

Fig. 1. XRD patterns with Miller indices of (A)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (B)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and (C) metallic Cu.

Fig. 2. SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtained from  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precursor with different amounts of glucoses (A) 0.74 M, (B) 1.48 M, (C) 2.22 M, and (D) 2.96 M.

Fig. 3. SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtained from  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precursor with 2.22 M of glucose under microwave irradiation for (A) 30 min, (B) 1 hr, (C) 2 hr, and (D) 4 hr.

Fig. 4. TEM image of  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtained from 2.22 M of glucose with  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precursor under microwave irradiation for 4 hr.

Microwave-assisted synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Cu from  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ha-Chul Song and Young-Duk Huh\*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received July 3, 2006)

(Accepted July 26, 2006)

Abstract  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Cu have been synthesized from the layered organic-inorganic hybrid,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , assisted by microwave irradiation.  $\text{Cu}_2\text{O}$  is formed in aqueous glucose solution, while metallic Cu is formed in ethylene glycol by reduction of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The influence of microwave irradiation time and concentration of glucose on  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles formation and growth has been examined. The morphologies of  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles change from spheres with a few  $\mu\text{m}$  size to nanowires with diameter of 40 nm as increasing the microwave irradiation times.

Key words  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Metallic Cu, Organic-inorganic hybrid, Microwave  
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로부터 마이크로파를 이용한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu의 합성  
송하철, 허영덕\*

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2006년 7월 3일 접수)

(2006년 7월 26일 심사완료)

요약 층상 구조의 유기-무기 복합 소재  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 마이크로파를 조사하면서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu를 합성하였다. 에틸렌 글리콜에서는  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이 환원이 되어서 Cu 금속이 형성되는 반면에, 수용액에 글루코오스를 넣으면  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이 환원이 되어  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 형성되었다. 마이크로파 조사 시간과 글루코오스의 농도가  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 입자는 수  $\mu\text{m}$ 의 구형에서 40 nm의 지름을 가진 나노 선으로 변함을 확인하였다.

## 1. 서론

$\text{Cu}_2\text{O}$ 는 2.0~2.2 eV의 띠틈 간격(band gap)을 가진 p-형 반도체 금속산화물이다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 광 촉매(photocatalyst)로 사용하면 600 nm 이하의 가시광선에서도 물 분자를 수소 분자와 산소 분자로 분해가 가능하다. 따라서 태양에너지를 화학 또는 전기에너지로 전환시키는데  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는 중요한 역할을 한다[1-3]. Cu 금속은 도전성 페이스트(conductive paste) 등과 같은 전자부품에 널리 사용되고 있다[4, 5]. 최근에는 다양한 형태의 나노 크기의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

$\text{Cu}_2\text{O}$ 는 산소 이온을 중심으로 4개의 구리이온이 정사면체의 구조를 유지하면서 결합되어 있다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 결정 모양은 정육면체(cube), 정팔면체(octahedron), 십이면체(dodecahedron), 속빈 구형(hollow sphere), 별 모양(star-like) 등 다양하다[6-10]. 일반적으로 수용액에서 반응시간이 길수록 결정크기가 증가함과 동시에 결정모양도 정육면체에서 십이면체로 변하게 된다[11]. 또한 반응물의 종류, 반응 온도, 환원제의 종류에 따라서 다양한 형태의 결정 구조가 형성된다. 일반적으로 염화구리( $\text{CuCl}_2$ ), 황산구리( $\text{CuSO}_4$ ) 또는 아세트산 구리( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 등에 NaOH와 환원제를 첨가하여  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 합성한다. 또한 환원제의 종류에 따라서 Cu 금속도 생성된다[12, 13]. 따라서 환원제의 종류와 반응 조건에 따라서 생성되는 화합물이 변한다. 그러나, 수용액에 녹아있는 구리 이온이 직접 반응을 하면 반응속도를 조절하기가 쉽지 않다. 그리고 높은 온도를 올려주면서 반응을 하면 다양한 화합물이 동시에 생길 수 있다. 이러한 문제점을 피하기 위해서 마이크로파를 이용하면 반응시간이 단축되면서 동시에 작은 입자의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 만들 수 있다[14]. 본 연구에서는 무기-유기 복합 소재인  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 사용하여  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu를 합성하고자 한다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu의 결정구조에 미치는 효과를 확인하기 위해서 에틸렌 글리콜과 글루코오스를 환원제로 사용하였고, 환원제의 양과 마이크로파의 조사 시간 등을 변화시켰

