


수열합성법을 이용한 Cu_2O 입자의 합성

신성민, 김경환, 홍정수 

가천대학교 전기공학과

Synthesis of Cu_2O Particles Using the Hydrothermal Method

Seongmin Shin, Kyunghwan Kim, and Jeongsoo Hong

Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received September 18, 2023; Revised September 27, 2023; Accepted September 27, 2023)

Abstract: In this study, we successfully synthesized copper oxide (Cu_2O) particles through a hydrothermal method at a relatively low temperature (150°C). The synthesis involved the precise control of molar concentrations of NaOH. Notably, Cu_2O particles were effectively synthesized when NaOH concentrations of 0.15 M and 0.20 M were utilized. While attempts were made at different molar concentrations, the synthesis of pure Cu_2O particles was only achieved at concentrations of 0.15 M and 0.20 M. In this experimental investigation, Cu_2O synthesized under these specific conditions exhibited absorption characteristics within the wavelength range of 640 to 570 nm, consistently exhibiting a band gap energy of 1.9 eV. These Cu_2O particles, characterized by their small band gap energy and straightforward synthetic method, hold significant promise for various applications including semiconductors and solar cells.

Keywords: Cu_2O , Hydrothermal method, Optical property

1. 서론

산화 구리(I) (Cu_2O)는 2.17 eV의 낮은 밴드 갭 에너지를 가지며 높은 캐리어 이동도, 무독성, 수소 환원 전위보다 낮은 전위의 전도대로 인한 수소 생산 등 많은 특성을 가지고 있기 때문에 광전극, 광촉매 등 여러 분야에서 응용되어 왔고 [1-6], 그에 따른 다양한 Cu_2O 입자의 합성 방법이 연구되고 있다 [7,8].

Cu_2O 분말의 합성 방법에는 수열합성법, 공침법, 졸-겔법 등 다양한 합성 방법이 존재한다. 공침법은 간단한 공정 과정과 저온에서 분말의 합성이 가능하지만 침전물이 침

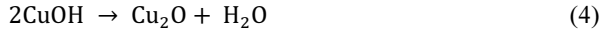
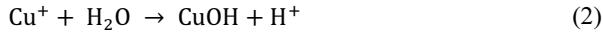
전되는 과정에서 불순물이 섞여 들어가 순도가 낮아진다. 졸-겔법은 균일한 입자를 가지며 고순도의 분말을 합성할 수 있지만 고온의 열처리 과정이 필요하다. 반면 수열합성법은 열과 압력을 통해 졸-겔법에 비해 저온에서 분말의 합성이 가능하고 간단한 공정 방법을 통해 균일한 입자를 합성할 수 있다 [9]. 수열합성법은 열과 압력에 의해 이온이나 분자가 확산하기 쉬워 높은 반응속도를 가지고 수열합성의 온도, 시간 등을 조절하여 입자 크기를 제어하기 쉽다는 장점을 가지고 있다 [10].

2가의 구리 이온은 식 (1)에서 보이는 것처럼 전자를 얻어 1가의 구리 이온으로 환원된다. 환원된 Cu^+ 은 식 (2), (3)에서 나타낸 것처럼 각각의 물질과 반응하여 수산화 구리(I) (CuOH)를 형성한 후 식 (4)와 같이 Cu_2O 로 변환된다 [11,12].



✉ Jeongsoo Hong; hongjs@gachon.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



본 실험에서는 수열합성법을 통해 150°C의 온도에서 수산화나트륨(NaOH)의 몰 농도를 조절하며 Cu₂O의 합성 실험을 진행했고 합성된 Cu₂O 입자의 광학적 특성에 대해 조사했다.

2. 실험 방법

황산구리(CuSO₄·5H₂O, 99%), 수산화나트륨(NaOH, 97%), 폴리에틸렌글리콜[PEG 10000, H(OCH₂CH₂)_nOH]이 Cu₂O 합성을 위해 사용되었다. 상온에서 40 ml 증류수(D.I Water)에 황산구리 0.5 g과 폴리에틸렌글리콜 1 g을 넣어 교반시켰다. 20 ml 증류수에 수산화나트륨을 표 1에 나와 있는 몰 농도가 되도록 만들어 준 후 구리 용액에 넣고 1시간 동안 충분히 교반시켰다.

