Salt as a Precursor

김수종*, 김재호**

Soo-Jong Kim and Jae-Ho Kim

요약 서로 다른 특성을 나타내는 두 개의 금속산화물로 이루어진 세라믹스 나노복합재료는 그들의 단일산화물이 가지는 전기적, 광학적, 자기적 및 촉매 특성보다 더 우수한 향상된 특성을 나타낸다. 이러한 세라믹스 나노입자는 합성하는 방법에 따라 생성되는 입자의 특성이 현저하게 달라진다. 본 연구는 액상전구체를 사용한 합성법으로 NiO-CuO 나노복합재료를 합성하고 생성된 NiO-CuO 입자의 특성을 조사하는 것을 목표로 하였다. 니켈과 구리의 질산염으로 제조한 수용액을 전구체로 사용하여 산화니켈-산화구리(NiO-CuO) 나노복합재료 입자를 합성하였다. 니켈과 구리의 금속염 수용액이 천연고분자 매트릭스인 전분(starch)에 함침된 전구체는 낮은 하소온도에서 NiO-CuO 나노복합재료가 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 전구체의 하소온도 증가에 따라 생성되는 NiO-CuO 입자의 결정구조, 구성 원소 및 입자크기를 X선회절분석(XRD), EDS와 SEM으로 분석하였다. 하소온도 400°C에서 순수한 NiO-CuO 상이 형성되었고 하소온도가 증가할수록 생성되는 NiO-CuO 복합재료의 입자크기 및 결정성이 증가함을 확인하였다.

주요어 : 산화니켈-산화구리, 나노복합재료, 전분, 액상전구체법, 나노입자

Abstract Ceramic nanocomposites made of two metal oxides exhibiting different properties exhibit better improved properties than the electrical, optical, magnetic, and catalytic properties of their single oxides. These Ceramics nanoparticles have remarkably different properties of the particles produced depending on how they are synthesized. This study aims to synthesize NiO-CuO nanocomposites using a new synthesis method and to investigate the properties of the resulting NiO-CuO particles. NiO-CuO nanocomposite nanoparticles were synthesized using an aqueous solution prepared from nickel and copper nitrates as a precursor. It was confirmed that a NiO-CuO noncomposite was formed even when the precursor impregnated with starch, a natural polymer matrix, in which the aqueous metal salt solution of nickel and copper was calcined at a low temperature. In addition, the crystal structure, constituent elements, and particle size of NiO-CuO particles generated as the calcination temperature of the precursor increased were analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD), EDS, and SEM. It is confirmed that a pure NiO-CuO phase was formed at the calcination temperature of 400°C, and the particle size and crystallinity of the produced NiO-CuO composite material increased as the calcination temperature increased.

Key words : NiO - CuO, Nano Composite, Starch, Liquid Phase Precursor Method, Nano Particles

*정회원, 한라대학교 신소재화학공학과 교수 (제1저자, 교신저자) Received: August 27, 2024 / Revised: September 25, 2024