다.

## 2. 실험 방법

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 글루코오스( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 그리고 에틸렌 글리콜( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )은 모두 Aldrich 시약을 사용하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물은 0.1 M의  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  수용액(100 ml)에 0.1 M NaOH 수용액(100 ml)을 3일간 천천히 교반하여 합성하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물은  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  수용액에 NaOH 수용액을 농도비를 1 : 1로 혼합하여 합성을 하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물에서 OH-와  $\text{CH}_3\text{COO}$ -의 비율이 3 : 1 이지만, 합성을 할 때는 NaOH를 첨가하는 양을 OH-와  $\text{CH}_3\text{COO}$ -의 비율이 1 : 1로 할 때 합성이 가장 잘 되었다. 즉,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH에 비해서 과량을 첨가하여 반응을 시켰다. 미반응물인  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 물로 씻어 주면서 제거하였다. 구리 이온이 산화되는 것을 방지하기 위해서 100C를 유지하면서 합성하였다. 생성물은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 건조시켰다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 물에 넣은 후 글루코오스를 첨가한 후 용액을 교반시킨다. 이 용액을 가정용 마이크로 오븐 (Amana M84T, 25 W, 2.45 GHz)에서 반응시켜서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 얻었다. 글루코오스의 농도를 변화시키는 실험은  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 농도는 0.004 M이고, 글루코오스의 농도는 0.74 M에서 2.96 M까지 사용하였고, 마이크로파의 조사 시간은 1시간이다. 마이크로파의 조사 시간을 변화시키는 실험은  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 글루코오스의 농도는 각각 0.02 M, 2.22 M이다. 마이크로파의 조사 시간은 30분에서부터 4시간 까지 실험 을 하였다. Cu 금속의 합성은 에틸렌 글리콜에 0.02 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  용액을 만든 후 마이크로 오븐에서 반응시켰다. 마이크로파의 조사 시간은 30분에서부터 4시간까지이다.

X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu Ka이고, 측정 범위는  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ 이다. 화합물의 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4300)과 EF-TEM(energy filtering transmission electron microscope, Libra 120)을 사용하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물이 제대로 합성되었는지의 여부는 CHN 원소 분석(CHN Analyzer, CE Instrument EA-1112)을 사용하여 확인하였다. 합성된  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물의 원소 분석 실험 값과 이론값은 다음과 같다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C(실험): 9.39 %, C(이론): 9.41 %, H(실험): 2.86 %, H (이론): 3.16 %, N(실험): 0.0 %, N(이론): 0.0 %.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(A)은 상온에서 측정된  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물의 분말 X-선 회절 스펙트럼과 밀러 지수 (Miller index)이다. 일정한 간격의 일련의 (001) 회절선이 나타나는 것은 화합물이 전형적인 층상구조를 가지고 있음을 의미한다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 X-선 회절 패턴으로부터 구한 층간 거리는 9.27 Å이다. 이것은 Yamanaka[15]와 Rabu[16] 등이 합성하여 구한 층간 거리 9.296 Å와 9.305 Å와 거의 일치한다. 그리고 CHN 원소 분석 결과로부터  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물은 잘 합성되었음을 확인하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물의 층상구조는  $\text{CdI}_2$  형태와 유사하다. 육배위된 구리 이온은 정육면체에서  $4\text{OH}^- + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ 와  $5\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 에 의해서 약간 비틀어진 형태를 가지게 된다[17]. 즉, 수산화 구리,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 층상구조의 일부분이  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  이온으로 치환된 것이다. 구리와 OH- 이온과의 결합이 견고하므로  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물이 2차원의 판상구조를 가질 수 있게 된다. 따라서  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물은 견고한 2차원의 판상구조를 가지고 있으면서 수산화기가 일부 아세트산 이온으로 치환된 구조를 가지게 된다.

