

계면활성제 회합체를 이용한 나노입자의 제조

김 홍 운 · 임 경 희

중앙대학교 화학공학과
(2002년 5월 6일 접수)

Preparation of Nanoparticles with Surfactant Association Structures

Hong-Un Kim · Kyung-Hee Lim

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received May 6, 2002)

1. 서 론

크기 분포 범위가 좁은 나노 크기의 금속 입자들은 크기가 매우 작고 비표면적은 크므로 물리 화학적으로 응용 범위가 아주 넓다. 이 입자들은 부피가 매우 작으므로 새로운 광학, 전자 및 화학적인 성질을 나타낸다. 특히, 독특한 활성과 선택도를 가지므로 촉매로서 활용도가 높다. 은, 금 그리고 구리 콜로이드 입자는 표면 플라즈마 공명으로 인해 가시광선 영역에서 빛을 강하게 흡수하므로 광학 성질들을 조사하는데 큰 관심을 불러 일으키고 있다[1]. 그러므로, 이러한 입자들을 화학적으로 생성하기 위한 노력들이 경주되고 있다.

콜로이드 크기에 해당하는 계면활성제 회합체는 중심부가 나노 크기를 가지고 있으므로 반응기로서 작용하여 원하는 나노입자를 제조할 수 있다. 많이 이용되는 회합체에는 미셀(micelle) 혹은 마이크로에멀전(microemulsion), 층막구형체(vesicle) 등이 있다.

일반적으로 비극성 유기 용매에서 계면활성제 분자는 물을 첨가했을 때 머리 그룹 상호간의 쌍극자 인력에 의해 친수성 머리 그룹은 중심부로 모이고, 소수성의 사슬들은 용매 쪽으로 분산되어 있는 단층을 이루는 나노미터 크기의 물액적을 형성하는데 이를 역상 미셀이라고 한다. 계면활성제 분자가 수용액에서 친수성의 머리 그룹은 외부 물 쪽으로 소수성의 알킬 사슬은

서로 간의 인력에 의해 내부로 모여 미셀을 이루는 모양과 반대이므로 역상(reverse)이라고 한다. 이들은 열역학적으로 안정하며 광학적으로 투명한 용액을 형성하므로[2-4] 마이크로에멀전으로 명명되기도 한다. 그렇지만 계면활성제에 대한 물의 몰비를 나타내는 물 연못(w_0)의 크기에 따라 역상 미셀과 마이크로에멀전을 구분하는 경우도 있다. 즉 $w_0 < 15$ 일 때는 역상 미셀, $w_0 > 15$ 일 때는 마이크로에멀전으로 구분하기도 한다[5].

유기 용매에서 역상 미셀이 형성되는 방법은 두 가지 즉, 접촉법(contact method)과 적정법(titration method)이 있다. 접촉법은 계면활성제와 보조 계면활성제를 포함하고 있는 유기 용매에 계면활성제가 유기상에서 수상으로 전이되지 못하도록 하는 전해질을 녹인 수용액 과량을 접촉시키는 것으로 두 상을 서로 혼합하고 정지하면 상 분리가 일어나 유기상과 수상이 서로 평형상태에 도달하여 유기상에서 역상 미셀을 형성한다는 것이다[6]. 이 때 용해된 물의 양은 Karl Fisher 적정법에 의해 유기상에 존재하는 물의 양을 측정함으로써 얻어진다. 역상 미셀 내에 형성되는 물 연못의 조성은 상들 사이에 이온들과 용질의 교환 평형으로 결정된다. 이 방법은 물에서 역상 미셀 유기상 안으로 용질을 추출하는데 응용되고 있으며, 두 상에서 존재하는 모든 종들에 대한 물질 수지식을 전기 중성

이론과 결합하면 과량의 수상과 역상 미셀 상 사이의 용질의 분포를 알 수 있게 된다.

적정법은 수용액을 유기상에 조금씩 적정하여 상 분리가 일어나지 않는 최대 양을 결정하는 방법으로 이는 혼탁도가 오랫동안 유지되는 것으로 확인된다. 여기에서는 역상 미셀을 형성하고 있는 유기상과 평형을 이루는 과량의 물이 존재하지 않고 용해된 물은 모두 역상 미셀의 중심부에 들어가 있으므로 물 연못의 조성은 처음에 적정해 주는 양과 동일하다. 따라서, 전해질을 따로 사용할 필요가 없지만, 적정해 주는 수용액에 포함시킨다면, 그 농도는 최대 물 용해도에 영향을 준다. 이 방법은 3차 오일 제거 공정에 대한 분사 유체로서 역상 미셀을 형성하고[7] 역상 미셀 내에서 다른 유형의 반응을 연구[8]하는데 널리 이용되고 있다.

