

AOT-cyclohexane-수용액 마이크로에멀전의 상거동 및 나노반응기에의 응용

김홍운*, 이진규¹, 한지완¹, 임경희¹
 동양공업전문대학 응용화학과, 중앙대학교 화학공학과¹
 (hukim@dongyang.ac.kr*)

Phase behavior of AOT-cyclohexane-aqueous solution microemulsion and its application to nanoreactor

Hong-Un Kim*, Jin-Kyu Lee¹, Ji-Wan Han¹, Kyung-Hee Lim¹
 Department of Applied Chemistry, Dongyang Technical College,
 Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University¹
 (hukim@dongyang.ac.kr*)

서론

계면활성제 분자가 수용액에서 친수성의 머리 그룹은 외부 물 쪽으로 소수성의 알킬 사슬은 서로 간의 인력에 의해 내부로 모여 미셀(micelle)을 이루는 것과는 반대로 비극성 유기 용매에서 계면활성제 분자는 소량의 물을 첨가했을 때 머리 그룹 상호간의 쌍극자 인력에 의해 친수성 머리 그룹은 중심부로 모이고, 소수성의 사슬들은 용매 쪽으로 분산되어 있는 단층을 이루는 나노미터 크기의 물 액적을 형성하는데 이를 역상(reverse) 미셀이라고 한다. 이들은 열역학적으로 안정하며 광학적으로 투명한 용액을 형성하므로 마이크로에멀전으로 명명되기도 한다[1-3]. 마이크로에멀전에서 나노입자의 생성의 이점은 물연못(water pool)으로 이루어진 중심부에서 나노입자를 쉽게 생성할 수 있고, 크기와 분포를 조절할 수 있다는 것이다. 이에 비해 이로부터 형성되는 대부분의 금속 나노입자들은 나노전자 장치에 실제 적용되기에 안정성이 부족할 뿐만 아니라 제조되는 대부분의 귀금속 나노입자들은 0.1~1 mM의 아주 낮은 농도이므로 분리 공정이 따로 필요하기 때문에 비경제적이라는 단점이 있다. 그리고 지금까지 분산이 단일한 금속 입자들이 얻어졌지만 모양은 대부분 구형으로 한정되었다. 최근에는 구리[4]와 인산아연(zincophosphate) 미세 기공 결정과 같이 모양 조절이 가능하다는 연구가 있었다[5]. 물을 함유한 마이크로에멀전의 실험 조건을 변화시키면 디스크(disk), 막대(rod), 층상형(lamellar) 모양과 역상 층막구형체와 같은 모양을 가진 회합체를 형성할 수 있는 경우가 있다고 보고되었다[6-9].

이에 본 연구는 나노입자 제조에 널리 사용되고 있는 음이온성 계면활성제 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate), 유기 용매(싸이클로헥산)와 수용액 계에서 형성되는 마이크로에멀전의 상거동(phase behavior)을 조사하였다. 또한, 이를 이용하여 대표적인 예로서 시멘트 제조와 종이 필러(filler)로 널리 사용되고 있는 황산칼슘($CaSO_4$) 나노입자 제조를 통하여 나노반응기로의 응용에 대하여 고찰하였다.

실험

마이크로에멀전을 형성하기 위해 계면활성제로는 AOT(99%, 동남합성)를, 유기용매는 비극성이 가장 좋은 싸이클로헥산(99.5%, Aldrich)을 선택하였다. 나노입자를 제조하기 위

한 수용성 반응물인 $(NH_4)_2SO_4$ (Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo)와 $CaCl_2$ (Aldrich)는 순도가 높은 것을 3차 증류수에서 제조하였다.

마이크로에멀전에 의하여 나노입자를 생성하는 방법은 먼저 반응물로는 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ (I)와 0.2 M $CaCl_2$ 수용액(II)을 각각 만든다. 구형의 나노입자를 제조하기 위해서는 두 수용액을 각각 AOT/싸이클로헥산/수용액(10/88/2 wt.%) 마이크로에멀전 I, II로 제조하여 두 마이크로에멀전을 혼합하고 30분 동안 교반하면 반응을 시켰다.

나노막대 입자를 제조하기 위해서는 AOT/싸이클로헥산에서 먼저 실린더 모양의 역상 미셀을 형성하는 AOT 농도를 결정하는 실험이 선행되어야 한다. 이를 위해 본 연구실에서는 역상 미셀 형성에 널리 이용되고 있는 계면활성제 AOT를 싸이클로헥산에 용해한 여러 농도 (wt.%)의 시료를 제조하여 증류수를 소량씩 첨가(경계가 보일 수 있는 곳은 0.01 g, 다른 경우에는 0.02~0.04 g)하면서 용액의 상태를 관찰하였다. 증류수를 첨가하면서 용액이 투명했다가 혼탁해지면 최대의 물 용해도에 도달한 것이므로 이 양을 기록한다. 이와 같은 과정을 농도에 따라 반복하여 혼탁한 용액이 되는 것을 확인하여 물의 가용화도(solubilization)를 결정할 수 있다. 물의 가용화도가 급격히 증가되는 부분은 물 연못이 커지므로 가용화도가 좋다고 볼 수 있다. 이는 역상 미셀에 첨가된 물이 형성한 물 연못이 구형보다 부피가 큰 실린더 혹은 다른 모양임을 말해준다.