Fig. 1(B)는  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물과 글루코오스를 물에 혼합하여 만든 수용액에 마이크로파를 가해서 얻은  $\text{Cu}_2\text{O}$  분말의 X-선 회절 스펙트럼이다. X-선 회절 스펙트럼으로부터 단일 상의 순수한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 합성됨을 알 수 있었다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로부터  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성되는 화학반응은 아래와 같다.

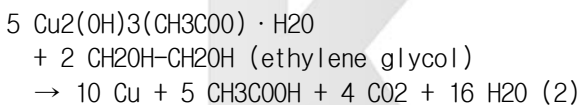


위 반응에서 글루코오스의 알데히드기(-CHO)가 산화되어 카르복실기(-COOH)가 된다. 즉, 글루코오스는 환원제로 작용한다. 동시에  $\text{Cu}^{2+}$ 의 구리 이온은 환원되면서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성된다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는  $\text{Pn}3\text{m}$  공간 군

(space group)을 가지며,  $a = b = c = 4.26 \text{ \AA}$ ,  $a = b = g = 90.0^\circ$  격자 상수를 갖는다(JCPDS 05-0667)[18].

Fig. 2는 0.004 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물에 글루코오스의 농도를 변화시키면서 실험을 하여 얻은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 SEM 사진이다. 글루코오스의 농도는 각각 0.74 M, 1.48 M, 2.22 M과 2.96 M이다. 마이크로파의 조사 시간은 1시간이다. 글루코오스의 농도는  $\text{Cu}_2\text{O}$  구형의 입자 크기에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 그러나 글루코오스의 농도가 1.48 M에서는 대부분의 구형의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 매우 작은 부분에서 나노 선(nanowire)이 생기는 것을 확인하였다. 특히, 2.22 M의 글루코오스에서는 나노 선이 많이 생성됨을 확인하였다. 2.96 M에서는 나노 선 보다는 정육면체 모양의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 일부 생성됨을 알 수 있다. Fig. 3은 0.02 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 2.22 M 글루코오스가 혼합된 수용액에 마이크로파를 조사하는 시간을 변화를 주면서 합성한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 SEM 사진이다. 마이크로파의 조사 시간을 30분부터 4시간까지 변화를 주었다. 마이크로파의 조사 시간이 증가할수록 나노선이 많이 생성됨을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 30분에서는 비교적 비슷한 약 1 mm 크기의 구형 결정만 생기었다. 그러나 마이크로파의 조사 시간이 증가하면서 약 1 mm 크기의 구형 결정이 깨지기 시작하면서 나노 선이 생기기 시작한다. 마이크로파의 조사 시간이 4시간이 되면 1 mm 구형의 결정은 완전히 없어지고, 아주 작은 크기의 입자와 나노 선들이 매우 많이 생성됨을 확인하였다. 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록 마이크로파에 의한 가열효과가 증가하게 될 것이다. 따라서 초기에 구형의 안정한 형태로 만들어진  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 계속 가해진 마이크로파에 의해서 용액이 가열되면서 나노 선의 형태가 새로이 형성된다고 생각된다. Fig. 4는 0.02 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 2.22 M 글루코오스가 혼합된 수용액에 4시간 마이크로파를 조사하여 얻은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 TEM 사진이다. TEM 사진으로 확인한 결과 나노 선의 두께는 약 40 nm이고 길이는 500 nm에서 2 mm 정도가 된다.