**정회원, 한라대학교 신소재화학공학과 학생 (참여저자)

Accepted: November 5, 2024

접수일: 2024년 8월 27일, 수정완료일: 2024년 9월 25일

**Corresponding Author: sjkim@halla.ac.kr

게재확정일: 2024년 11월 5일

Dept. of Chemical Engineering, Halla University, Korea

I. 서 론

서로 다른 특성을 나타내는 두 개의 금속산화물로 이루어진 나노복합재료는 그들의 단일산화물이 가지는 전기적, 광학적, 자기적 및 촉매 특성보다 더 우수한 향상된 특성을 나타낸다. 특히 반도체 특성을 나타내는 산화물 세라믹스 물질은 서로 혼합하여 복합재료로 만들거나 나노미터 크기로 크기가 감소되면 반도체적 특성이 더 향상될 수 있다[1-3]. 산화니켈(NiO)과 산화구리(CuO)의 밴드 갭 에너지는 각각 3.6-4.0 eV, 1.2 eV이며 P형 반도체로서의 특성을 가진다. 이런 이유로 산화니켈(NiO)과 산화구리(CuO)는 분체, 박막, 벌크 등의 형태로 센서, 광학소자, 슈퍼커패시터 등 다양한 소자에 적용되고 있다. 이들을 결합시킨 NiO-CuO 나노복합재료는 전자재료를 비롯한 여러 산업분야에서 슈퍼커패시터, 연자성 재료, 광전도성 센서, 태양전지의 정공수송층 및 항균제 등 넓은 산업분야에서 응용되고 있다[4-7]. 액상합성법의 대표적인 방법인 공동침전법으로 NiO-CuO 나노입자를 합성한 연구가 몇 가지 보고된 바 있는데, 주로 니켈과 구리의 질산염 또는 염화물염을 전구체로 사용하였다[8-9]. S. Joshi 등은 니켈의 황산염과 구리의 질산염을 전구체로 사용하여 공침법으로 얻어진 생성물로 NiO-CuO 나노복합재료 필름을 제조하여 태양전지 정공수송층으로서의 가능성을 검토한 바 있다[10]. 이처럼 대표적인 액상합성법인 공동침전을 이용하는 공정에서는 전구체의 침전공정이 필수적이기 때문에, 다량의 용매를 사용하게 되고 이를 제거하기 위한 비용 및 노력이 요구된다[11]. 세라믹스 나노복합소재 분말의 합성에 사용되는 여러 합성 방법 중에서, 마이크로피브릴구조를 가지는 식물성 고분자에 복합금속염 수용액을 함침시킨 다음 건조하여 NiO-CuO 전구체를 제조한 다음, 이것을 하소하여 산화물 세라믹스 복합재료 분말을 합성하는 방법은 생성되는 나노입자의 모양, 결정형태 및 입자크기를 제어할 수 있다[12, 13]. 이 액상전구체법에서는 금속염이 용해되어있는 수용액 상태의 출발물질을 사용하지만, 함침과 건조공정을 거쳐서 생성된 전구체에는 수분이 남아있지 않는 상태가 된다. 이 상태에서 바로 하소공정으로 진행하게 되므로 공정이 간단하며 환경친화적인 합성법이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 NiO-CuO 합성을 위한 출발원료로 각각 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 함침을 시키기 위한 고분자 매트릭스는 수용성 전분(water soluble starch)을 사용하였다. 본 연구에서는 액

상전구체법을 이용하여 NiO-CuO 복합재료의 나노입자를 제조하고 성분분석, 결정성 및 입자크기를 평가하는 것을 목표로 하였다.

II. 실 험

1. NiO-CuO 나노입자의 합성

합성을 위한 출발물질로 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Daejung Chemicals & Metals, 99.0%)를 사용하였다. 함침 매개체로 사용한 고분자는 수용성 전분(Water soluble starch, Daejung Chemicals & Metals)을 사용하였다. 니켈과 구리 각각의 금속염을 혼합한 후, 수용성 전분에 함침하여 건조, 하소공정을 거쳐서 합성되는 NiO-CuO 나노입자의 합성과정을 Figure 1에 나타내었다.

