

마이크로에멀전을 이용한 AgBr 나노입자의 제조

정 노 회[†] · 김 홍 수*

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학전공

*충청대학 화학공학과

(2003년 9월 8일 접수 ; 2004년 2월 19일 채택)

Preparation of Nano AgBr Particles by Microemulsions

Noh-Hee Jeong[†] · Hong-So0 Kim*

*Department of Industrial & Chemical Engineering, Graduate School,
Chungbuk National University, Cheong-ju 361-763, Korea*

**Department of Chemical Engineering, Chungcheong University, Cheong-ju, 361-763, Korea
†e-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr*

(Received September 8, 2003 ; Accepted February 19, 2004)

Abstract : Silver bromide particles from 50 to 200Å in diameter are prepared by mixing two microemulsions containing the precursor salts AgNO₃ and KBr. The microemulsions are composed of AOT(bis(2- ethylhexyl) sodium sulfosuccinate), *n*-heptane and water. The particle diameters are measured on photomicrographs obtained by transmission electron microscopy. The size of the particles is generally larger than that of the water cores. The influence of both the concentration of precursor salts in the water cores of the microemulsion and the size of these water cores on the size of the particles has been studied.

Keywords : nanoparticle, preparation, microemulsion, surfactants.

1. 서 론

마이크로에멀전 기술은 수많은 연구를 통하여 제약, 화장품, 향료, 윤활제, 식품, 농약 스프레이, 코팅, 환경 개선, 세제, 연소, 화학적 합성 및 화학분석 등 산업 전반에 걸쳐 매우 유용하게 사용되고 있다. 나노 물질의 생산 방법 중에서 마이크로에멀전 기술은 지난 수년동안 매우 급진적인 발전을 보여왔다[1]. 나노입자의 비표면적은 대단히 크며, 마이크로에멀전을 이용하

면 입자크기의 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 엘버트 아인슈타인[2]은 자신의 박사 학위 논문에서 설탕이 물에 녹아 확산되는 실험 데이터에서 단일 설탕 분자 하나의 크기를 계산했다. 여기서 각 분자의 지름이 약 1 나노미터 정도 된다는 것을 발견하였다. 이와 같이 10억분의 1미터에 해당하는 1 나노미터는 미세합의 본질로 간주되고 있다. 나노미터(nm) 단위에서 이뤄지는 나노기술은 물질을 원자나 분자 수준에서 분석·조작하는 기술을 총칭한다. 원자와

분자를 자유자재로 움직여 지금까지 자연계나 기존 재료에선 존재하지 않았던 새로운 물질을 합성해 만들어낸다는 점에서 기존의 연구방식과는 판이하다[3].

나노물질들은 벌크상의 물질에 비하여 역학적, 화학적, 전기적, 광학적, 자기적인 성질이 매우 우수하다는 특징이 있으며, 또한 표면적이 대단히 크다. 입자가 작아지게 되면 내부에 있는 비율보다 외부로 노출되게 되며 외부에 노출된 원자들은 에너지가 열역학적으로 높아지게 되며 나노입자들은 벌크상의 물질들보다 단위 원자당 높은 에너지를 갖게 되어 높은 응용 효과를 보이게 되는 것이다. 이렇게 나노물질들은 응용 범위가 무척이나 다양하고 산업 전반에 걸쳐 응용 범위가 미치고 있다.

나노테크놀로지 분야는 그것의 다학문적, 학제적 특성 때문에 기초연구와 산업응용연구의 결합을 필요로 한다. 뿐만 아니라 기존 기업들도 나노테크놀로지 연구개발에 점점 더 비중을 두고 뛰어들고 있다. 합성화학과 같은 이미 안정기에 접어든 기존 산업과 생명공학과 같은 성장추세에 있는 산업의 경쟁력 유지와 강화에도 나노테크놀로지는 크게 기여할 수 있을 것이다 [4]. 글로벌화시대, 뉴미디어시대, 그리고 연구의 중요성이 더해 가는 현재 상황에서는 공동연구개발 및 연구개발협력은 기술경쟁에서 결정적으로 중요한 요소일 것이다. 특히 연구개발역량의 결집과 효율적 조직화는 산업의 거점과 시설을 유지하고 확보한다는 점에서도 매우 중요하다. 나노테크놀로지 프로그램은 정보통신기반고도화 프로그램과 차세대 반도체 디바이스 프로세스 등 기반기술 프로그램에 반영된다. 종합과학기술회의가 2002년도의 중점분야로 선정한 정보통신 관련 기술의 개발 촉진과 2003년도 이후 가까운 미래의 나노테크놀로지의 '출구'로서는, 바이오와 환경, 에너지 등의 실용화 연구가 있다 [5]. 나노물질의 제조 방법에는 졸-겔법, 초임계법, 막을 이용하는 방법, 마이크로에멀전법 등 다양한 방법이 있으나, 마이크로에멀전법이 다른 방법에 비하여 높은 온도나 압력이 필요하지 않다는 장점과 입자 크기 조절이 용이하다는 장점이 있기 때문에 최근에 많은 주목을 받고 있다. 최근 외국에서는 Fonseca, Nagy 등의 AOT(bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate)를 이용한 AgBr의 합성에 대한 연구가 보고되고 있다.