혼합된 용액을 teflon liner에 넣고 150°C의 오븐에서 24시간 동안 합성을 진행하였다. 반응이 끝난 용기는 상온의 온도가 되도록 충분히 식혀준 후 불순물을 원심분리기로 분리시키고 증류수로 세척하는 과정을 3번 실시하였다. 그 후 불순물을 분리한 용액을 60°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 합성 방법의 전체적인 과정을 그림 1에 나타냈다.

합성된 입자의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku, Smartlab)를 사용하여 분석하였고 표면 구조를 파악하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, SU8600)을 통해 합성된 입자의 미세 구조를 관찰하였다. 합성된 Cu₂O 입자의 광학적 특성은 광학분광기(UV-Vis spectrometer, Cary 100 Cone, Varian)를 통해 측정하였다.

Table 1. Different conditions of NaOH molarity for Cu₂O synthesis.

Solvent	NaOH (M), 20 mL
D.I Water	0.10
	0.15
	0.20
	0.25
	0.30
	0.35

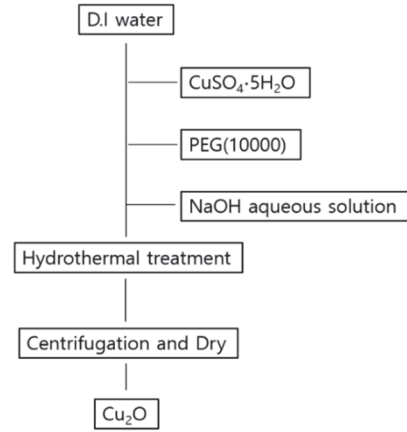


Fig. 1. Schematic diagram of Cu₂O synthesis procedure.

3. 결과 및 고찰

합성 온도 150°C에서 NaOH 몰 농도에 따른 합성된 입자들의 회절 피크를 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 보면 NaOH 몰 농도가 0.10 M (pH=4.90)에서 보여주는 XRD 회절 피크는 Cu₂O (JCPDS 05-0667)의 회절 피크와 일치하는 것을 알 수 있고 이는 Cu₂O가 합성되었다는 것을 나타낸다 [13]. 하지만 Cu (JCPDS 040836) 피크도 존재하는 것을 확인할 수 있는데 [14], 이는 Cu₂O 입자와 Cu 입자가 함께 합성되었다는 것을 나타낸다. 0.15 M (pH=5.10)과 0.20 M (pH=5.51)에서는 혼합결정이 아닌 순수한 Cu₂O의 회절 피크만을 보여주는데 이 두 몰 농도에서 순수한 Cu₂O 입자가 합성된다는 것을 나타낸다. 이 실험에서

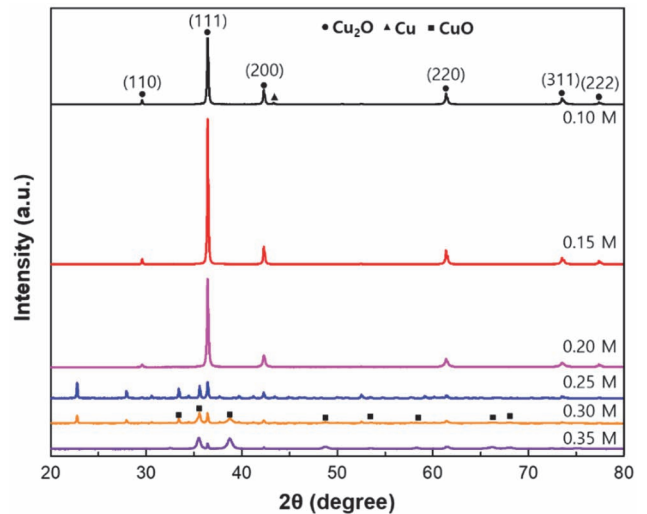


Fig. 2. XRD patterns of powders according to NaOH molarity.