역상 미셀의 중심부(core)가 나노 크기에 해당하므로 나노 반응기로 작용하여 그 속에서 환원반응이 일어나 금속 입자를 생성하고 성장하여 중간 크기(meso)로 제한할 수 있다. 역상 미셀에서 나노입자의 생성은 역상 미셀이 나노입자를 쉽게 생성할 수 있고 크기와 분포를 조절할 수 있다는 이점을 가지고 있다. 이에 비해 역상 미셀에서 만들어지는 대부분의 금속 나노입자들은 나노전자 장치에 실제 적용되기에 안정성이 부족하다. 또한, 역상 미셀에서 만들어지는 대부분의 귀금속 나노입자들은 0.1~1 mM의 아주 낮은 농도이므로 분리 공정을 따로 필요로 하므로 가격이 높다는 단점이 있다.

인지질(phospholipid)이나 비이온성 계면활성제에 초음파 조사와 같은 에너지를 공급하여 형성되거나 계면활성제 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체(vesicle)는 그 중심부(core)가 나노 크기의 반응기 역할을 할 수 있으므로 침전 반응을 하여 나노입자들을 생성할 수 있다. 제조하고자 하는 물질을 층막구형체 내부에 있게 하여 두 층막구형체를 혼합하면 서로 교환하여 원하는 나노입자를 제조할 수 있다. 이의 장점은 벌크 용액을 유기상이 아니라 수용액으로 사용하므로 편리하고, 계면활성제와 물의 2성분으로 계를 조성할 수 있으므로 상도해가 간단해진다. 하지만 벌크 상에서도 침전물들이 형성되므로 외부에서 만들어진 입자들을 분리하는 과정을 필요로 하며 처음부터 외부에 접촉되지 않도록 하여 외부에서의 입자 형성을 막아주는 과정이 필요하다.

지금까지 분산이 단일한 금속 입자들이 역상 미셀에서 얻어졌지만 모양은 대부분 구형으로 한정되었다. 최근에 역상 미셀에서 구리[9]와 인산아연(zincophosphate) 미세 기공 결정[10]과 같은 모양 조절이 가능하다는 연구가 있었다.

또한 물을 함유한 역상 미셀의 실험 조건을 변화시키면 디스크(disk), 막대(rod), 층상형(lamellar) 모양과 역상 층막구형체와 같은 모양을 가진 회합체를 형성할 수 있는 경우가 있다[11-14].

나노입자의 제조에 있어 계면활성제 회합체는 반응기로서 기본적 역할뿐만 아니라 기저(ground) 전이와 생성물 상태를 변화시켜서 반응 차수(dimensionalities)를 줄일 수 있으므로 수용액에서의 계면활성제 회합체의 반응속도, 생성물과 입체화학적인 면에서 다른 역할을 하게 된다[15].

본 논문에서는 계면활성제의 유기 용매상에서 형성되는 역상 미셀 또는 마이크로에멀전과 수용액 상에서 계면활성제를 혼합하여 자발적으로 형성되는 층막구형체로부터 나노입자들을 제조하는 방법들을 소개하고자 한다. 또한 생성되는 나노입자들은 계속 응집하여 성장하므로 반응이 일어나는 매체인 회합체의 중심부 크기를 조절하고 그 영향 인자들에 대해 살펴보기로 한다. 마지막으로는 막대 모양의 역상 미셀을 형성하여 그 중심부에서 원하는 나노 막대를 제조할 수 있는 방법을 소개하고자 한다.