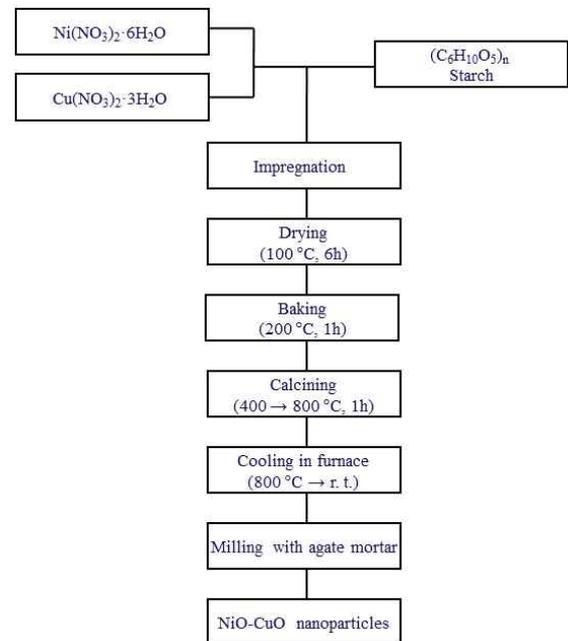


그림 1. 액상프리커서법을 사용한 NiO-CuO 나노입자 합성 과정

Figure 1. NiO-CuO nanoparticle synthesis process using liquid precursor method

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10.0g (3.44×10^{-2} mole)과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10.0g (3.44×10^{-2} mole)을 이온이 제거된 증류수 100mL에 넣고 20°C에서 3시간 동안 자력교반기로 교반하여 니켈과 구리이온이 녹아 있는 복합금속염수용액을 제조하였다. 전구체를 만들기 위해 매트릭스로 사용한

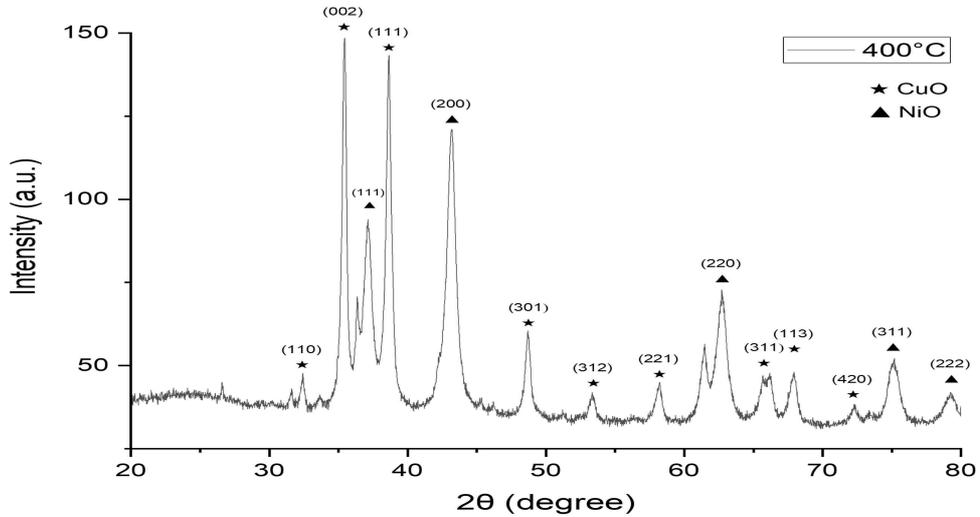


그림 2. 400°C에서 하소한 NiO-CuO 나노분말의 XRD패턴
 Figure 2. XRD patterns of NiO-CuO nano powder calcined at 400°C.

분말 형태의 전분은 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다. 복합금속염 수용액을 전분에 소량씩 나누어 부어주면서 수용액이 전분에 완전히 스며드는 것을 확인하면서 함침조작을 수행하였다. 수용액과 매트릭스의 중량비는 1:1.3으로 하였다. 함침공정을 거쳐 제조된 혼합물을 오븐에 넣고 100°C에서 24시간 동안 건조시켜 NiO-CuO 합성을 위한 전구체를 얻었다. 건조된 전구체는 400°C부터 800°C의 온도 범위에서 각각 1-3시간 하소하였다. 400°C, 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C의 온도에서 수행한 모든 실험에 대한 승온속도는 5°C/min로 하였다. 각각의 목표 온도에 도달한 후 하소시간은 1시간으로 설정하였다.

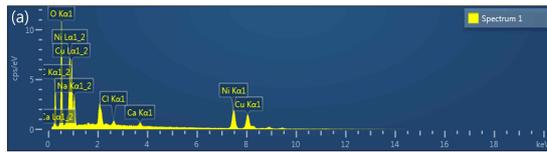
2. 분석

열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해 PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer at UC Davis를 사용하여 X-선 회절패턴을 조사하였다. 이때 Ni 필터를 장착한 Cu-K α 를 사용하여 10~80°의 회절각 (2 θ) 범위에서 스캔속도 5°/min, 가속전압 40 kV, 가속전류 30 mA로 측정하였다. 온도별로 합성한 시료 분체의 입자크기 및 형태를 주사전자현미경 (FE-SEM, JEOL:JSM-78610F, 가속전압 15 kV)을 사용하여 관찰하였다. 온도별로 얻어진 시료들의 정확한 입자크기 및 입도 분포의 비교 분석을 위해 모든 시료를 2,000배, 10,000배, 50,000배 및 100,000배로 확대하여 측정하였다.

