

부양증발 응축법으로 제조된 구리산화물의 특성연구

Study on the properties of copper oxide nanoparticles synthesized by levitational gas condensation (LGC) method

엄영량, 김홍희, 이창규

한국원자력연구소, 원자력재료기술개발부, 대전 유성우체국 사서함 105, 305-600

1. 서론

Cu산화물은 촉매제로서 반응성이 낮거나 고온 고압 분위기에서 화학 반응을 유도하는 경우가 많다.[1] 때문에 반응성과 촉매 활성을 높여주기 위하여 나노분말상태를 이용하는 경향이 두드러지고 있다. 구리산화물 나노분말을 제조함에 있어서 오염되지 않는 고순도와 균일한 크기를 갖는 분말들이 제조되면서 서로 응집(agglomeration)되지 않는 요구조건을 잘 만족시켜주는 부양증발응축법[2]으로 제조된 분말은 매우 촉매활성도가 높음을 확인한 바 있다. 본 연구를 통하여 Cu₂O의 조성을 가지면서 다양한 입자크기의 분말을 제조하여 입자 표면과 촉매 효과와의 연관성을 연구하고자 하였다. 한편, hydrocarbons이 치환되는 산화응집의 가장 간단한 방법은 실온에서 pyridin medium내에서 copper chloride와 반응시키는 것이며 이는 glaser reaction (acethylenen의 이분)에 의하여 생성된다. 그러나 이 방법은 pyridin이라는 매우 독소가 강한 치환체를 사용해야하는 결점을 가지고 있다. 본 연구에서는 phenylacetylene의 화학 반응시 Cu계의 나노 분말과 산화물 (Cu₂O, CuO)을 사용하여 무독성의 화합물을 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

분말시료는 0.43 mm의 구리(Cu)금속 와이어(wire)를 Ar과 O₂의 분위기에서 5 kWa의 유도 전류를 흘려주는 부양증발가스응축법을 이용하여 제조하였다. 구리 와이어의 입력속도(V_{Cu})는 15 mm/min이며 혼합가스 Ar과 O₂의 압력은 17 kPa로 유지하면서 Ar가스 유속을 2 l/min로 O₂의 유속은 0.2 l/min으로 고정된 상태에서 구리산화물을 제조하였다. 분말의 조성및 표면상태는 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)을 이용하여 측정하였다. phenylacetylene과 나노 분말의 산화응집반응 실험에 사용한 용액과 분말의 몰비는 8:1이며 용매 없이 실온에서 반응시켰다.

3. 결과 및 토의.

(1) hydrocarbon의 산화응집제 연구

본 연구에서는 화학 반응시 copper chloride대신 용매 없이 나노 산화물 (Cu₂O, CuO) 분말을 사용 하였다. 이 반응의 결과로 불용해성의 노란 분말이 생성되었다. 처음 사용된 phenylacetylene은 무색의 용액으로 끓는점이 142-144 °C인 물질이다. 구리산화물 분말에 의해 생성된 새로운 노란색 분말(2)은 FT-IR 측정결과 2020-2200 cm⁻¹ 영역에서 삼중결합의 흡수 스펙트럼은 나타내지 않았다. 그러나 1440-1500 cm⁻¹ 영역의 흡수 스펙트럼을 보였다.새로이 생성된 분말은 산성에서 분해된다. 이 분말을 dimethylsulphoxide와 혼합하여 끓이면 하얀 결정이 생성되면서 X-ray 측정결과 이 분말은 새로운 유형의 diphenylacetylene의 π-complex로 그림 1과 같이 예상된다. (2) 분말의 화학적 특성은 FT-IR, mass-spectra등으로 확인 하였다. 새로운 물질인 (2)분말은 유기 용매에 녹지 않으며 구조가 매우 복잡하다. phenylacetylene의 산화 응집과 이로 인해 얻어진 복잡한 구조의 분말은 구리 산화물 분말에 의해 생성된 것으로 보여진다.

(2) 나노분말의 표면 특성 연구

Glaser reaction에서 나노분말을 이용할 경우 88 nm의 분말이 35 nm분말을 이용한 경우보다 (2) 분말이 더 잘 생성 되는 것을 확인할 수 있었고 이는 촉매 반응성이 분말의 표면 상태와 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있게 한다.

분말 표면의 촉매반응 메카니즘을 확인하기 위하여 water, CO₂등과의 adsorption을 FT-IR을 사용하여 확인하였다. 입자 크가 88 nm인 분말에서는 나노 Cu₂O 분말이 공기중에서 매우 느리게 산화된 결과로 대부분 Cu²⁺이온만 확인되었다. Cu¹⁺이온의 산화는 체적내에서 불균일하게 진행되며 어두운색의 응집을 보인 CuO 분말이 생성된다. 이것은 Cu₂O가 CuO로 heterogeneous한 분말 표면에서 상변태 되는 증거이다. 부양가스중발용축법으로 만든 분말은 공기중 자유 산소를 붙잡게 되어 Cu₂O에서 CuO로 상변태 되는 것으로 이해된다.

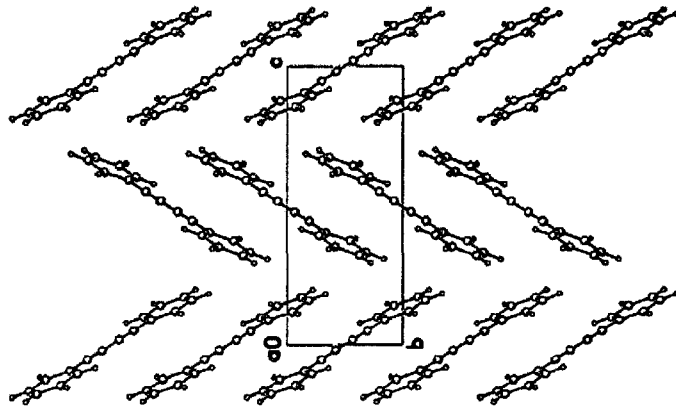


Fig 1. A new modification of diphenylacetylene

참고문헌

- [1] A. Ye. Yermakov, T. A. Feduschak, M. A. Uimin, A. A. Mysik, V. S. Gaviko, O. N. Chupakin, A. B. Shishmakov, V. G. Kharchuk, L. A. Petrov, Y. A. kotov, A. V. Vosmerikov and A. V. Korolyov : Solid Stat. Ionics, **172** (2004) 317.
- [2] Y. R. Uhm, W. W. Kim, and C. K. Rhee : Phys. Stat. Sol. A, **201**(2004) 1934.