2. 역상 미셀이나 마이크로에멀전에 영향을 주는 인자들

마이크로에멀전에 기초를 둔 나노입자 생성에 있어 계면활성제/기름/물로 제조되는 마이크로에멀전의 안정성이 중요하여 그 영역을 결정하기 위해 상거동에 대한 연구가 선행되었다[16-19]. 하지만 상도해가 입자 생성과 직접적으로 관련된 조건, 즉 특정 금속염, 염기, 산의 첨가와 온도 변화 등에 대한 영역으로는 거의 확장되지 않았다. 실제로 마이크로에멀전으로부터 나노 입자를 생성하는데 있어 반응물의 영향은 $C_{12}EO_4$ /헥산/물 계에서 철(III) 침전물을 제조할 때, 수용액 유사상을 순수 물에서 0.025 M $FeCl_3$ 용액으로 변화시키면 최대 용해되

는 물 함량이 36에서 26 wt.%로 감소됨을 보였다[20]. 그리고 dioleoyl phosphoric acid(DOLPA)의 마이크로에멀전 용액의 pH를 6에서 3.5로 낮추면 물 함량이 두 배로 낮아짐이 관찰되었다[21].

알콕사이드 졸-겔 계에서 물은 물 연못과 알콕사이드 가수분해에 작용하는 역할을 하므로 마이크로에멀전의 안정성을 저하시키는 결과를 초래하고[22,23], 생성되는 알코올도 안정성을 떨어뜨리는데 기여한다[24,25]. NP-5(polyoxyethylene-5-nonylphenyl ether)/싸이클로헥산/물 마이크로에멀전 계에서 물과 암모니아 수용액의 가용화능 거동에 대하여 암모니아가 계면활성제의 하이드록실 이온과 옥시에틸렌 그룹 사이에 경쟁적으로 기여하여 암모니아 용액의 가용화 곡선을 낮은 온도 쪽으로 변화시키기도 하였다[26].

전해질에 의한 마이크로에멀전의 불안정성은 침전 반응에 사용될 수 있는 금속의 농도에 한계점을 주는 문제가 생긴다. 이를 극복하기 위하여 마이크로에멀전에 보조 계면활성제를 선택적으로 사용할 수 있는데, AOT/이소옥탄/물 마이크로에멀전에 SDS를 첨가하면 물 연못에서 금속 염의 농도를 급격히 증가시켜 준다고 보고하였다[27]. 또한 Triton X-100/싸이클로헥산/물 마이크로에멀전에 n-헥산을 첨가하면 물의 가용화능을 상당히 향상시킨다는 연구도 있었다[28].

3. 물 연못의 크기와 그 영향 인자들

Fig. 1과 같이 물이 역상 미셀의 중심부에 위치하여 물 연못을 형성할 때, 가용화된 물 연못의 크기에 영향을 주는 인자들을 살펴보자. 계면활성제에 대한 물의 몰비(w_0)를 변화시켜서 물 연못의 반지름(R_w)과의 관계는 선형 관계가 있다는 것을 보인 예들이 있는데, AOT/이소옥탄에 물이 첨가될 때 SAXS와 SANS에 의해 약간의 차이는 있지만 비례 관계가 있음이 확인되었다[29-32].

용액의 온도가 물의 가용화에 미치는 영향은 가용화되는 양이 전해질과 같은 첨가제에 의해 급격히 변화되는 것으로 확인될 수 있다. 그 예로 싸이클로헥산에서의 AOT에 의한 물의 가용

화도는 낮은 온도(5 °C)에서 20 °C까지 증가되어 최대의 가용화도를 보이고, 그 이후로는 계속 단조롭게 감소하여 낮은 온도에서보다 낮은 가용화도를 보이고 60 °C 이상에서는 일정하였다. 하지만 AOT의 칼슘염과 바륨염에 의한 물의 가용화도는 온도에 거의 영향을 받지 않고 AOT 보다 낮고 일정하였다[33,34].

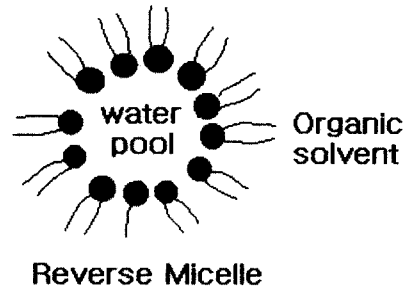


Fig. 1. Water pool of reverse micelle in surfactant organic solution.

양이온 계면활성제인 didodecyltrimethylammonium halogen의 반대이온이 물 가용화도에 미치는 영향은 염소 > 브롬 > 요오드 순으로 온도에 대한 변화가 관찰되었다[35]. 알킬 사슬 그룹의 크기와 부피에 의한 물 가용화도의 영향은 사슬의 탄소수가 증가될수록 또 부피가 작을수록 가용화도가 낮아짐을 보였다[36,37]. 가용화도가 최대가 되는 최적 온도는 dodecyltrimethylammonium carboxylate에서는 알킬 사슬이 길어지고, 비이온 계면활성제의 옥시에틸렌 단위 수가 많아질수록 더 높아졌다. 반면에 α -monoglyceride와 소비탄 부류의 비이온성 계면활성제는 물을 거의 용해시키지 못하였다[38].

