


NaBH₄ 환원제를 이용한 Cu₂O 복합체 합성에서 pH의 영향 및 열처리에 따른 특성 변화

신성민, 김경환, 홍정수 

가천대학교 전기공학과

Effect of pH on the Synthesis of Cu₂O Composites Using NaBH₄ Reducing Agent and the Influence of Heat Treatment on Properties

Seongmin Shin, Kyunghwan Kim, and Jeongsoo Hong

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

(Received October 8, 2024; Accepted October 15, 2024)

Abstract: Cu₂O metal oxide was synthesized using NaBH₄ as a reducing agent in this study. The transformation of Cu composite with the pH adjustment was investigated, and the conditions for Cu₂O synthesis were analyzed. As pH of the solution was changed, the synthesized Cu composite evolved into Cu/Cu₂O and Cu/Cu₂O/CuO composites. The Cu₂O composite synthesized under conditions closest to pure Cu₂O was heat-treated at 200°C. The remaining minor Cu metal was oxidized, resulting in pure Cu₂O particles with enhanced crystallinity. The synthesized Cu₂O exhibited various morphology with particle sizes of about 160~720 nm, and the shape and size of the Cu₂O particles remained significantly unchanged after heat treatment. Surface analysis was conducted to compare the changes before and after heat treatment. No significant changes were observed, except for those attributed to water evaporation. The Cu₂O synthesized via this simple chemical reduction method can be utilized in various application fields, including catalysts, optical devices, and sensors.

Keywords: Cu₂O synthesis, NaBH₄, Reducing agent, pH adjustment, Thermal treatment

1. 서론

금속 산화물은 다양한 합성 방법과 높은 안정성을 지니며 입자의 형태를 쉽게 제어할 수 있어 꾸준히 연구되어 왔다. 대표적인 금속 산화물로는 TiO₂, Fe₂O₃, ZnO 등이 있으며, 광범위하게 사용되어 왔다 [1-3]. 본 연구에서는 Cu₂O 금속 산화물을 간단한 방법을 통해 합성하고, 합성된 Cu₂O의 다양한 특성에 대해 조사하였다.

대표적인 p형 반도체인 Cu₂O는 1.7~2.2 eV 범위의 낮은 직접 밴드 갭 에너지를 가지고 있고 높은 전기 전도성을 지니고 있어 광촉매, 태양전지 등 다양한 분야에서 유용하게 활용되어 왔다 [4-6]. 또한 Cu₂O는 낮은 독성, 비교적 저렴한 비용, 우수한 안정성 등 여러 이점을 가지고 있어 촉매, 배터리, 광학 장치, 센서 등 널리 사용되어 왔다 [7,8]. Cu₂O 입자는 구체, 입방체, 팔면체 등 다양한 다면체의 형태로 존재할 수 있어 응용 분야에 따라 적합한 입자의 형태로 합성하여 활용된다 [9-11].

최근 맞춤형 입자 형태의 제조에 많은 관심이 집중되면서 Cu₂O 분말도 다양한 합성 방법을 통해 여러 형태의 입자를 제조하는 연구가 진행되어 왔다. 이에 따라 졸-겔법,

✉ Jeongsoo Hong; hongjs@gachon.ac.kr

Copyright ©2025 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.

공침법, 화학적 환원법, 수열합성법 등 다양한 방법으로 Cu_2O 나노입자를 합성하면서 입자의 형태와 크기를 제어하였다 [12-15]. 다양한 합성 방법 중 화학적 환원법은 간단한 공정 방법, 쉬운 입자의 형태와 크기 제어, 빠른 반응 속도, 다양한 환원제의 선택 등의 이점을 가지고 있기 때문에 Cu_2O 입자뿐만 아니라 다른 물질의 합성에도 널리 사용되어 왔다. 본 연구에서는 NaBH_4 환원제를 사용하여 Cu^{2+} 수용액에서 Cu_2O 분말을 성공적으로 합성하였다.