Cu₂O 입자는 Cu²⁺이 PEG에 의해 환원되어 합성되었다. PEG에서 hydroxyl groups이 Cu²⁺을 Cu⁺로 환원시키고 식 (2)~(4)에 의해 Cu₂O 입자가 형성된다 [15,16]. 0.25 M (pH=7.31)부터 0.35 M (pH=11.30)까지 몰 농도가 증가하면서 Cu 피크는 사라졌지만 다른 불순물의 피크가 발생하게 된다. NaOH의 몰 농도가 증가하면서 Cu₂O의 회절 피크가 감소하고 동시에 CuO (JCPDS 48-1548) 입자의 피크 크기가 증가하게 된다 [17]. 0.25 M과 0.30 M에서 나타내는 다른 회절 피크들은 SO₄²⁻ 이온과 결합한 불순물 피크이다 [18]. 위의 NaOH 몰 농도가 변환에 따라 나타내는 결과는 pH가 5.10 이하의 조건에서는 Cu 입자의 합성에 유리하고 pH가 5.51 이상에서는 CuO 입자의 합성에 유리해진다는 것을 나타낸다. 이는 용액이 산성일 경우 H⁺ 이온과 Cu₂O가 반응하여 Cu 입자가 형성되지만 염기성일 경우 Cu₂O와 OH⁻ 이온이 반응하여 CuO 입자를 형성한다 [19,20].

식 (5)인 Scherrer 방정식을 이용하여 (111) 면에서

0.15 M과 0.20 M에서 합성된 Cu₂O 결정립의 크기를 구할 수 있다 [21].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{5}$$

식 (5)에서 τ 은 결정립의 크기, K는 Scherrer 상수 (0.94), λ 는 XRD의 X선 파장(0.1541 nm), β 는 반치폭 (FWHM), θ 는 Bragg 각도이다. 그러므로 식 (5)를 이용하여 결정면 (111)에서 결정립의 크기를 구하면 0.15 M에서는 65.2 nm, 0.20 M에서는 48.8 nm의 크기를 가진다. 이 결과는 pH가 5.10보다는 5.51 조건에서 Cu₂O 결정핵의 생성속도가 증가하여 결정립의 크기가 작아진다는 것을 나타낸다.

그림 3은 합성 온도 150°C에서 NaOH 몰 농도에 따른 합성된 입자들의 SEM 사진이다. 그림 3 (a)~(d) 사진을 보면 나노 크기의 사각기둥 형태를 띠는 입자들을 확인할 수 있다. 그림 3(e), (f)의 사진을 보면 점점 사각기둥의 형태에

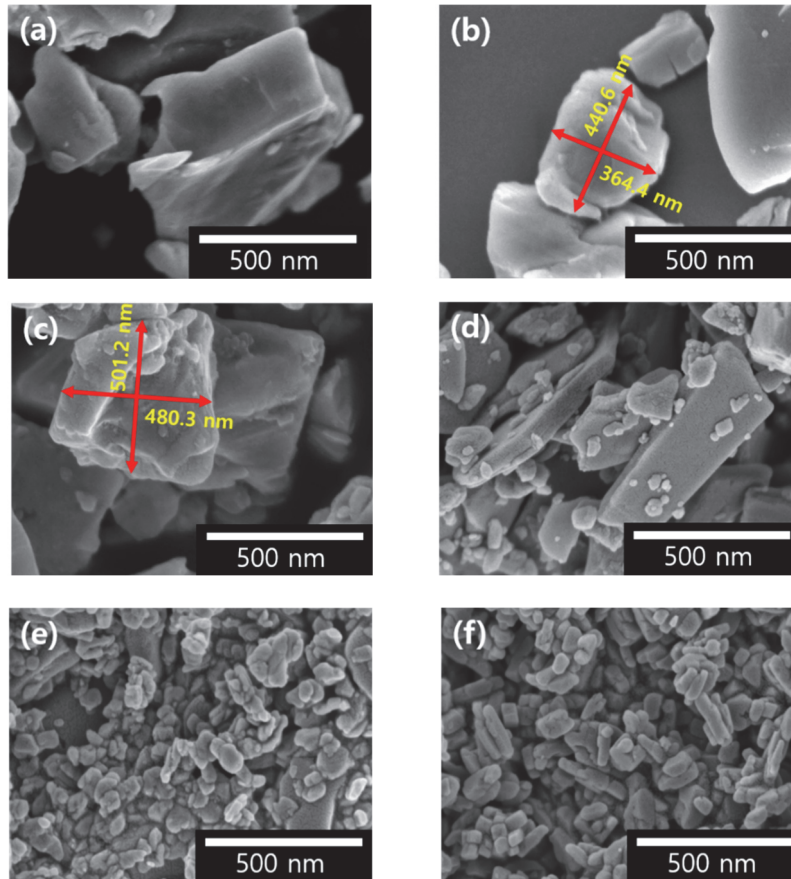


Fig. 3. SEM image of hydrothermal synthesized particles [NaOH (a) 0.10 M, (b) 0.15 M, (c) 0.20 M, (d) 0.25 M, (e) 0.30 M, and (f) 0.35 M at 150°C].