또한 두 종류의 계면활성제를 혼합할 경우에 물의 가용화 영역이 급격히 변화되는데, 비이온성 polyoxyethylene(4,6,8,10) nonylphenyl 에테르에 대해 AOT는 물의 최적 가용화 온도를 높이고 가용화 영역을 넓혀 주는 결과를 보였다. 특히 monooleate 에테르에 AOT를 혼합하면 물의 가용화도는 증가되고 최적 가용화 온도가 현저히 감소되었다[35,38]. Butyldodecyltrimethylammonium bromide와 polyoxyethylene(8) nonylphenyl ether의 혼합계에서는 최대 물 가용화도와 최적 가용화 온도는 둘다 감소하는 경

우도 있었다. 두 음이온 계면활성제의 혼합계에서는 물 가용화도가 각 계면활성제의 전체 양에 해당하고, 각 계면활성제의 최적 가용화 온도 사이에서 나타났다[39].

염, 산 및 염기와 같은 전해질을 첨가하면 역상 미셀에서 물의 양은 변화된다. 염의 경우에는 AOT/싸이클로헥산에서 가용화에 대한 음이온의 효과는 작았으나, 양이온의 효과는 $1/2 Ca^{2+} = 1/2 Mg^{2+} > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ = Na^+ > Li^+$ 순으로 가용화 영역이 더 높은 온도로 이동하였다.

염기성인 수산화나트륨의 존재하에서는 물의 가용화 영역이 온도가 높은 쪽으로 이동하고 $HClO_4$ 와 염산과 같은 산성의 존재하에서는 정반대의 효과를 나타내며, 아세트산은 아무 영향도 주지 않는다. 이로부터 음이온성 계면활성제의 물 가용화능에 대한 전해질의 영향은 DLVO 이론으로 설명될 수 있다. 이 이론에 의하면 역상 미셀의 내부에서 음전하를 띠는 이중층의 두께가 음이온보다는 양이온에 의하여 더욱 감소하기 때문에 양이온은 가용화에 영향을 준다고 설명될 수 있다. 하지만 이는 계면활성제의 가수분해를 일으키는 산과 염기에 대해서는 적용될 수 없다[40]. 비극성 유기 용매 내의 양이온성 계면활성제의 물 가용화능에 대해 살펴보면, butyldodecyldimethylammonium chloride의 벤젠 용액은 전해질이 물 가용화능에 영향을 주지 않지만, 염소 대신 브롬이 반대이온인 경우에는 첨가되는 음이온의 종류에 따라 $I^- > SCN^- > NO_3^- > F^- > Cl^-$ 순으로

영향이 커진다. 이 계면활성제는 또한 $HClO_4$, 염산, 아세트산과 수산화나트륨의 영향을 받지만, AOT는 그 반대이다[36].

Dodecylammonium propionate의 벤젠 용액은 첨가되는 염의 양이온과 음이온 모두에 영향을 받는데, 이는 물의 가용화 지역이 계면활성제의 양이온과 음이온 부분 둘 다 해당함을 말해 준다[37]. 또한 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylene nonylphenyl 에테르의 사염화 에틸렌 용액에서 양이온의 영향이 작지만, 음이온은 $F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^-$ 순으로 영향이 크게 나타남을 보였다[40]. 이 영향을 산-염기 작용으로 설명할 수 있는데 약한

Lewis 산인 물은 약한 Lewis 염기인 음이온과 더 강하게 상호작용하기 때문이다. 수산화나트륨을 첨가하면 가용화 영역이 온도가 낮은 쪽으로 이동하지만, $HClO_4$ 와 염산을 첨가하면 높은 온도 쪽으로 이동하는데, 이는 계면활성제 분자의 에테르기의 산소 원자가 프로톤화되기 때문이라고 설명되고 있다.