Cu^{2+} 수용액에서 환원제를 이용하여 Cu_2O 입자를 합성할 때, pH가 입자의 형성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 환원된 물질은 pH에 따라 Cu , Cu_2O , CuO 혼합 상으로 존재하였다. 특정 pH에서 합성된 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 혼합 물질을 열처리하여 Cu 금속을 산화시킴으로써 순수한 Cu_2O 입자를 형성하였고 합성된 Cu_2O 입자의 형태와 크기, 표면의 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

황산구리 수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%)은 Cu^{2+} 이온 공급을 위해 사용했다. 폴리에틸렌글리콜[PEG 10,000, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$]은 캡핑제 및 분산제의 역할을 위해 준비되었다. 수소화붕소나트륨(NaBH_4 , >97%)은 환원제로서 Cu^{2+} 이온의 환원을 위해 사용되었다. 용액의 pH를 조절하기 위해 염산(HCl , >35%)과 수산화나트륨(NaOH , >97%)을 사용했다.

2.2 Cu_2O 입자 합성

Cu_2O 입자의 합성을 위해 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g을 증류수(D.I Water) 100 ml에 용해시키고 PEG 5 g을 황산구리 용액에 넣어 충분히 교반시켰다. 증류수 50 ml에 NaBH_4 0.23 g을 용해시키고 충분히 교반된 NaBH_4 수용액을 실온에서 황산구리 용액에 일정하게 떨어뜨렸다. 10분 동안 교반시킨 후, 준비된 HCl (12.08 M) 또는 NaOH (0.30 M) 수용액을 혼합 용액에 첨가하여 pH를 1에서 11로 조정했다. 혼합 용액을 1시간 동안 교반시키고 불순물이 포함된 반응물을 원심분리기로 여과하고 증류수로 세척하는 과정을 여러 번 진행하였다. 그 후 여과된 용액을 60°C 의 오븐에서 24시간 동안 건조시키고 얻은 분말을 200°C 의 공기 중에서 4시간 동안 열처리를 진행하였다.

2.3 시료 측정

합성된 시료의 결정 구조와 크기는 X-선 회절분석기(XRD, SmartLab, Rigaku)를 사용하여 측정했다. 시료 표면의 입자 형태와 크기는 주사전자현미경(SEM, SU8600, Hitachi)으로 관찰했다. 시료의 열적 특성은 열중량 분석기(TGA, SDT Q600, Ta Instruments)로 조사했다. TGA는 100 ml/min의 공기 유량에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 $30\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 수행되었다. 시료 표면의 성분 분석은 적외선형광분석기(FT-IR, Vertex 70/Raman, Bruker)를 사용하여 확인했다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 환원제인 NaBH_4 를 이용하여 합성 실험을 진행할 때, 수용액의 pH를 1에서 11까지 변화시키며 합성된 물질의 결정 구조를 보여준다. pH 1과 3에서 합성된 물질의 회절 피크는 Cu 결정(JCPDS 04-0836)과 Cu_2O 결정(JCPDS 05-0667)의 회절 피크와 일치했다 [16]. pH 5에서 합성된 물질은 대부분 Cu_2O 의 결정 피크를 보여주었고, 43.3° 에서 결정면 (111)에 해당하는 Cu 금속의 미세한 피크도 함께 나타났다. pH 7에서 9까지 합성된 물질의 회절 피크는 Cu 금속과 Cu_2O 결정을 나타낸다. 한편, pH 11에서 나타내는 결정의 피크는 Cu 와 Cu_2O 결정뿐만 아니라 CuO 의 결정 구조(JCPDS 89-5899)도 함께 나타냈다 [17]. NaBH_4 환원제를 사용하여 구리 수용액의 pH에 따른 상의 변화를 조사하였다. pH가 3 이하에서 합성된 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$