서 원기둥의 형태로 변화하게 된다. 결국 NaOH의 몰 농도가 커지면서 입자의 크기는 전체적으로 감소하고 사각기둥의 형태에서 원기둥으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이 실험에서 합성된 순수한 Cu_2O 입자의 크기와 모양은 그림 3(b), (c)에서 나온 것처럼 높이가 448.2~493.6 nm, 너비는 362.7~483.1 nm인 사각기둥 형태를 가지는 것을 알 수 있다.

이 실험에서 합성된 Cu_2O 입자의 광학적 특성은 UV-Vis 광학분광기를 이용하여 측정하였다. 그림 4(a)에 0.15 M과 0.20 M에서 합성된 Cu_2O 입자의 파장에 따른 흡광도를 나타내었다. 0.15 M과 0.20 M에서 합성된 Cu_2O 는 640 nm 부분의 파장에서 빛의 흡수량이 증가하기 시작하였고 570 nm 부분의 파장에서 가장 많은 빛을 흡수하였다. 이 결과는 합성된 Cu_2O 입자는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있다는 것을 보여준다. 그림 4(b)는 Tauc plot 방법을 통해 Cu_2O 입자의 밴드 갭 크기를 계산한 값을 나타낸다. 이 결과를 보면 0.15 M과 0.20 M에서 합성된 Cu_2O 입자의 밴드 갭은 둘 다 1.9 eV 크기를 가진다. 이 값은 위에서 보인 것처럼 합성된 Cu_2O 입자는 가시광선을 충분히 흡수할 수 있는 밴드 갭 구조를 가진다는 것을 나타낸다.

4. 결론

수열합성법을 이용하여 Cu_2O 입자의 합성을 진행하였다. 합성 온도 150°C에서 NaOH의 다양한 몰 농도에 따른 Cu_2O 입자의 합성 실험을 진행했고 0.15 M과 0.20 M에서 순수한 Cu_2O 입자를 합성되었다. 0.15 M과 0.20 M에서 합성된 Cu_2O 입자의 모양은 SEM을 통해 분석한 결과 사각기둥의 입자 형태를 나타내었다. 두 몰 농도에서 합성된 Cu_2O 입자의 흡광도를 측정하였고 두 Cu_2O 입자는 640 nm 부분의 파장에서 빛을 흡수하여 570 nm 부분의 파장의 빛을 가장 많이 흡수하였다. Tauc plot 방법을 통해 계산된 Cu_2O 입자의 밴드 갭 에너지는 1.9 eV였다. 위 결과들은 합성된 Cu_2O 입자는 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수할 수 있다는 것을 나타내고, 이로 인해 합성된 Cu_2O 는 광전지와 같은 빛을 이용한 전기전자 분야에서 다양하게 쓰일 것이라 예상된다.

ORCID

Jeongsoo Hong

<https://orcid.org/0000-0002-5946-7815>

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(RS-2023-00227306) 및 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

REFERENCES

- [1] M. Mallik, S. Monia, M. Gupta, A. Ghosh, M. P. Toppo, and H. Roy, *J. Alloys Compd.*, **829**, 154623 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154623>
- [2] D. Gupta, S. R. Meher, N. Illyaskutty, and Z. C. Alex, *J. Alloys Compd.*, **743**, 737 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.181>
- [3] S. Sun, X. Zhang, Q. Yang, S. Liang, X. Zhang, and Z. Yang, *Prog. Mater. Sci.*, **96**, 111 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.006>
- [4] A. Rubino, R. Zanoni, P. G. Schiavi, A. Latini, and F. Pagnanelli, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 47932 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13399>
- [5] J. Park, H. Kim, and D. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 214 (2018).

