

고압에서 CO₂와 니켈도금액의 표면장력 측정

진현상, 박지영, 이운우, 김재덕, 임중성
한국과학기술연구원 국가지정 초임계유체 연구실

Measurement of interfacial tension between CO₂ and nickel plating solution in high pressure.

Hyun-sang Jin, Ji-Young Park, Youn-woo Lee, Jae-duck Kim, Jong-sung Lim

National Research Lab. for Supercritical Fluid, KIST

서론

CO₂는 저렴한 가격, 불연성, 무독성, 화학적 비활성, 재생가능성 뿐만 아니라, 초임계 영역 (T_c=31°C, P_c=7.38MPa)에 보다 쉽게 접근할 수 있다 [1]는 점 등 많은 장점을 가지고 있어 유용한 화학 물질로 여겨지고 있다. 특히, 초임계 CO₂는 우수한 용해력과 빠른 물질 전달 속도를 가지고 있어서 유기 합성, 전해합성, 고분자 중합 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 대표적인 무극성 물질인 CO₂는 극성 물질에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에, 반응용매로써의 응용에 문제점을 지니고 있다. 최근에, CO₂의 이러한 단점들을 극복하기 위한 연구가 화학자나 엔지니어들에 의해 활발하게 진행되고 있다. 이러한 연구 중의 하나는 직경이 나노미터(nm) 또는 마이크로미터(μm) 크기의 극성 물질을 CO₂에서 분사시킨 에멀전 형성에 관한 연구이다. 이 연구는 초임계 CO₂와 극성물질과 에멀전을 형성시켜 반응, 분리, 전기도금 공정 등과 같은 다양한 분야에서 적용시킬 수 있다. 이 연구들 중, 초임계 CO₂에서 에멀전 현상을 이용한 전기도금공정을 본 연구실에서 수행되었다. 초임계 전해공정에서 물 또는 도금액과 CO₂와의 에멀전 연구에서 계면장력(Interfacial tension, IFT)은 에멀전 형성에 영향을 미치고 있으며, 이러한 데이터들은 에멀전의 형성 유무 및 공용매 선택에 있어서 기본 정보로써 없어서는 안된다. 불행하게도, 초임계 CO₂에서 IFT의 측정은 몇 가지 혼합물 [2,3]의 경우를 제외하고는 그 연구가 미미한 실정이다.

본 연구에서, capillary rise method를 이용한 고압용 IFT 측정 장치를 새로 설계하였으며, 1)물 + CO₂ (20, 25, 38, 71°C), 2)니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 (0.1, 0.3 wt%) 3) 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 (0.1, 0.3 wt%) + 에탄올 (10 vol%) 혼합액에 대하여 0.1MPa~20.0MPa의 범위 내에서 실행하였다. 물과 CO₂의 실험데이터 (38°C)와 다른 데이터와 비교에 의해서 확인되었다

이론

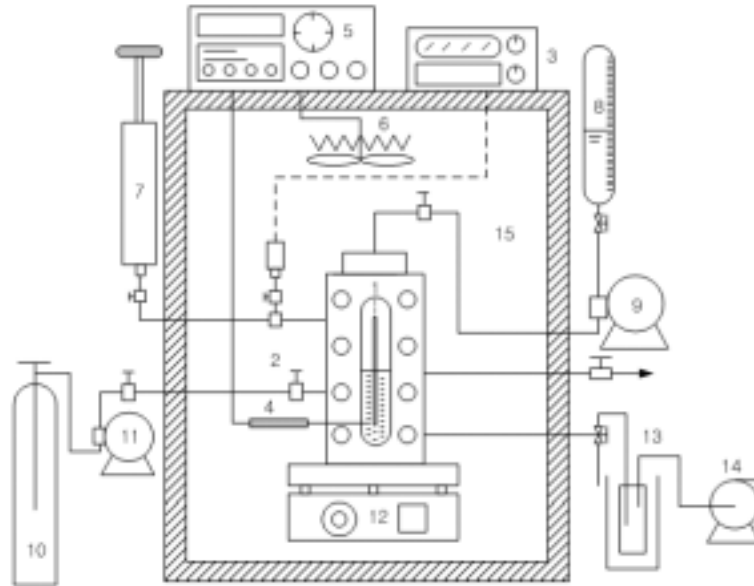
계면장력은 capillary rise method를 사용하여 측정되었고 다음 식 (1)에 의해 계산되었다 [4].

$$\gamma = \frac{1}{2} r g \left(h + \frac{r}{3} \right) \frac{\Delta P}{\cos \theta} \quad (1)$$

γ (mN/m)은 표면장력, r (m)은 모세관의 반지름, h (m)는 평평한 액체표면 위의 메니스커스의 높이($\Delta P=0$), Δp (g/ml)은 CO₂와 물 (또는 니켈 도금액) 사이의 밀도차, g (m/sec²)은 중력 가속도, θ 는 접촉각(이것은 0°로 가정한다)이다.