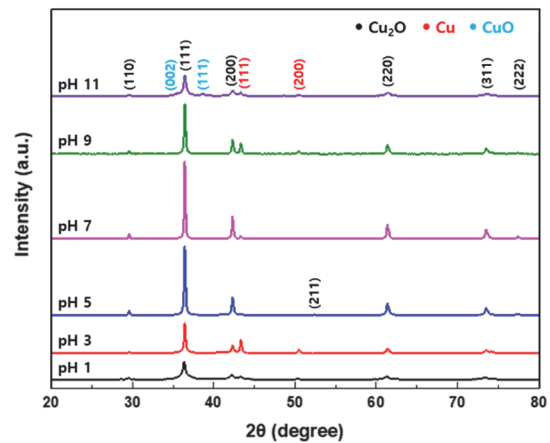
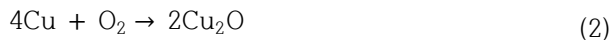


Fig. 1. XRD diffraction patterns of synthesized Cu_2O composite at different pH levels.

혼합물은 다른 pH에서 합성된 혼합물에 비해 Cu 금속의 비율이 크게 나타났다. 이는 낮은 pH에서 Cu₂O 결정보다는 Cu 결정의 합성에 유리하다는 것을 나타낸다. pH 5에서 합성된 물질이 다른 pH에 비해 가장 순수한 Cu₂O 결정을 형성하였다. pH가 9까지 증가할수록 Cu 금속의 비율이 다시 증가하다가, pH 11에서는 CuO 결정이 합성되기 시작한다. 즉 pH 11 이상에서는 CuO의 합성 조건이 유리해진다는 것을 나타낸다.

식 (1)에서 보이는 것처럼 Cu²⁺ 이온은 NaBH₄ 환원제에 의해 Cu 금속으로 환원된다. 환원된 Cu 금속은 식 (2)와 (3)에 나타낸 것처럼 산소와 반응하여 Cu₂O 또는 CuO로 산화된다. 반응식 (2)와 (3)은 용액의 pH에 따라 우세한 조건이 달라지는데, 그림 1에서 보이는 것처럼 Cu₂O의 형성은 CuO에 비해 낮은 pH 조건에서 유리하다. 용액 내에 과량의 Cu 금속이 존재할 경우, 식 (4)에서 보이는 것처럼 CuO와 반응하여 Cu₂O를 형성한다 [18].



pH 5에서 합성된 Cu/Cu₂O 혼합물의 열적 특성을 알아보기 위해 30°C에서 500°C까지의 범위에서 TGA 분석을 실시하였다. 그림 2(a)를 보면 30°C에서 온도가 상승함에 따라 시료의 질량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Cu/Cu₂O 혼합물의 표면에 흡착되어 있던 물과 PEG가 증발하거나 산화되어 발생하는 현상이다. 200°C부터 질량 감소의 폭이 감소하며 230°C부터 280°C 사이에서는 질량이 서서히 증가한다. 이는 200°C부터 혼합물 내의 Cu 금속이 식 (2)에서 보이는 것처럼 Cu₂O로 산화되기 시작하여 질량이 감소하다가 230°C부터 증가하는 때문이다. 280°C부터는 질량이 급격히 증가하여 500°C까지 계속 증가하는데, 이는 식 (5)에서 보이는 것처럼 Cu₂O가 CuO로 산화되었기 때문이다.



TGA 분석 결과에 따라 pH 5에서 합성된 Cu/Cu₂O 혼합물을 200°C에서 4시간 동안 열처리를 진행하였다. 그림 2(b)는 열처리를 진행한 후 시료의 회절 피크를 보여준다.