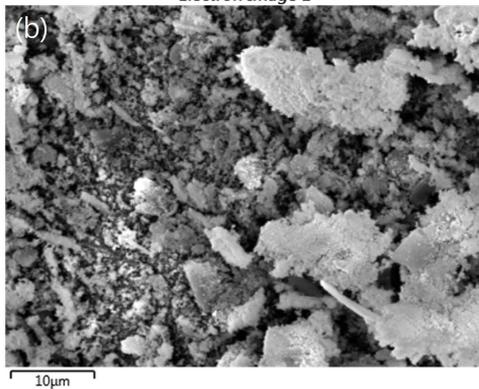
III. 결과 및 고찰

Figure 2에 400°C에서 하소한 시료의 X-선회절분석 (XRD) 결과를 나타내었다. 매우 강한 회절반사피크가 2 θ 값 32.41, 35.46, 37.28, 38.63, 43.16, 48.67, 53.34, 58.23, 62.76, 66.18, 67.90, 72.34, 75.13, 그리고 79.39 에 나타났다. 2 θ 값 37.28, 43.16, 62.76, 75.13, 79.39도의 피크들은 NiO의 입방 구조와 관련된 (111), (200), (220), (311) 및 (222)의 평면에 해당한다. 한편 32.41, 35.46, 38.63, 48.67, 53.34, 58.23, 66.18, 67.90, 그리고 72.34에 나타난 다른 2 θ 값은 시료 NiO-CuO 나노 복합체의 구성 성분인 CuO의 특징피크이다. 이 피크들은 각각(110), (002), (111), (301), (312), (221), (311), (113), 그리고 (420)의 평면에 해당한다[14]. 이러한 결과는 JCPDS 파일 No. 04-0835 및 No. 45-0937과 일치하였다[15, 16]. 또한, 2 θ 값 36.35°와 61.47°의 피크는 중첩되는 Ni $_x$ Cu(1-x)O 상에 해당하는 것으로 볼 수 있다. 하소온도를 다르게 하여 제조한 모든 시료의 XRD 데이터에서 NiO-CuO를 특정하는 피크 이외의 것은 나타나지 않은 것으로 보아 순수한 NiO-CuO 나노복합체가 얻어졌음을 확인하였다. Figure 3(a)와 Figure 3(b)에 700°C에서 하소하여 얻은 NiO-CuO 나노복합재료 분말의 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) 스펙트럼과 Image 사진을 나타냈다. Figure 3(c)에서 알 수 있는 바와 같이 시료에 니켈(Ni),

구리(Cu), 산소(O)가 구성 원소로 포함된 것으로 나타났다. 니켈(Ni)의 함유량은 19.19%, 구리(Cu) 및 산소(O) 함유량은 각각 18.20%, 26.48%였다. 이 사실로부터 분석 시료 내부에 다른 불순물이 없으며 니켈과 구리가 거의 1:1의 구성비를 나타내고 산소 원소가 적정 비율로 존재하여 목적하는 물질인 NiO-CuO가 합성되었음을 알 수 있다.



Electron Image 1



(C) Element	Wt%	Wt% Sigma
C	30.8	0.47
O	26.48	0.31
Na	4.25	0.13
Cl	0.49	0.04
Ca	0.59	0.05
Ni	19.19	0.31
Cu	18.2	0.42
Total:	100	

그림 3. 700°C에서 하소하여 얻은 NiO-CuO 분말의 EDS 분석

Figure 3. EDS analysis of NiO-CuO powder obtained by calcination at 700°C.