본 연구에서는 AOT, *n*-헵탄, 물로 구성된 마이크로에멀전을 이용하여 콜로이드 AgBr입자를 제조하는 것을 목적으로 했다. 우선적으로 AgNO₃를 함유하고 있는 1차 마이크로에멀전을 만든 후, 금속 이온 환원제인 KBr을 함유하고 있는 2차 마이크로에멀전을 각각 만들어 이들을 혼합하는 방식으로 하여 이들 염과 AOT의 농도, 용매, 수분의 함량에 따른 나노 입자의 크기에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 원료 및 시약

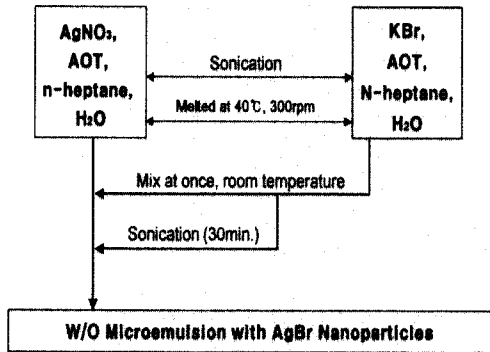
나노 AgBr입자를 제조하기 위한 시약으로 AgNO₃ (Janssen Chemica p.a, 일본)와 KBr (Merck Uvasol for srectroscopy, 일본)을 사용했다.

AOT (bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate, Wako Chemical, 일본)를 계면활성제로 사용했고, W/O 마이크로에멀전을 만드는데 필요한 용매는 *n*-heptane(Samchun Chemical, 일본)을 사용하였으며, 모든 시약은 특급이었다. 이밖에 순수는 Milli-RO⁺/ Milli-Q⁺ 순수제조기(Millipore Co., 미국)에서 생산된 2차 정제수(resistivity 18.2 M Ω cm)를 사용하였다.

2.2. 나노 AgBr입자의 제조

Scheme 1의 방법으로 용매인 노르말 헵탄 200mL에 AOT 0.026M(7.4g)을 넣고 온도를 40°C로 올린 다음 초음파 발생기로 완전 혼합시켜 미셀이 형성되게 한 두 개의 용액을 만든 후, AgNO₃ 0.063M (0.0107g)과 0.065M (0.0077g)의 금속 이온 환원제 KBr을 초순수 5mL에 넣어 녹이고, 미셀이 형성되어 있는 헵탄용액에 각각 넣어 혼합한 뒤 초음파를 30분간 가하여 이온들이 안정적으로 미셀 속으로 들어가게 한다. AgNO₃의 경우는 에너지를 필요로 하지 않고, 초음파 처리도 없이 도달할 수 있다는 것을 알았다. 그 후 만들어진 두 개의 마이크로에멀전을 섞고 30분간 초음파를 가하여 반응을 종결함으로써 W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 AgBr 입자를 합성하였다. 실험은 주로 마이크로에멀전을 만들 때 AgNO₃의 농도를 주어진 0.063, 0.125, 0.25, 0.50M(물에서의 농도)에서 1, 1.5, 2.0M까지 변화시키고, KBr의

농도 역시 주어진 조건에 따라 약 3%높게 변화시켰다. 또한 AgNO₃와 KBr의 농도를 각각 0.063M과 0.065M로 고정시키고 AOT 농도를 0.013M (3.7g), 0.026M (7.4g), 0.039M (11.1g), 및 0.052M (14.8g)로 바꾸었고, 물의 양을 2.5, 5, 7.5, 10mL로 변화시켰을 때의 입도 분포를 알아보았다.