Fig. 1(C)은  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물을 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 가해서 얻은 Cu 금속의 분말 X-선 회절 스펙트럼이다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 없이 단일 상의 순수한 Cu 금속이 합성됨을 확인하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로부터 Cu 금속이 생성되는 화학반응은 아래와 같다.



위 반응에서 에틸렌 글리콜은 마이크로파에 의해서 가열되면서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 변화하고 강한 환원제로 작용한다. 동시에  $\text{Cu}^{2+}$ 의 구리 이온은 환원되면서 Cu 금속이 된다. Cu 금속은 Fm3m 공간 군을 가지며,  $a = b = c = 3.615 \text{ \AA}$ ,  $a = b = g = 90.0^\circ$  격자 상수를 갖는다(JCPDS 04-0836) [19]. Fig. 5는 0.02 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 조사하는 시간을 변화를 주면서 합성한 Cu 금속의 SEM 사진이다. 마이크로파의 조사 시간을 30분부터 4시간까지 변화를 주었다. 마이크로파의 조사 시간에 관계없이 거의 비슷한 형태를 가지고 있음을 확인하였다. 대부분은 500 nm에서 1 mm 크기의 구형 결정만 형성되었다. 글루코오스를 환원제로 사용하여  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로부터  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 합성 할 때는 마이크로파 조사 시간이 길어질수록 구형의 입자가 나노 선으로 변화하는 것을 Fig. 4에서 확인하였다. 그러나 Fig. 5에서는 마이크로파의 조사 시간이 길어져도 나노 선은 관찰되지 못했다. Cu 금속을 얻는 과정에서 사용된 에틸렌 글리콜은 용매의 역할과 환원제 역할을 동시에 하고 있다. 이때 에틸렌 글리콜의 끓는점은  $197^\circ\text{C}$ 이다. 따라서 마이크로파에 의한 가열효과를 얻을 때 용액은 에틸렌 글리콜의 끓는점인  $197^\circ\text{C}$ 까지 유지 될 것이다. 이러한 조건은 수용액에서 글루코오스를 환원제를 사용하여  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 합성할 때 보다 가열해주는 온도가 높다는 것을 의미한다. 따라서  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원시키는 과정은  $197^\circ\text{C}$ 에서의 에틸렌 글리콜이  $100^\circ\text{C}$ 에서의 글루코오스 보다 강한 환원제의 역할을 했을 것으로 예측된다. 따라서 0.02 M  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 조사하면  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성되지 않고 더 환원이 되어서 바로 Cu 금속이 생성이 된다고 판단된다. 또한, 마이크로파의 조사 시간에 관계없이 동일한 크기의 구형의 순수한 Cu 금속을 얻을 수 있었다. 따라서 30분 정도의 마이크로파를 조사해주면 순수한 Cu 금속을 쉽게 얻을 수 있음을 확인하였다. 동시에 에틸렌 글리콜과 같은 환원제를 사용하면 짧은 시간에 마이크로파에 의한 가열효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결론

층상구조를 가진  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물을 합성 한 후, 이것을 전구체로 사용하여  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu 분말을 합성하였다.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물과 글루코오스를 물에 혼합하여 만든 수용액에 마이크로파를 가해주면  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성된다. 또한  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  화합물을 에틸렌 글리콜에 혼합한 용액에 마이크로파를 가해주면 Cu 금속이 생성된다. Cu 금속을 얻는 과정에서 사용된 에틸렌 글리콜은 용매의 역할과 환원제 역할을 동시에 하고 있다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 생성에서는 마이크로파의 조사 시간이 길어질수록 구형의 결정 형태에서 나노선의 결정 형태로 변함도 확인하였다.