음이온성 계면활성제인 AOT의 유기 용매 상에서 형성된 역상 미셀의 중심부에 용해된 물은 역상 미셀을 부풀게 할 뿐만 아니라 계면활성제 분자들을 해리하여 미셀 표면에 수화된 전하를 띤 머리 그룹과 Na^+ 반대이온을 만들어 낸다. 이것들은 AOT에 의한 역상 미셀의 확산과 회전 등에 영향을 주고 이웃하는 AOT 분자와 머리그룹 음이온과의 교환으로 미셀의 모양을 변형시키고, 이로 인해 미셀 간의 인력이 작용하여 역상 미셀의 덩어리를 형성하는데 기여한다[41]. 이처럼 계면활성제 머리그룹의 반대이온 Na^+ 를 Cu^{2+} 치환할 때 역상 미셀의 구조와 운동성에 변화를 주어 계면활성제 머리그룹의 음이온과 그 반대이온 사이의 상호작용에 물 연못이 중요한 역할을 함을 밝혔다[11].

4. 총막구형체의 내부 크기 조절

총막구형체는 내부에서 침전 반응에 의해 나노크기의 입자를 제조할 수 있는데 내부 크기에 영향을 미치는 인자들을 살펴보자. 우선 총막구형체의 종류는 계면활성제가 인지질이고 물이 함유되어 형성되는 리포솜(liposome)으로 액정에 초음파와 같은 역학적 에너지를 주어 형성할 수 있다. 니오솜(niosome)은 비이온성 계면활성제 수용액 상에서 생성되는 총막구형체로서 분자막의 조성을 다양하게 하여 구조적인 면에서 범위를 넓힐 수 있으며 리포솜보다 화학적으로 안정하여 약물 전달 체계에 사용되고 있다[42]. 이들은 모두 초음파를 조사하거나 용매로부터 추출되어 형성되므로 불안정하여 결국 자유에너지가 낮은 액정 상태로 바뀌게 된다. 그러므로 이중층의 곡률과 회합체 간에 작용하는 힘을 조절할 수 있는 자발적으로(spontaneously) 형성되는 안정한 총막구형체가 요구되었다. 그 대표적인 경우가 양이온/음이온 계면활성제의 혼합 수용액에서 형성되는 총막구형체를 들 수 있다.

이들은 계면활성제의 상대 양과 사슬 길이를 달리함으로써 혼합된 계면활성제 이중층의 곡률(크기와 모양), 층막구형체 벽의 두께(투과도)와 표면 전하의 부호와 크기(회합체에 대한 층막구형체 상호 작용과 안정성)를 조절할 수 있으므로 내부의 크기도 영향을 주게 된다.

실제로 본 연구실에서는 양이온성 계면활성제 octadecyltrimethylammonium chloride(OTAC)와 음이온성 계면활성제 ammonium dodecyl sulfate(ADS) 혼합 수용액에서 그 상대량이 2:8에서 8:2까지 변하고 전체 농도는 3 mM 이상에서 약 100-800 nm 크기의 층막구형체가 자발적으로 형성됨을 빛 산란법을 이용하여 관찰하였다[43]. 또, 전체 농도를 증가시키면 층막구형체가 형성되는 영역에서 그 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 이로부터 층막구형체의 내부 크기는 20에서 200 nm 정도로 조절되었다.

다른 예로는 cetyltrimethylammonium tosylate(CTAT)/sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)/물 계에서 형성된 층막구형체는 그 평균 반지름이 30~80 nm으로 CTAT가 많은 층막구형체는 약 10에서 250 nm 이상(평균은 70nm)의 지름 범위를 갖는 다분산으로써 전체 영역에 걸쳐 균일하게 분포되어 있다. 또한, SDBS가 많은 층막구형체 분산의 크기는 평균 직경이 약 60 nm로 CTAT의 경우보다 상당히 좁은 분포를 보이고 있다[44]. 이중 사슬을 가진 이온성 계면활성제인 dialkyldimethylammonium hydroxide, $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NOH$ 는 물에 용해가 잘되어 층막구형체를 형성한다[45]. 여기에 산을 첨가하면 크기가 커지고 초음파 조사를 길게 하면 불안정한 것과 여러 다른 모델을 형성하였다. 이는 상당히 단분산이고 평균 직경이 300 ± 80 Å 정도로 조절되므로 내부의

크기를 조절할 수 있게 된다.