Scheme 1. The schematic diagram for the preparation of W/O microemulsion.

2.3. 기기분석

2.3.1. 입도분포 측정

입도분포는 동적 광산란법을 이용한 입도분석기(Microtrac UPA150, Microtrac Co., 미국)로 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 파장은 붉은 색의 632.8nm를 선택하였다. 측정범위는 3.2~6,541nm, 시료의 온도는 25 ± 5°C로 일정하게 유지시켰으며, 측정시간은 2분으로 하였다. 셀의 세척은 먼저 초음파 세척기로 수분간 세제와 함께 세척 후 정제수로 행군 후 셀을 건조시켰다. 시료는 측정 전에 기공 0.2µm, 직경 47nm인 막으로 여과하였다.

2.3.2. 투과전자현미경

합성된 W/O형 마이크로에멀전 내의 AgBr 입자 크기를 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM, Carl Zeiss, Model TEM109, 미국)을 이용하여 관찰하였다. 탄소 코팅된 구리그리드(EMS, 300mesh, 미국)를 사용하여 입자들을 투과전자현미경으로 관찰하였다.

2.3.3. 주사전자현미경

주사전자현미경(SEM, Hitachi Co, Model S-2500C, 일본)을 이용하여 AgBr 입자 크기를 관찰하였다. AgBr 입자는 진공건조기 내에서 24시간 건조하였고 이 건조된 시료를 금속 스테르브 위에 위치시킨 후 금으로 진공 증착시켜 SEM 이미지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AgBr 입자의 합성

계면활성제로 AOT(bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate)를 사용하고, 최적의 AgNO₃와 KBr의 농도를 확인한 후, 이를 기준으로 각각 다른 농도로 실험하여 입자의 크기를 살펴보고 수분함량과 계면활성제의 농도를 각각 변화시켜 입자의 크기의 변화를 알아보았다. AgNO₃를 포함하는 1차 마이크로에멀전을 만든 후, 금속 이온 환원제인 KBr를 포함하는 2차 마이크로에멀전을 만들어, 두 마이크로에멀전을 섞어 만들고자 하였다. Scheme 2에서 보는 바와 같이 AgNO₃의 농도에 따라 점차 농도가 커지다가 일정 농도 이상이 되면 AgBr 핵이 생성하게 되고 이후 가용화 상태까지 안정적으로 본격적인 반응이 시작되게 되며, 이에 따르는 반응은 핵의 성장반응이 된다[6]. 마이크로에멀전 방법으로 나노크기의 입자를 만들 때, 마이크로에멀전 내의 나노크기 액적간의 끊임없는 충돌, 합병 등에 의해 반응이 진행되고, 농도가 안정화 상태와 평형이 될 때까지 반응을 지속시켰다.

이렇게 합성된 W/O형 마이크로에멀전 내의 AgBr 입자들은 그 상태로 입도분석기에 의해, 입자 형태는 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰하였다.

3.2. 염농도의 증가에 따른 입도분포

Fig. 1과 Table 1은 AOT 0.026M (7.4g)과 용매 n-헵탄 200ml, 그리고 물 5mL에 AgNO₃와 KBr의 농도를 각각 0.063M (0.0107g), 0.125M (0.0212g), 0.250M (0.0425g), 0.50M (0.085g), 1.00M, 1.50M 및 2.0M로 변화시키면서 마이크로에멀전을 제조하여 30일 동안 별다른 조작 없이 상온에 방치한 후 측정된 입도분석 결과이다. 이 결과 AgNO₃의 농도, KBr의 농도와

Table 1. Particle Size Distribution of W/O Microemulsion for Amount of AgNO_3

Sample Material	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
AOT	0.026M	0.026M	0.026M	0.026M	0.026M	0.026M	0.026M
<i>n</i> -Heptane	200mL	200mL	200mL	200mL	200mL	200mL	200mL
AgNO_3	0.063M	0.125M	0.25M	0.5M	1M	1.5M	2M
KBr	0.065M	0.129M	0.258M	0.515M	1.03M	1.545M	2.06M
H_2O	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL
λ_{max} (nm)	411	411	412	412	412	412	412
D_a (nm)	33-42	27-36	27-37	26-30	28-38	28-39	33-42

λ_{max} = wavelength of maximum absorbance

D_a = number average particle size.