## 감사의 글

이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inabe, A. Tasaka and Y. Awakura, *Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  films?* J. Electrochem. Soc. 152(4) (2005) C179.
- [ 2 ] C.A.N. Fernando, P.H.C. de Silva, S.K. Wethasinha, I.M. Dharmadasa, T. Delsol and M.C. Simmonds, *Investigation of n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  layers prepared by a low cost chemical method for use in photovoltaic thin film solar cells?* Renewable Energy 26(4) (2002) 521.
- [ 3 ] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo and K. Domen,  *$\text{Cu}_2\text{O}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation?* Chem. Commun. (3) (1998) 357.
- [ 4 ] M. Abtey and G. Selvaduray, *Lead-free solders in microelectronics?* Mater. Sci. Eng. R. 27(5-6) (2000) 95.
- [ 5 ] S.T. Kao and J.G. Duh, *Effect of Cu concentration on morphology of Sn-Ag-Cu solders by mechanical alloying?* J. Electron. Mater. 33(12) (2004) 1445.
- [ 6 ] M. Yang and J.J. Zhu, *Spherical hollow assembly composed of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles?* J. Cryst. Growth 256(1-2) (2003) 134.
- [ 7 ] Z.H. Liang and Y.J. Zhu, *Synthesis of uniformly sized  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals with star-like and flower-like morphologies?* Mater. Lett. 59(19-20) (2005) 2423.
- [ 8 ] D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu and Y. Qian, *Seed-mediated growth approach to shape-controlled synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles?* J. Colloid Interface Sci. 261(2) (2003) 565.
- [ 9 ] Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui and Z. Deng, *Preparation of cuprous particles of different crystallinity?* J. Colloid Interface Sci. 243(1) (2001) 85.
- [ 10 ] Z.Z. Chen, E.W. Shj, Y.Q. Zheng, W.J. Li, B. Xiao and J.Y. Zhuang, *Growth of he-pod-like  $\text{Cu}_2\text{O}$  whisker under hydrothermal conditions?* J. Cryst. Growth 249(1-2) (2003) 294.
- [ 11 ] Y. Chang and H.C. Zeng, *Manipulative synthesis of multipod frameworks for self-organization and self-amplification of  $\text{Cu}_2\text{O}$  microcrystals?* Cryst. Growth Des. 4(2) (2004) 276.
- [ 12 ] D. Larcher and R. Patrice, *Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: a thermodynamic approach?* J. Solid State Chem. 154(2) (2000) 405.
- [ 13 ] A. Sinha and B.P. Sharma, *Preparation of copper powder by glycerol process?* Mater. Res. Bull. 37(3) (2002) 407.
- [ 14 ] Z. Wu, M. Shao, W. Zhang and Y. Ni, *Large-scale synthesis of uniform  $\text{Cu}_2\text{O}$  stellar crystals via microwave-assisted route?* J. Cryst. Growth 260(3-4) (2004) 490.
- [ 15 ] S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki and M. Hattori, *Anion exchange reactions in layered basic copper slats?* Solid State Ionics 53-56(1) (1992) 527.
- [ 16 ] P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick and M. Drillon,  *ferro/antiferromagnetism mediated by interlayer organic spacers in layered copper (II) compounds?* Chem. Commun. (10) (1996) 1107.
- [ 17 ] W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama, *Controllable magnetic properties of layered copper hydroxides,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  (X=carboxylates)?* Appl. Clay Sci. 15(1-2) (1999) 281.
- [ 18 ] R. Restori and D. Schwarzenbach, *High density in cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ?* Acta Cryst. B42(3) (1986) 201.

[19] T. Swanson, Natl. Bur. Stand. Circ. 115 (1953) 539.

Corresponding author

tel: +82-2-709-2409

fax: +82-2-792-9269

mail: ydhuh@dankook.ac.kr

Fig. 5. SEM images of metallic Cu obtained from  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_5$  precursor in ethylene glycol under microwave irradiation for (A) 30 min, (B) 1 hr, (C) 2 hr, and (D) 4 hr.

K C I