그 밖에도 층막구형체가 분산되어 있는 용액의 pH가 8.2에서 9.8 사이에서 양이온 decyltrimethylammonium bromide와 음이온 sodium 10-undecenoate system의 혼합 계면활성제 수용액에서 초음파를 조사하여 형성된 층막구형체는 크기에 영향을 받아 내부가 약 2.7에서 5 nm로 조절될 수 있음을 보였다[46]. 인지질로 형성되는 층막구형체에서는 용액의 온도를 변화시킴에 따라 크기와 특성이 서로 다른 나노입자들을 형성한 경우도 있었다[47].

5. 나노입자 제조 방법

5.1. 역상 미셀이나 마이크로에멀전에 의한 방법

역상 미셀이나 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조 방법에는 세 가지가 있다. 첫째로 Fig. 2에서와 같이 한쪽에는 M^+ 와 A^- 로 이온화되는 MA 수용액을 포함한 마이크로에멀전 용액을, 다른 한쪽에는 N^+ 와 B^- 로 이온화되는 NB 수용액을 포함한 마이크로에멀전을 만들어 서로 혼합하면 마이크로에멀전 내의 물질들이 용합과 계면활성제들의 상호보완적인 운동으로 인해 서로 반응하여 MB와 같은 침전물의 나노입자를 만들어 내는 방법이다.

두 번째 방법으로는 형성된 마이크로에멀전 용액에 온도를 높여주거나 펄스 방사능 반응이나 레이저 광분해와 같은 자극(trigger)을 주어서 수화된 금속 이온에 변화를 주어 마이크로에멀전 중심부에서 가수분해에 의해 나노크기의 금속화합물이 제조되는 방법이다. 이것은 단일 마이크로에멀전에 적용되어 사용될 수 있지만,

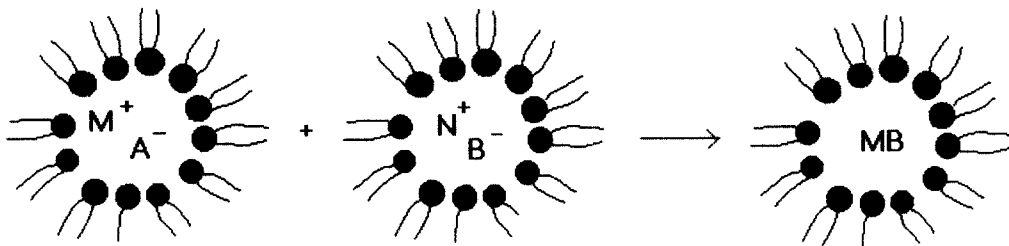


Fig. 2. Preparation of nanoparticles from reverse micelles (or W/O microemulsions).

외부에서 에너지를 공급해 주어야 한다.

마이크로에멀전을 매체로 하여 나노입자를 제조하는 세번째 방법은 마이크로에멀전에 반응물을 첨가하는 것으로 순서에 따라 두 가지 경우가 가능하다. 먼저 금속 이온이 W/O 마이크로에멀전의 중심부의 물 연못에 용해되고, 침전제는 수용액 형태나 기체 상태로 마이크로에멀전 상으로 첨가되는 방법과 침전제를 먼저 마이크로에멀전 중심부에 녹인 다음 금속을 포함하고 있는 용액을 마이크로에멀전 상에 첨가하는 방법이 있다.

또한, 두 번째 방법과 세 번째 방법을 결합하여 사용한 경우도 있는데, 먼저 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, Aerosol OT)의 이소옥탄 용액을 제조한 다음 sodium silicate 수용액을 첨가하여 유기 용액을 마이크로에멀전으로 전환하고 sodium aluminate 수용액을 첨가하면 마이크로에멀전에 반응물을 첨가한 세 번째 방법이 된다. 최종의 마이크로에멀전은 첨가된 수용액 상을 50%만 용해할 수 있으므로 상분리가 일어난다. 여기에 온도를 높이면 반응이 더 많이 진행되며, 이것은 두 번째 방법을 도입한 것이 된다[48,49].

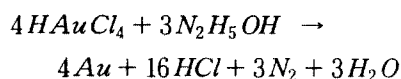
위에 소개된 방법들에 대하여 보완 수정된 내용이 보고되었다. 수용액 유사상을 극성 유기 용매로 치환하여 비수용액성의 마이크로에멀전 제조[50-53], 합성된 입자들의 표면을 개질하기 위한 작용기 coupling제의 첨가[54,55], 마이크로에멀전 유기젤의 수용액 영역 내에서 무기물질의 합성[56]과 합성 물질의 매트릭스에 봉입될 수 있는 금속 염, 유기 또는 무기 광학활성 종과 같은 첨가제를 주입하는 방법[57-59]들이 소개되었다.