실험장치 및 방법

계면활성제 합성 the sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate (di-HCF4)와 the sodium salt of bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-octyl)-2-sulfosuccinate (di-HCF7)의 sodium salt 같은 fluorocarbon-hydrocarbon hybrid 비이온성 계면활성제는 Zhao-Tie Liu에 의해 보고된 논문에서 상세하게 나타나있다. [5]



- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1. 고압용 반응셀 | 9. 고압용 펌프 |
| 2. 모세관 (I.D. 0.58mm) | 10. CO ₂ 실린더 |
| 3. 압력 게이지 | 11. 고압용 펌프(CO ₂ 주입용) |
| 4. 온도 센서 | 12. 마그네틱 바 |
| 5. 온도 컨트롤러 | 13. 여과기 |
| 6. 팬 | 14. 진공 펌프 |
| 7. 압력 발생기 | 15. 항온조 |
| 8. 도금액 실린더 | |

그림 1. 고압용 계면장력 측정장치

계면장력측정 계면장력 측정을 위한 실험장치의 도식적인 다이어그램은 그림 1에 나타나있다. 평형 셀은 316 스테인레스 스틸이고, 장치의 작동 중에 셀 안의 액체의 높이나 모세관 오름 현상등을 관찰 할 수 있는 20mm 두께의 Pyrex glass 창을 설치하였다. 셀 안의 중간 부분에 모세관(I.D. 1.1mm, wall 0.2±0.02mm, length 75mm)을 고압의 셀 덮개 부분으로부터 고정시켰다. 전체의 시스템은 셀 안의 모든 물질을 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하였다. 그리고 물(또는 니켈 도금액)의 고유한 양을 셀 안으로 삽입하였다. 전체 시스템의 온도는 ±0.1K이내의 air bath의 온도 컨트롤러에 의해 일정하게 유지하였다. 반응기의 온도는 K-type의 열전대와 ±0.01K의 오차를 가진 KRISS(Korea Institute of Standards and Science)에 의해 조율된 digital 지시기(OMAGA Co.)로 측정되었다. 원하는 온도에 도달한 후에 CO₂는 시스템의 압력을 일정하게 유지하면서 셀 안으로 공급되었다. 반응기내 압력은 압력계(SENSOTEC Model TJE)를 통하여 측정한다. 평형상태에서 물이 모세관 내에서 메니스커스를 형성시키기 위해 미량의 물을 셀로부터 유출시킨다. 모

세관 오름 현상을 시각적인 관찰하기 위하여 사파이어 창(19.2mm thickness)을 설치하고, microscope (Leica, magification : 350 times)를 이용하여 관찰한다. 주어진 온도에서 측정을 한 후, 온도를 바꾸어 가며 측정한다.

결과 및 고찰

친CO₂기와 친수성기를 가진 비이온성 계면활성제를 합성했다. Tie Liu와 Can Ery's의 실험에 따르면, 물을 첨가할 경우, CO₂내에서 에멀전 형성하여 cloud point를 보이며, 이 결과는 di-HCF7 경우보다 더 우수하였다. 이 결과에 의해, di-HCF4 계면활성제를 선택하여 IFT측정에 사용하였다. 계면장력 1)물 + CO₂, 2)니켈 도금액 + 계면활성제(di-HCF4) + CO₂, 3)니켈 도금액 + 계면활성제(di-HCF4) + 에탄올 + CO₂과 같은 다양한 시스템에서 IFT를 측정했다. 초임계 CO₂와 니켈 도금액 사이 경계면에서 온도, 계면활성제, 에탄올의 영향을 검토하였다.

1) 물 + CO₂ 시스템

물 + CO₂의 IFT측정은 20, 25, 38, 71°C에서 측정되었다. 온도가 증가함에 따라 IFT가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 그림 2.에서 보여지고, CO₂의 밀도에 따른 IFT는 그림 3. 그리고 38°C에서 Hough's 데이터와 Chun's의 데이터와 비교하여 그 결과를 그림 4.에 나타내었다.

2) 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 시스템

니켈 도금액과 CO₂에 계면활성제를 0.1wt%, 0.3wt%를 첨가하여 70°C에서 IFT를 측정하였다. 계면 활성제의 농도가 증가함에 따라 두 액체 사이의 IFT는 더 낮아졌다. 이 결과는 그림 5.에 나타내었다.

3) 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 + 에탄올 시스템

에탄올과 계면활성제를 동시에 첨가했을 경우의 영향을 연구하기 위해 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제(di-HCF4 0.1, 0.3wt%) + 에탄올 (10vol%)시스템을 70°C에서 측정하였다. IFT가 감소할 것이라는 예상과는 다르게 오히려 증가하였으며 이 결과는 그림 6.에 나타내었다.