제조된 입자들의 크기와 구조를 알기 위해서는 투과 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석이 필요하다. TEM 이미지를 얻기 위해 마이크로에멀전 액적을 Formvar-covered copper grid에 떨어뜨리고 상온에서 증발시킨 후에 관찰하였다[10,11].

X-선 회절(XRD, Scintag XDS 2000, U.S.A)을 위하여 W/O 마이크로에멀전 중심부의 물연못에서 제조된 나노입자를 추출하여야 한다. 이를 위해 먼저 마이크로에멀전 용액에 메탄올과 클로로포름 1:1 혼합액을 첨가하면 흰색의 나노입자들이 분리되어 분산된다. 이것을 메탄올만으로 세 번 세척하여 3000 rpm으로 20분간 원심분리한 후에 진공 건조시켜서 분말 형태의 입자들을 취한다. 이렇게 모아진 결정 입자들을 염과 수용성인 잔여물을 녹이기 위해 에탄올과 물로 두 번 씻어준다. 이렇게 얻어진 분말 입자들은 질소를 흘려 보내면서 건조시켜 보관한다[12].

결과 및 고찰

세 성분으로 구성된 AOT/싸이클로헥산/수용액에 의한 마이크로에멀전 I, II에 대한 상도해는 Fig. 1과 같다.

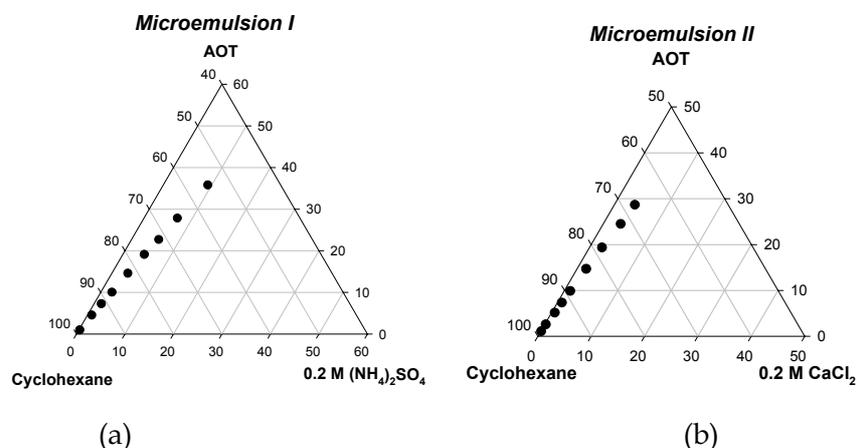


Fig. 1. Phase diagram of microemulsion regions for ternary AOT/cyclohexane/0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ (a) and 0.2 M $CaCl_2$ (b) aqueous solution system.

Fig. 1에서 보여주듯이 마이크로에멀전 I의 영역이 마이크로에멀전 II보다 더 넓게 나타나므로 마이크로에멀전 II의 조성을 기준으로 하여 이 중에서 세 성분비가 각각 다른 세 영역을 결정하여 각각 A, B와 C로 하였으며, 이들의 성분비는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Components of microemulsion systems used for the synthesis reaction

Components	Microemulsion I	Microemulsion II	wt. %		
			region A	B	C
Surfactant	AOT	AOT	2.7	15.0	29.0
Oil phase	cyclohexane	cyclohexane	97.2	83.5	67.5
Aqueous solution	0.2 M $(NH_4)_2SO_4$	0.2 M $CaCl_2$	0.1	1.5	3.5

같은 양의 세 마이크로에멀전(I, II) 영역, A, B, C를 혼합하면, $CaSO_4$ 입자들이 형성되었고, 이들에 대한 TEM 이미지는 Fig. 2와 같다.

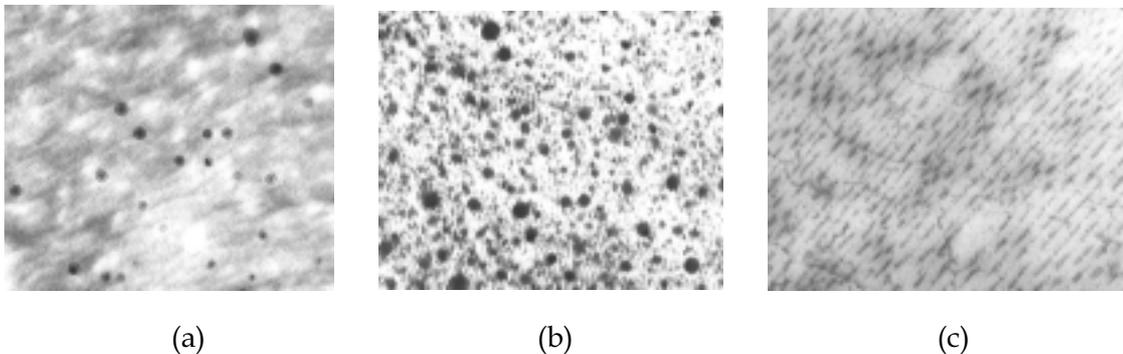


Fig. 2. TEM image of $CaSO_4$ formed at region A (a, $\times 68,000$), B (b, $\times 68,000$), and C (c, $\times 27,000$).