마이크로에멀전에 수용액을 첨가하는 방법에 대한 비판 의견도 있었는데, 마이크로에멀전을 수용액과 혼합하면 입자 형성 반응이 일어나는 물 연못이 일부만 파괴될 수도 있다는 것이다[60]. 그러므로, 똑같은 두 마이크로에멀전을 혼합하는 첫 번째 방법이 강조되었다[28].

지금까지 역상 미셀, 마이크로에멀전과 혼합 계면활성제 수용액의 총막구형체를 이용하여 형성된 나노입자들에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

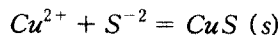
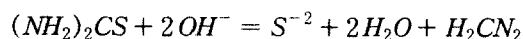
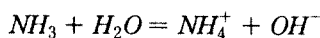
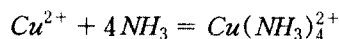
(1) AOT/sorbitan monooleate(Span 80)/이소옥탄 혼합 역상 미셀에서 금(Au) 나노입자들의 성장이 조절된 경우[61]가 있는데, 금속 염의 환

원제 몰비, 물 연못의 크기 (w_0), 금속 염의 농도와 크기, 모양 및 분산도의 영향을 알아보기 위해 금속 염을 혼합 역상 미셀에 첨가하는 순서를 달리했다. 처음에 0.10 M AOT/이소옥탄 용액을 만든다. 역상 미셀 용액은 같은 양의 $HAuCl_4$ 이나 N_2H_5OH 의 수용액(물과 계면활성제의 몰비)을 포함하도록 제조된다. 여기에 적당한 양의 Span 80을 용해하면 혼합 역상 미셀 용액이 된다. 실험 기술은 $HAuCl_4$ 를 함유한 혼합 역상 미셀 용액과 N_2H_5OH 를 함유한 혼합 역상미셀 용액을 섞어서 tetrachloroauric acid ($HAuCl_4$)의 hydrazine(N_2H_5OH)에 의한 환원 반응에 의해 금 나노입자가 생성된다.



안정하고 비균질의 금 나노입자들은 AOT/Span 80/이소옥탄 혼합 역상 미셀에서 tetrachloroauric 산을 hydrazine의 환원반응으로 생성될 수 있다. 금 입자 크기와 모양에 영향을 주는 인자들은 역상 미셀의 구조 개질제 뿐만 아니라 금 입자들의 성장과 침전을 막아주는 안정제 역할을 하는 보조 계면활성제 Span 80과 hydrazine과 $HAuCl_4$ 의 몰비로서 이의 감소는 다분산이 큰 금 입자들의 생성을 이끈다. 또한, 금속 염을 혼합 역상 미셀에 첨가하는 순서가 생성되는 금 입자들의 크기와 모양에 영향을 줄 수 있는데, hydrazine을 포함하고 있는 혼합 역상 미셀에 $HAuCl_4$ 를 직접 주입하고 hydrazine과 $HAuCl_4$ 의 몰비가 1보다 작을 때, 구형이 아닌 막대 모양이나 입방형의 나노입자들을 생성한다. 그리고 물 연못의 값이 크고 첨가되는 금을 포함한 염이 작을 때에는 구형이 아닌 입자들이 우선적으로 형성된다.

(2) Cu_2S 와 CuS 나노입자 생성에 있어서 반응 기작은 다음과 같다[15,62].



Cu_2S 나노입자들은 Triton X-100/싸이클로헥산/2-methyl propane-1-ol의 W/O 마이크로에멀전에서 계면활성제에 대한 물의 몰비=2일 때 형성되며 UV/VIS 분광기에 의한 흡광도를 측정하여 475 nm에서 피크를 보이는 것으로 확인된다. 마이크로에멀전에서 생성된 나노입자들은 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 파장수범위로 FTIR (Fourier transform infrared)로 확인되는데, Cu_2S 는 617과 2918 cm^{-1} 에서 피크가 나타난다.