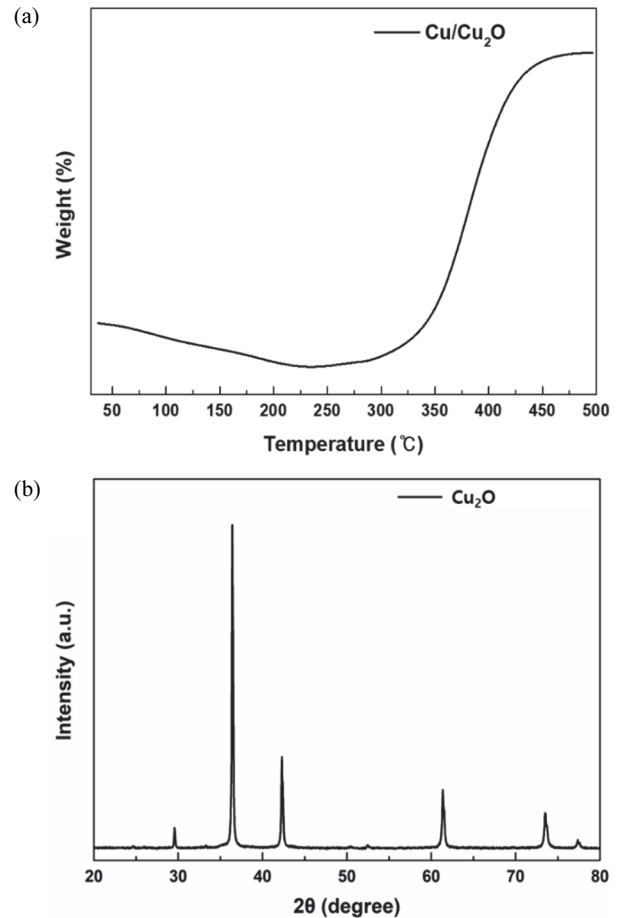


Fig. 2. (a) TGA curve of the Cu/Cu₂O composite synthesized at pH 5 and (b) XRD patterns after heat-treatment at 200°C for 4 h.

그림 1을 보면 열처리를 진행하기 전의 시료는 Cu₂O 회절 피크와 43.3°에서 Cu 금속의 (111) 결정면에 대응하는 피크가 같이 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 열처리를 진행한 후 Cu 금속이 산화되어 시료는 순수한 Cu₂O 회절 피크만을 나타내었다.

열처리를 진행하기 전과 후의 Cu₂O 결정의 변화에 대해 조사하였다. 아래 식 (6)인 Scherrer 방정식을 통해 Cu₂O의 (111) 방향에 대응하는 결정립의 크기를 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

식에서 τ은 결정립의 크기, K는 Scherrer 상수(0.94), λ는 XRD의 X선 파장(0.1541 nm), β는 우선성장피크의 반치폭(FWHM), θ는 피크의 입사각을 의미한다. 이 식을 통해 계산된 열처리를 진행하기 전과 후의 결정립의 크기

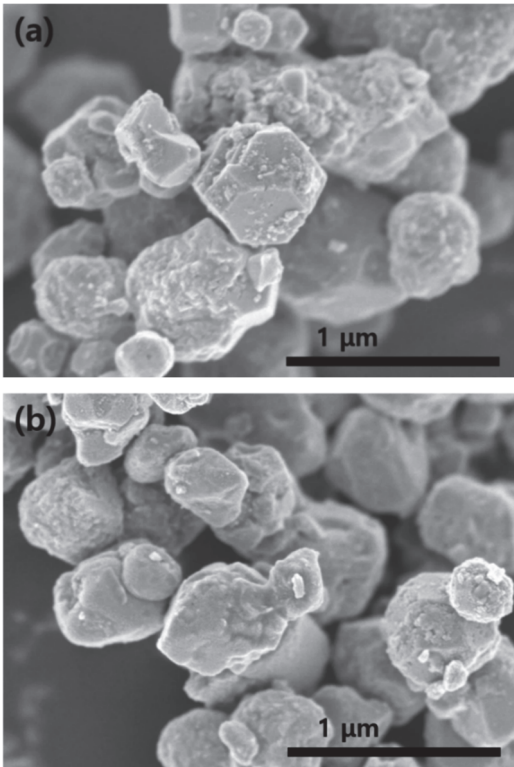


Fig. 3. SEM images of copper compounds before and after heat-treatment: (a) Cu/Cu₂O and (b) Cu₂O particles.