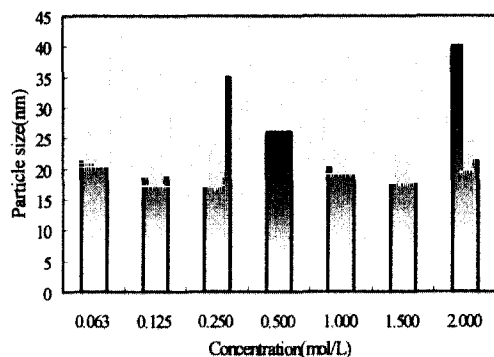


Fig. 1. The particle size distribution of W/O microemulsion for various concentration AgNO_3 (after 30days).

형성되는 미셀의 크기간의 관계를 추정할 수 있는데, 전체 용매를 기준으로 0.5M (0.085g) AgNO_3 와 0.515M (0.0613g) KBr 농도일 때 입도분포가 26~30nm로써 가장 좁게 나왔으며, 상이 안정적으로 30일 이상 유지됨을 관찰하였다. 또한 과량의 염을 포함했을 때는 농도가 점점 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 커지고 열역학적으로 불안정해진다는 것을 알 수 있었다.

3.3. AOT 농도와 입도분포.

AOT의 양을 각각 0.013M (3.7g)과 0.026M (7.4g), 0.039M (11.1g), 0.052M (14.8g)로 변화

시키면서 나노입자의 크기의 변화를 알아보았다. 그 결과는 Table 2와 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 이것으로 마이크로에멀전을 형성하는 계면활성제의 농도와 형성된 미셀의 크기간의 관계를 추정할 수 있는데, 전체 용매를 기준으로 0.026M (7.4g)의 AOT가 있을 때 입도분포가 26~30nm로써 가장 좁게 나오는 것을 관찰하였다.

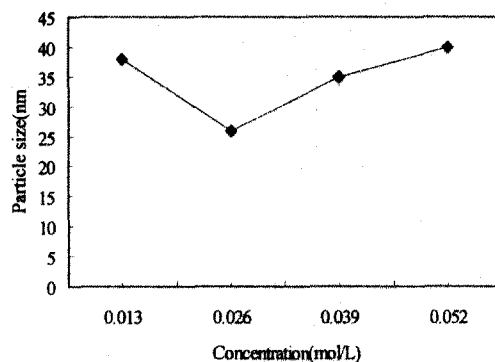


Fig. 2. The particle size distribution of W/O microemulsion for various AOT. (after 30days).

3.4. 수분함량과 용매에 따른 입도 분포

물과 AOT의 농도비에 따른 입도분포의 변화를 알아보았다. AgNO_3 와 KBr 각각의 이온을

Table 2. Particle Size Distribution of W/O Microemulsion for Amount of AOT

Sample	B-1	B-2	B-3	B-4
<i>n</i> -heptane	200mL	200mL	200mL	200mL
AOT	0.013M	0.026M	0.039M	0.052M
AgNO ₃	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M
KBr	0.515M	0.515M	0.515M	0.515M
H ₂ O	5mL	5mL	5mL	5mL
λ_{max} (nm)	412	412	412	412
D _a (nm)	30-40	26-30	28-37	33-43

λ_{max} = wavelength of maximum absorbance

D_a = number average particle size.

Table 3. Particle Size Distribution of W/O Microemulsion for Amount of H₂O

Sample	C-1	C-2	C-3	C-4
<i>n</i> -heptane	200mL	200mL	200mL	200mL
AOT	0.026M	0.026M	0.026M	0.026M
AgNO ₃	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M
KBr	0.515M	0.515M	0.515M	0.515M
H ₂ O	2.5mL	5mL	7.5mL	10mL
λ_{max} (nm)	411	412	411	412
D _a (nm)	23-30	26-30	26-37	33-46