Figure 4에 400-800°C의 온도에서 각각 1시간 동안 하소한 시료의 XRD결과를 나타내었다. 하소온도가 높아질수록 NiO-CuO 피크의 강도가 상대적으로 높게 나타났다으며, 각각 피크의 반치폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)은 하소온도가 증가함에 따라 점차적으로 좁아지는 것을 확인하였다. 이런 사실로부터

하소온도가 높아질수록 생성되는 NiO-CuO입자의 결정성이 높아지는 것이 확인되었다. 400°C의 저온에서 하소한 시료도 NiO-CuO 결정이 형성되어 있음을 Figure 5(a)의 XRD 데이터에서 확인되었다.

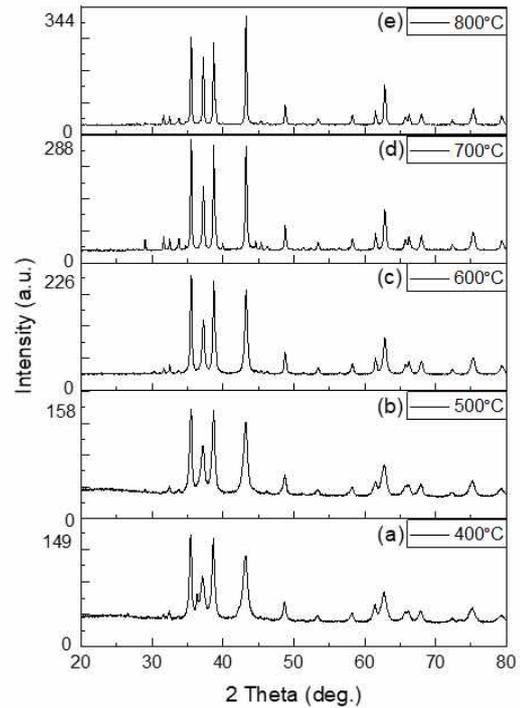


그림 4. 여러 온도에서 하소한 NiO-CuO 분말의 XRD패턴, (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, and (e)800°C.

Figure 4. XRD pattern of NiO-CuO powder with various calcining temperature, (a)400°C, (b)500°C, (c)600°C, (d)700°C, and (e)800°C.

Figure 5는 500-800°C에서 각각 1시간 동안 하소한 NiO-CuO 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 하소온도를 다르게 하여 얻어진 시료는 모두 그래놀(granule) 형태로 나타났다. 열처리 온도가 500°C에서 800°C로 높아질수록 입자의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 열처리온도가 입자의 성장에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그리고 열처리온도가 높아질수록 생성되는 입자의 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 Figure 4의 XRD 분석 결과와 잘 일치한다. 500°C에서 하소한 Figure 5(a)에서는 입자가 아직 소결되지 않은 상태이며, 입자간의 응집이 관찰되었다. 700°C에서 하소한 Figure 5(c)의 SEM 사진에서는 시료 입자의 크기가 100nm 이상으로 성장하