는 각각 39.5와 47.7 nm이다. 결정립의 크기는 열처리 전보다 후가 증가하였는데, 이는 열처리가 진행되면서 Cu₂O의 결정성이 증가하였기 때문이다.

그림 3은 시료 입자들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 열처리 전 Cu/Cu₂O 혼합물의 입자를 나타낸 것이고 그림 3(b)는 열처리 후 순수한 Cu₂O 입자를 보여주었다. 그림 3(a)와 (b) 모두에서 입자들은 큐빅 형태부터 구형까지 다양한 모양으로 합성되었다. 두 시료의 입자 크기는 대략 160~720 nm로, 열처리 전후의 Cu₂O 입자의 모양과 크기에는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다.

열처리 전과 후의 시료 표면 특성 변화를 알아보았다. 그림 4는 열처리에 따른 Cu/Cu₂O와 Cu₂O의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 2,360 cm⁻¹에서 나타난 피크는 CO₂의 C=O 결합 진동에 기인한 것으로, 이는 시료가 공기 중 CO₂에 오염되어 표면에 CO₂가 많이 흡착된 결과이다. 1,635~1,575 cm⁻¹ 범위에서 H₂O의 O-H 진동에 의해 피크가 나타났으며, 이는 물이 표면에 흡착되어 있음을 확인할 수 있다. 1,100 cm⁻¹에서 발생한 피크는 C=O 및 O-H 진동보다 더 강하게 나타나며, 이는 C-O 또는 C-OH 진동에 의해 발생한 피크이다. Cu₂O 합성 실험 중 PEG가 시료

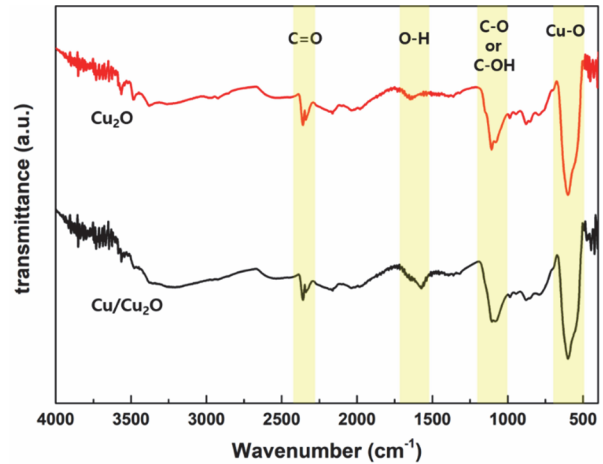


Fig. 4. FTIR spectra of Cu/Cu₂O and Cu₂O samples.

표면에 흡착되어, PEG의 -OCH₂CH₂ 구조나 말단의 COH 그룹에서 C-O 또는 C-OH 진동이 발생해 피크가 형성된다. 600 cm⁻¹에서 가장 큰 피크가 관찰되는데, 이는 Cu-O 진동에 의한 것이다. Cu-O 진동은 합성된 물질이 Cu₂O임을 확인시켜 준다. 열처리 전후의 피크 변화를 분석한 결과, 큰 변화는 없었지만 1,635~1,575 cm⁻¹ 범위의 피크는 열처리 후 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 열처리 과정에서 표면에 흡착된 물이 증발하면서 O-H 진동에 의한 피크가 감소했기 때문이다.