λ_{max} = wavelength of maximum absorbance

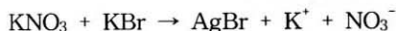
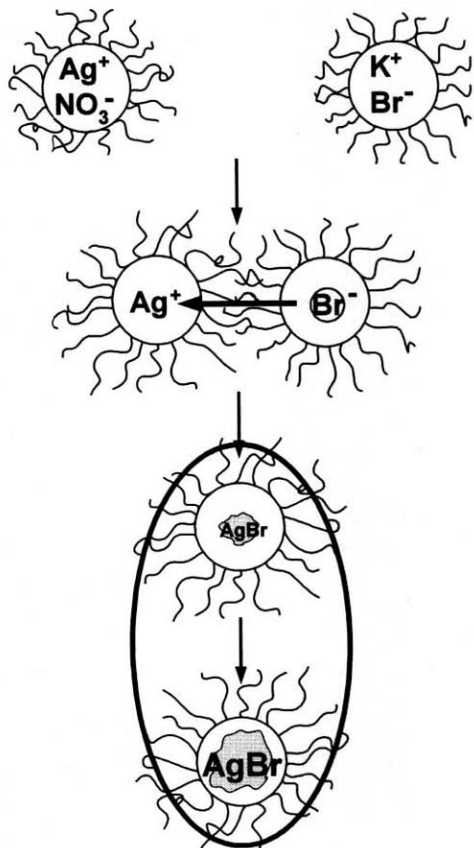
D_a = number average particle size.

함유하는 마이크로에멀전을 만들 때 각각 물의 양을 2.5ml (0.14mole), 5ml (0.28mole), 7.5ml (0.42mole), 10ml (0.56mole) 로 하여 입도변화를 관찰한 결과를 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 물 5ml (0.28M)일 때 입도가 가장 좁게 분포되며, 용매 상이 유상이기 때문에 물은 미셀 속으로 들어가게 되어 역미셀을 형성하게 되는데 미셀크기를 좌우하는 중요한 인자중의 하나인 물의 농도변화를 통해, 입자의 크기와 사용된 물의 양이 비례 관계가 성립됨을 알 수 있다. 하지만 과량의 물이 사용되었을 때 역시 상이 불안정한 결과를 보여 약 24시간 정도 상온에서 정치할 때 침강하는 현상을 보였다. 용매인 노르말 헵탄의 양을 달리 했을 때 역시 입자의 크기 또한 달라졌다. 용매

200ml를 기준으로 변화시킨 결과 용매의 양이 증가할수록 입자의 크기가 커지고 침전물이 많이 생기는 것을 관찰할 수 있었다.

3.5. 투과전자현미경에 의한 관찰

합성 후 W/O형 마이크로에멀전 속의 AgBr 입자를 얻기 위한 전처리 과정은 다음과 같이 진행하였다. 탄소 코팅된 구리그리드(EMS, 300mesh, 미국)를 핀셋으로 잡고 AgBr을 함유하는 마이크로에멀전 용액을 떠올린 후 종이 여과지 위에 놓고, 진공건조기 내에서 24시간 건조시킨 후 TEM촬영을 하였다. TEM 촬영 시 배율은 100,000배로 일정하게 조절하여 수행하였다. Fig. 2는 첨가된 계면활성제(AOT) 함량이 0.026M 일때의 TEM 이미지 사진이다.



Scheme 2. Proposed mechanism for the formation of silver bromide particles.

3.6. 주사전자현미경에 의한 관찰

합성된 W/O형 마이크로에멀전 속의 AgBr 입자를 얻기 위하여, 우선 용액 상태로 얻어진 마이크로에멀전을 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시켰다. 계면활성제 속의 AgBr 입자들은 흡착된 계면활성제가 응집되면서 왁스 상태로 얻어지고, 이 시료를 전기로에서 400℃의 온도로 회화시켜서 계면활성제와 그 밖의 유기물들을 제거시켰다. 전기로의 조작은 가열과 냉각 시간을 동일한 조건인 5℃/min으로 하였다. 냉각한 후 아세톤으로 3~4회 세척시키고, 증류수로 3~4회 세척하여 얻어진 입자들을 진공건조

기에서 24시간 동안 건조시킨 뒤 SEM 분석을 하였다.

Fig. 3은 염농도에 따른 SEM 이미지의 결과인데, 0.5M의 SEM 사진이다. 충분한 가열과 세척을 통한 전처리를 하였으나 응집 현상이 보였다. 동그런 부분들이 입자의 형태인데 각각 입자의 크기에 변화가 온 모습을 확인할 수 있고, 염농도 0.5M에서 가장 균일하고 작은 입자의 분포를 확인할 수 있었다.