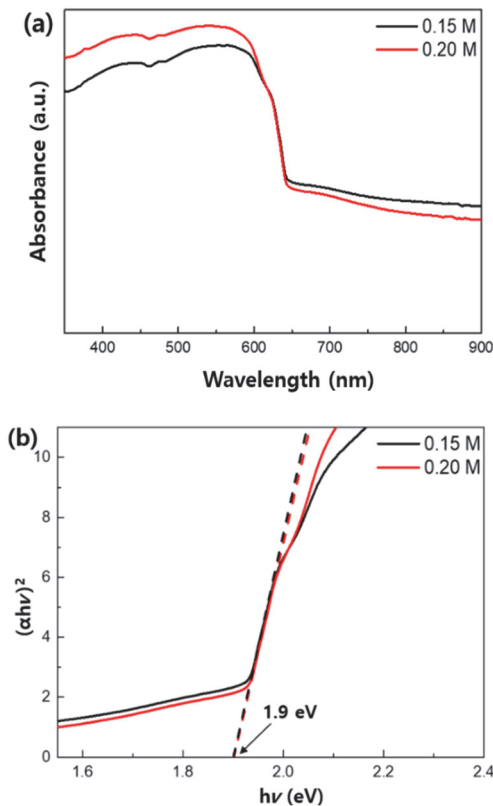


Fig. 4. Optical property of Cu_2O synthesized at 0.15 M and 0.20 M: (a) absorption spectra and (b) plots of $(\alpha hv)^2$ versus hv .

- doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.4.214>
- [6] J. He, D. W. Shao, L. C. Zheng, L. J. Zheng, D. Q. Feng, J. P. Xu, X. H. Zhang, W. C. Wang, W. H. Wang, F. Lu, H. Dong, Y. H. Cheng, H. Liu, and R. K. Zheng, *Appl. Catal., B*, **203**, 917 (2017). doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.086>
- [7] C. H. Kuo and M. H. Huang, *Nano Today*, **5**, 106 (2010). doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.02.001>
- [8] S. Mohan, B. Honnappa, A. Augustin, M. Shanmugam, C. Chuaicham, K. Sasaki, B. Ramasamy, and K. Sekar, *Catalysts*, **12**, 445 (2022). doi: <https://doi.org/10.3390/catal12040445>
- [9] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, *J. Nanomater.*, **2020**, 8917013 (2020). doi: <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
- [10] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, and M. Zhou, *Appl. Catal., B*, **69**, 171 (2007). doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>
- [11] Z. Li, I. L. Soroka, F. Min, and M. Jonsson, *Dalton Trans.*, **47**, 16139 (2018). doi: <https://doi.org/10.1039/C8DT02916D>
- [12] S. J. Chen, X. T. Chen, Z. Xue, L. H. Li, and X. Z. You, *J. Cryst. Growth*, **246**, 169 (2002). doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01902-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01902-4)
- [13] S. M. Pawar, J. Kim, A. I. Inamdar, H. Woo, Y. Jo, B. S. Pawar, S. Cho, H. Kim, and H. Im, *Sci. Rep.*, **6**, 21310 (2016). doi: <https://doi.org/10.1038/srep21310>
- [14] C. V. Boone and G. Maia, *Electrochim. Acta*, **303**, 192 (2019). doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.079>
- [15] W. Wang, G. Zhi, L. Liu, L. Cao, J. Xie, L. Sun, L. Hao, and H. Yao, *J. Nanopart. Res.*, **24**, 98 (2022). doi: <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05481-9>
- [16] X. Zhang, G. Zhang, G. Wei, and Z. Su, *Biosensors*, **10**, 131 (2020). doi: <https://doi.org/10.3390/bios10100131>
- [17] L. Hou, C. Zhang, L. Li, C. Du, X. Li, X. F. Kang, and W. Chen, *Talanta*, **188**, 41 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.059>
- [18] M. Mansournia and A. Azizi, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 7908 (2016). doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4782-0>
- [19] K. Liu, Q. Song, H. Xie, and Z. Ning, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **17**, 220660 (2022). doi: <https://doi.org/10.20964/2022.06.62>
- [20] P. Marathey, S. Khanna, R. Pati, I. Mukhopadhyay, and A. Ray, *J. Mater. Res.*, **34**, 3173 (2019). doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.231>
- [21] Y. Yoon, K. I. Katsumata, N. Suzuki, K. Nakata, C. Terashima, K. H. Kim, A. Fujishima, and J. Hong, *ACS Omega*, **6**, 30562 (2021). doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04251>