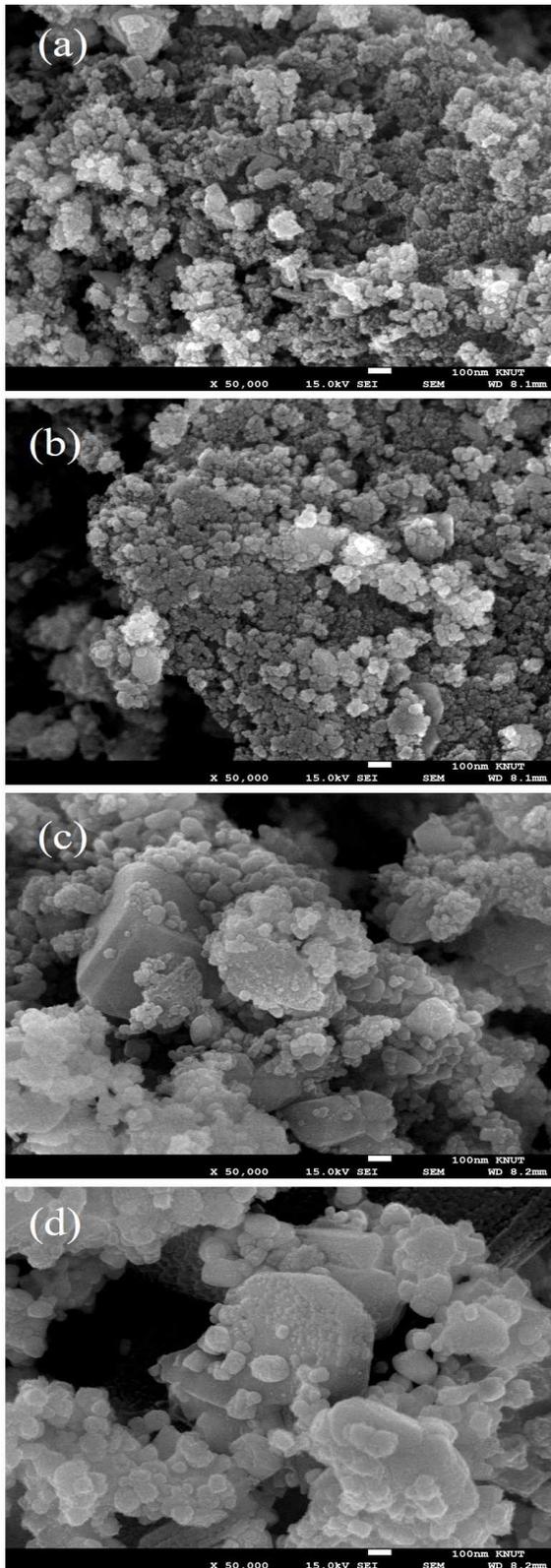


그림 5. 여러 온도에서 하소한 NiO-CuO분말의 SEM사진, (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C, and (d)800°C.

Figure 5. SEM micrographs of NiO-CuO calcined powders with various temperatures.(a)500°C, (b)600°C, (c)700°C, and (d)800°C.

였고, Figure 5(d)의 800°C에서 하소한 시료는 결정성이 매우 증가하는 것으로 나타났다.

IV. 결론

본 연구는 니켈과 구리의 아세트산염 수화물을 식물성 천연고분자인 전분에 함침시킨 전구체를 출발물질로 사용한 액상 함침법으로 NiO-CuO 나노복합재료를 합성하였다. 종래의 액상합성법에서 문제 시 되었던 유기 폐액을 생성하지 않으며 간단한 공정으로 산화물 반도체 나노복합재료 합성법을 확립하였다. 400°C의 저온에서 NiO-CuO 나노복합재료를 제조할 수 있었고, 하소온도 500-800°C의 온도범위에서 생성된 NiO-CuO 나노복합재료의 입자크기는 50-200nm 였다. EDS와 XRD 분석 결과로부터 순수한 NiO-CuO가 합성되었음을 확인하였다. 하소온도가 높아질수록 NiO-CuO 나노복합재료의 결정성 및 입자크기가 증가하였다.

References

- [1] M. P. Srinivasan and N. Punithavelan, "Structural, morphological and dielectric investigations on NiO/CuO/ZnO combined semiconductor metal oxide structures based ternary nanocomposites," *Materials Research Express*, Vol. 5, No. 7, pp. 075033, 2018. <https://doi/10.1088/2053-1591/aad079>
- [2] M. Z. Ishaquea, Y. Zaman, A. Arifa, A. B. Siddique, M. Shahzadfa, D. Alic, M. Aslame, H. Zaman and M. Faizan, "Fabrication of ternary metal oxide (ZnO:NiO:CuO) nanocomposite heterojunctions for enhanced photocatalytic and antibacterial applications," *RSC Advances*, Vol. 13, pp. 30838-30854, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RA05170F>
- [3] Al. O. Juma, El. A. A. Arbab, C. M. Muiva, L. M. Lepodise, G. T. Mola, "Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 723, pp. 866-872, 2017. <https://doi/10.1016/j.jallcom.2017.06.288>
- [4] S. Chatterjee, A. Ray, M. Mandal, and S. Das, "Synthesis and Characterization of CuO-NiO Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitors," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, pp. 8036-8048, December 2020. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05261-3>