4. 결론

NaBH₄ 환원제를 이용하여 Cu₂O 합성 실험을 진행하였고, 용액의 pH를 조절하여 합성된 구리 화합물의 변화를 조사하였다. pH 9 이하에서는 Cu/Cu₂O 혼합물이 합성되었으며, pH 11 이상에서는 Cu/Cu₂O/CuO 혼합물이 형성되었다. 다양한 pH 조건 중, pH 5에서 합성된 입자가 가장 순수한 Cu₂O에 근접했다. pH 5에서 합성된 입자의 열적 특성을 조사한 결과, 200°C에서 Cu 금속이 Cu₂O로 산화되었고, 280°C에서 Cu₂O가 CuO로 산화되었다. 따라서 pH 5에서 합성된 Cu/Cu₂O 혼합물을 200°C에서 4시간 동안 열처리하여 소량의 Cu 금속을 산화시킴으로써 순수한 Cu₂O 분말을 합성하는 데 성공하였다. 열처리 전후 Cu₂O 입자의 형태와 크기를 비교한 결과, 두 조건 모두 큐빅 모양부터 구형까지 다양한 입자 모양을 보여주었으며, 입자 크기는 대략 160~720 nm였다. FT-IR 분석을 통해 열처리 전후 표면 특성을 조사한 결과, 물 분자의 O-H 진동에 의한 피크의 크기가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는

Cu₂O 표면에 흡착된 물이 증발한 것에 기인한 것이다. 간단한 합성 방법으로 제작된 Cu₂O 분말은 광촉매, 태양전지, 배터리 등 다양한 분야에서 응용될 수 있다.

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. Hussain, R. Ceccarelli, D. Marchisio, D. Fino, N. Russo, and F. Geobaldo, *Biochem. Eng. J.*, **157**, 45 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.043>
- [2] P. de la Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M. P. Morales, G. Rivero, and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25602 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp310771p>
- [3] Z. Y. Zhang and H. M. Xiong, *Materials*, **8**, 3101 (2015).
doi: <https://doi.org/10.3390/ma8063101>
- [4] M. S. Aguilar and G. Rosas, *J. Solid State Chem.*, **270**, 192 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.019>
- [5] Y. T. Kwon, S. J. Yune, Y. Song, W. H. Yeo, and Y. H. Choa, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 2069 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00444>
- [6] Y. E. Gu, X. Su, Y. Du, and C. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5862 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.065>
- [7] C. M. Du and M. D. Xiao, *Sci. Rep.*, **4**, 7339 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1038/srep07339>
- [8] P. C. Okoye, S. O. Azi, T. F. Qahtan, T. O. Owolabi, and T. A. Saleh, *Mater. Today Chem.*, **30**, 101513 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101513>
- [9] M. Yang and J. J. Zhu, *J. Cryst. Growth*, **256**, 134 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01298-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01298-3)
- [10] Y. Gao, Q. Wu, X. Liang, Z. Wang, Z. Zheng, P. Wang, Y. Liu, Y. Dai, M. H. Whangbo, and B. Huang, *Adv. Sci.*, **7**, 1902820 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201902820>
- [11] C. H. Kuo and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18355 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp8060027>
- [12] N. Kumar, S. S. Parui, S. Limbu, D. K. Mahato, N. Tiwari, and R. N. Chauhan, *Mater. Today: Proc.*, **41**, 237 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.800>
- [13] M. Srivastava, J. Singh, R. K. Mishra, and A. K. Ojha, *J. Alloys Compd.*, **555**, 123 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.049>
- [14] A. Sedighi, M. Montazer, and N. Samadi, *Carbohydr. Polym.*, **110**, 489 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.030>
- [15] X. Chen, K. Cui, Z. Hai, W. Kuang, L. Wang, J. Zhang, and X. Tian, *Mater. Lett.*, **297**, 129921 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129921>
- [16] W. Chen, Z. Fan, and Z. Lai, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 13862 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1039/C3TA13413J>
- [17] S. B. Wang, X. Q. Wang, H. L. Zhang, and W. B. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **685**, 22 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.257>
- [18] M. Guzman, M. Arcos, J. Dille, S. Godet, and C. Rousse, *Nano Biomed. Eng.*, **10**, 392 (2018).
doi: <https://doi.org/10.5101/nbe.v10i4.p392-405>