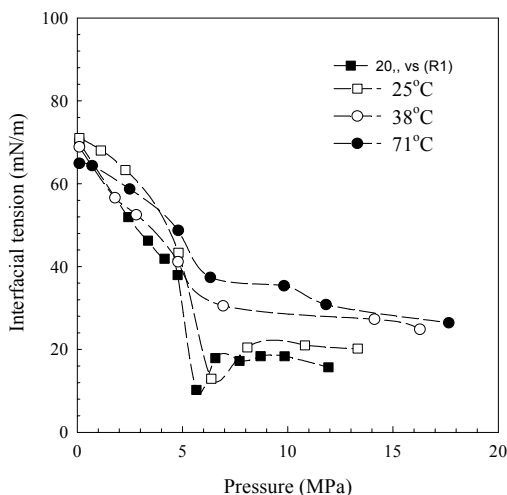


그림 2. 20,25,38,71°C에서 물과 CO₂의 계면장력

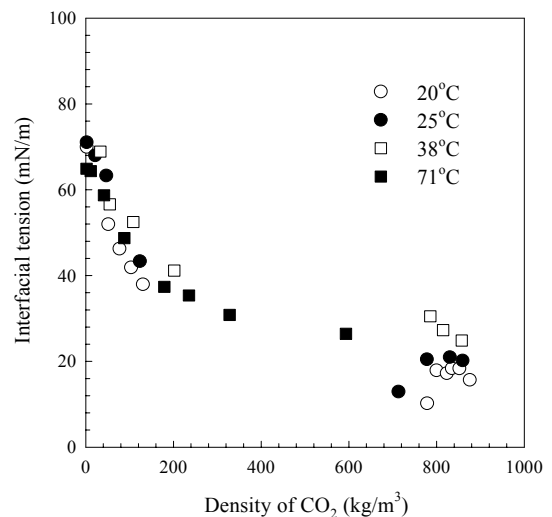


그림 3. 20,25,38,71°C에서 CO₂ 밀도에 물과 CO₂의 계면장력

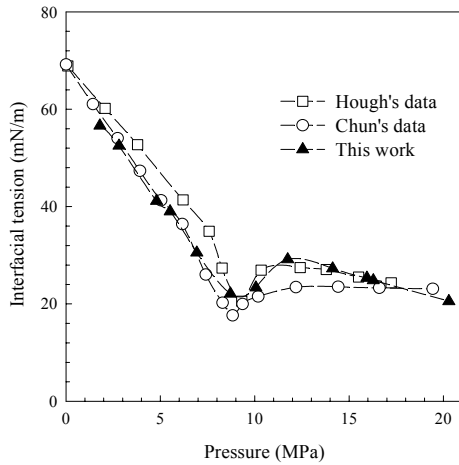


그림 4. 온도 38°C에서 물과 CO₂의 계면장력 비교

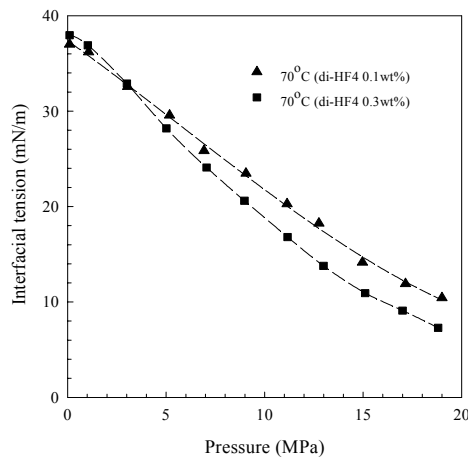


그림 5. 70°C에서 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 (0.1, 0.3wt%)의 계면장력

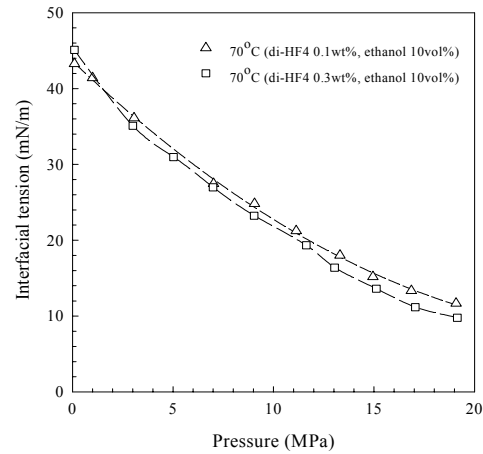


그림 6. 70°C에서 니켈 도금액 + CO₂ + 계면활성제 (0.1, 0.3wt%) + 에탄올 (10vol%)의 계면장력

결론

연구에서 친 CO₂기와 친수성기를 가진 2가지 비이온성 H-F 혼성의 계면활성제를 합성하였고, CO₂에서 CO₂/물, CO₂/니켈 도금액, CO₂/니켈 도금액/계면활성제, CO₂/니켈 도금액/계면활성제/에탄올 시스템의 계면장력을 측정하였다. 본 연구를 통하여 초임계 CO₂에서 극성물질인 물, 니켈 도금액, 그리고 에탄올 사이의 표면 현상을 이해하는데 도움을 얻었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정 연구실 (National Research Laboratory, NRL) 사업을 통하여 연구비 지원을 받았으며, 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. S. Angus, international thermodynamic tables of the fluid state (CO₂), pergamon press, 1976.
2. E. W. Hough, G. J. Heuer, J. W. Walker, Pet. Trans. AIME, 1959, T. N. 2052, 216, 469-472.
3. B. S. Chun, G. T. Wilkinson, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, 4371-4377.
4. A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, fourth edition, John Wiley & Sons, 1982.
5. Z. T. Liu and C. Erkey, Langmuir 2001, 17, 274.