- [5] S. Anitha, C. Kayathiri, M. Karthika, M. Suganya, and A. R. Balu, "Potential suitability of NiO–CuO nanocomposite for photoconductive sensor, soft magnetic materials applications and as antimicrobial agent," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 268, 115143, June 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115143>
- [6] D. S. Mann, S. Lim, and S.-I. Na, "NiO–CuO nanocomposite films by spin coating and blade coating methods for efficient hole transport layers in perovskite solar cells," *Journal of Korean Society for Imaging Science and Technolog*, Vol. 26, No. 1, pp. 1–10, March 2020. <http://dx.doi.org/10.14226/KSIST.2020.26.01.1>
- [7] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi, N. Keikha, M. Moudi, and F. keshavarzi, "CuO–NiO Nano composites: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity evaluation," *Nanomedicine Research Journal*, Vol. 2, No. 2, pp. 78–86, December 2016. <https://doi.org/10.22034/nmrj.2017.56956.1057>
- [8] A. Rahdar¹, M. Aliahmad, Y. Azizi, N. Keikha, M. Moudi, F. keshavarz, "CuO–NiO Nano composites: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity evaluation", *Nanomed Res J*, Vol. 2, No. 2, pp. 78–86, Spring 2017. <https://doi.org/10.22034/nmrj.2017.56956.1057>
- [9] E. F. Abo Zeida, A.M. Nassar, M. A. Hussein, M.M. Alam, A. M. Asiri, H.H. Hegazy, M.M. Rahmand, "Mixed oxides CuO–NiO fabricated for selective detection of 2-Aminophenol by electrochemical approach", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 1457–1467, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.071>
- [10] S. Joshi, M. Mudigere, L. Krishnamurthy, G. L. Shekar, "Growth and morphological studies of NiO/CuO/ZnO based nanostructured thin films for photovoltaic applications," *Chemical Papers*, Vol. 68 No. 11, pp. 1584 - 1592, 2014. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0596-9>
- [11] S.-J. Kim, and K. Ogino, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles using titanium tetraisopropoxide and starch," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 20, No. 6, pp. 665–669, 2019. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.6.665>
- [12] Y. L. Song, S. H. Choi, S. J. Kim, Y. H. Song, T. Masaki, and D. H. Yoon, "Synthesis of nano sized Eu³⁺ doped Y(P,V)O₄ phosphors by using cellulose assisted liquid phase precursor process," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 17, No. 3, pp. 202–204, 2016. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2016.17.3.202>
- [13] J. H. Kim, G. R. Kim, J. T. Choi, S. J. Kim, "Synthesis and Characteristic Evaluation of Downward Conversion Phosphor for Improving Solar Cell Performance," *The Journal of the Convergence on Culture Technology (JCCT)*, Vol. 9, No. 5, pp. 523–528, September 2023. <https://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2023.9.5.523>
- [14] A. G. Ramu, M. L. Aruna Kumari, M. S. Elshikh, H. H. Alkhamis, A. F. Alrefaei, D. Choi, "A facile and green synthesis of CuO/NiO nanoparticles and their removal activity of toxic nitro compounds in aqueous medium," *Chemosphere*, Vol. 271, pp. 129475, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129475>
- [15] Shehata, M. M., Youssef, W. M., Mahmoud, H. H., and Masoud, A. M., "Sol–gel synthesis of NiO/CuO nanocomposites for uptake of rare earth elements (Ho, Yb, and Sm) from aqueous solutions," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 65, pp. 279–289, (2020). <https://doi.org/10.1134/S0036023620020163>
- [16] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi, N. Keikha, M. Moudi, and F. Keshavarzi, "CuO–NiO nano composites: synthesis, characterization, and cytotoxicity evaluation," *Nanomedicine Research Journal*, Vol. 2, No. 2, pp. 78–86, 2017. <https://doi.org/10.22034/NMRJ.2017.56956.1057>