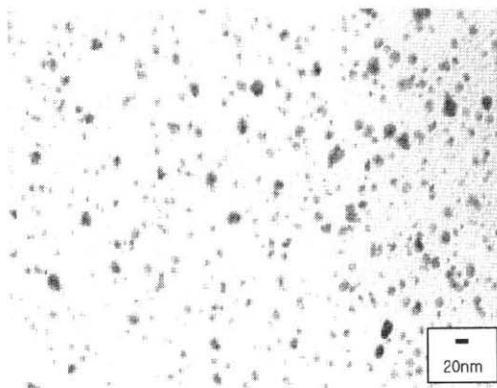


Fig. 3. TEM for silver bromide nanoparticles at 0.026M AOT

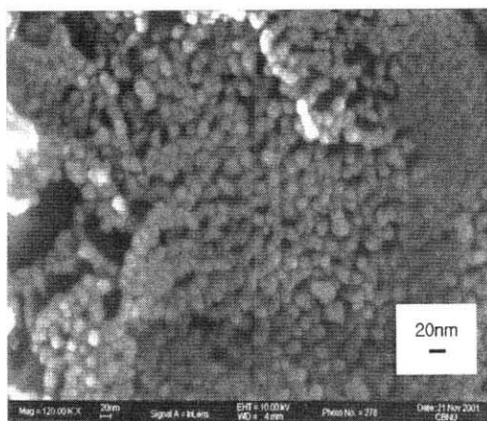


Fig. 4. SEM for silver bromide nanoparticles at 0.026M AgNO₃.

- (a) 0.063M
- (b) 0.125M
- (c) 0.250M
- (d) 0.50M

Table 4. Particle Size Distribution of W/O Microemulsion for Amount of *n*-Heptane

Sample	D-1	D-3	D-4
<i>n</i> -heptane	150mL	200mL	250mL
AOT	0.026M	0.026M	0.026M
AgNO ₃	0.5M	0.5M	0.5M
KBr	0.515M	0.515M	0.515M
H ₂ O	5mL	5mL	5mL
$\lambda_{max}(nm)$	420	412	415
D _a (nm)	11-18	26-30	24-35

λ_{max} = wavelength of maximum absorbance

D_a = number average particle size.

4. 결 론

마이크로에멀전 합성법을 이용하여 AgBr 나노입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수분함량과 계면활성제의 비율에 따라 입자의 크기와 분포가 상이하게 나타났으며, 수분함량이 증가하면 입자의 크기가 커짐을 알았고 물 5ml(0.28M)일 때 입자의 크기분포가 균일하여 안정한 에멀전 상태로 유지되었다.
2. AOT의 물수를 0.013M (3.7g), 0.026M (7.4g), 0.039M (11.1g) 및 0.052M (14.8g)로 변화시키면서 나노입자의 크기의 변화를 알아본 결과, 전체 용매를 기준으로 AOT의 농도가 0.026M (7.4g) 일때 입도분포가 26~30nm으로써 균일하며, 에멀전상이 안정적으로 30일 이상 유지되었다.
3. AgNO₃ 및 KBr 각각의 농도와 형성되는 미셀의 크기간의 관계를 추정할 수 있었는데, 전체 용매를 기준으로 0.5M (0.085g)의 AgNO₃와 KBr의 농도가 0.515M (0.0613g)일 때 입도분포가 26~30nm으로써 매우 균일함을 확인하였다.

참고문헌

1. W. Gerbacia and H. L. Rosano, *J. Colloid and Int. Sci.*, **44**, 2 (1973).
2. A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. D. Monica, and L. Vasanelli, *Micron*, **31**, 253 (2000).
3. M. Rong, M. Zhang, H. Liu, and H. Zeng, *Polymer*, **40**, 6169 (1999).
4. L. Jeunieu, F. Debuigne, and J. B. Nagy, "Synthesis of Inorganic and Organic Nanoparticles in Microemulsions", p.609~631 Marcel Dekker, Inc., (2000).
5. M. P. Pileni, Ed.; "Structure and Reactivity in Reverse Micelles"; Elsevier, Amsterdam (1989).
6. A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. D. Monica, and L. Vasanelli, *Micron*, **31**, 253 (2000).
7. S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, and S. Haram, *Colloids & Surface*, **133**, 69 (1998).
8. T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 65 (1987).