Fig. 2에서 형성된 입자들의 크기와 구조는 마이크로에멀전 A와 B의 영역은 크기가 10~15 nm인 구형의 입자를 형성하였으며, 영역 C에서 제조된 입자들은 지름이 10 nm, 길이가 100 nm인 막대 모양이고, 층의 두께가 150 ± 40 nm인 매우 규칙적인 층상형을 이루고 있음을 알 수 있었다. 영역 C에 대한 구조 분석은 소각 중성자 산란(small-angle neutron scattering, SANS)과 UV-흡광도를 통해 확인할 수 있었다.

마이크로에멀전에서 생성된 입자들을 확인하기 위하여 이들을 추출한 후에 XRD 분석을 하였고, 이에 대한 스펙트럼은 Fig. 3과 같으며, 이는 본래의 $CaSO_4$ 와 잘 일치함을 알 수 있었다.

결론

계면활성제 AOT, 유기 용매 사이클로헥산과 수용액($(NH_4)_2SO_4$ 와 $CaCl_2$)으로 구성된 두 W/O 마이크로에멀전의 영역을 적정법에 의하여 결정하였고, 이로부터 성분비가 서로 다른 세 영역을 결정하여 두 혼합물로부터 $CaSO_4$ 나노입자들을 제조하였다. 그 조성비가 AOT/사이클로헥산/수용액=2.7/97.2/0.1와 15/83.5/1.5 wt.%의 두 영역에서는 10~15 nm의 구형 입자가 생성됨을 확인하였고, 그 조성비가 29/67.5/3.5 wt.%에서는 직경이 10 nm이고 길이가 100 nm인 막대 모양이 두께가 170 nm 정도인 규칙성이 좋은 층상형 입

자들을 관찰할 수 있었다. 세 번째 영역에 대한 구조 분석은 다른 방법을 통해 더 상세히 수행 중에 있다. 또한, 제조된 입자들을 분리하여 취한 다음 XRD로 분석해 본 결과 원래의 $CaSO_4$ 와 일치하므로 제조된 입자를 확인할 수 있었다. 이를 다른 나노입자를 제조하는 나노반응기로서 더 폭넓게 응용되리라 확신한다.

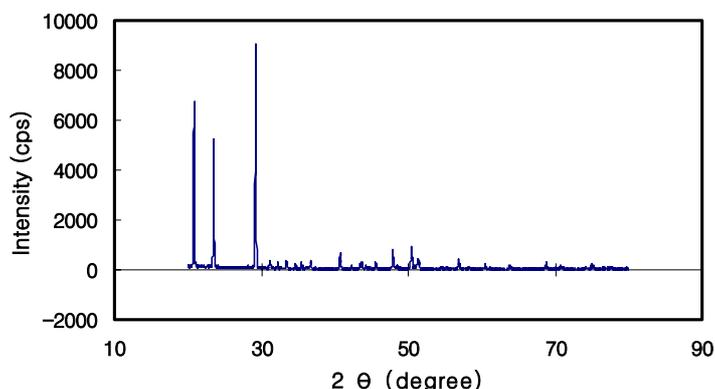


Fig. 3. X-ray diffractogram of $CaSO_4$ nanoparticles prepared using microemulsion.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비(과제번호 : R01-2001-00308)의 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. C. Oldfield, *Genetic. Eng. Rev.*, **12**, 255 (1994).
2. B. K. Paul, and S. P. Moulik, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **18**, 301 (1997).
3. M. P. Pileni, "Structure and Reactivity in Reverse Micelles", Elsevier, Amsterdam (1989).
4. M. P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
5. P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. Reddy, and L. Salvati, *Nature*, **374**, 44 (1995).
6. A. Arcoleo, M. Goffredi and V. Turco Liveri, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 216(1998).
7. J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, R. H. Heenan, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1459 (1993).
8. J. C. Ravey, M. Bruzier and C. Picot, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 5 (1984).
9. S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar and S. K. Haram, *Colloid Surf. A*, **133**, 69 (1998).
10. L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, *Colloid Surf. A*, **108**, 117 (1996).
11. O. V. Vassil'tsova, A. L. Chuvilin, V. N. Parmon, *J. Photochem. Photobiol. A*, **125**, 127 (1999).
12. A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. D. Monica, L. Manna, L. Vasanelli, *Micron*, **31**, 253 (2000).