CuS 나노입자들은 음이온성 SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate), 양이온성 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)와 비이온성 NP-30(nonylphenyl ether) 마이크로에멀전의 수용액에서 형성된다. UV 측정 결과 920 nm에서 IR 근처 범위에서 넓은 띠를 따라 푸른색 변이(blue shift)가 확인된다. 수용액 줄에서 생성된 나노입자들의 원소 분석은 EDAX (energy dispersive X-ray microanalysis)에 의해 행해져서 구리와 황이 각각 52.2 %와 48.8 %가 존재함을 알 수 있었다. 또한 TEM에 의한 입자의 평균 크기는 25 nm 이었다.

위에서 thiourea [$(NH_2)_2CS$]는 Cu_2S 의 생성에 있어서 입자를 가둘 수 있으므로 입자의 크기를 조절할 수 있다. 또한, 처음에 사용된 thiourea의 농도가 Cu_2S 의 응집(agglomeration) 속도에 영향을 주어 2차 속도 상수(K)의 값은 직선적으로 감소하는데[63] 이는 입자의 안정화에 기여하는 역할을 한다. 다음으로 수용액에서 CuS 의 생성에 있어서 thiourea는 음이온성(NP-30)의 경우에 입자 안정화에 기여하지만, 양이온성(CTAB)이 사용되었을 때는 같은 정도의 안정성을 주지 못하며 음이온성(SDBS) 수용액에서는 입자를 침전시키는 역할을 한다.

나노입자 생성의 모델은 Fig. 3에 보이고 있는데 두 가지 다른 형태의 황화구리(copper sulfide) 나노입자의 생성 즉, 용액에 분산된 작은 입자 형태와 혼합 후에 곧 검은색 침전이 형성되는 것은 copper ammonia complex와 thiourea 사이의 반응이 서로 다른 환경에서 일어나는 것에 기인한다.

두 반응물이 물에 잘 녹으므로 마이크로에멀전의 수상 중심부에서 반응물들이 친수성 POE

표면 근처에 흡착하고 수상 중심부와 동적 평형이 된다. 음 전하를 띤 copper ammonia acetate complex의 acetate 부분이 미셀의 내부 벽에 흡착되기 쉽지만, 운동성이 있는(labile) Cu^{2+} 이온은 여전히 움직임이 자유롭다. 그래서 POE 사슬에 thiourea의 NH_2 그룹이 POE의 에테르와 수소결합을 통하여 흡착이 자유로운 극성울면 $>C=S$ 를 만들어 준다.

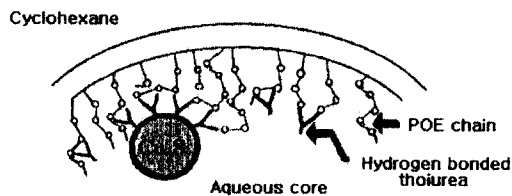


Fig. 3. Schematic representation of the adsorption of Cu_2S nanoparticles on the inner wall of Triton X-100 reverse micelles[62].

마이크로에멀전을 서로 혼합하면 미셀 간의 충돌로 입자들의 교환이 용이하게 되어 검은 침전물의 형태로 응집과 엉김(flocculation)이 일어나게 된다. 동시에 표면 주위에서 핵이 생성되어 묽은 $>C=S$ 그룹에 의해 thiourea로 가두어진다. 형성된 핵은 흡착된 thiourea로 가두어지므로 입자의 성장이 멈춘다. 이와 같이 입자의 자유도가 3에서 2로 줄어들어 응집되는 확률을 줄여서 안정화를 촉진하게 되는 것이다.

또한 농도가 일정한 계면활성제 유기 용액에 물 연못을 크게 하면 액적을 크게 하여 미셀 표면에서 떨어진 곳에서 균일한 반응이 일어나는 것을 용이하게 하고, 흡착에 이용될 수 있는 미셀의 표면적을 줄여서 흡착된 입자들의 수를 감소시킨다.

(3) 반도체와 방사능 모니터에 이용되는 10 nm 이하의 PbS 나노입자가 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH$ /물 층상 액정에서 생성되었다[64]. 이미 Lianos와 Thomas는 AOT 역상 미셀과 CTAB, SDS W/O 마이크로에멀전에서 PbS 미세 입자 생성에 대해 보고하였다[65-67]. 층상 액정의 상 경계는 편극 현미경(polarizing microscope)와 소각 X-선 회절(small angle

X-ray diffraction)을 측정하여 결정하며, 그 구조를 Figure 4에 보이고 있다.

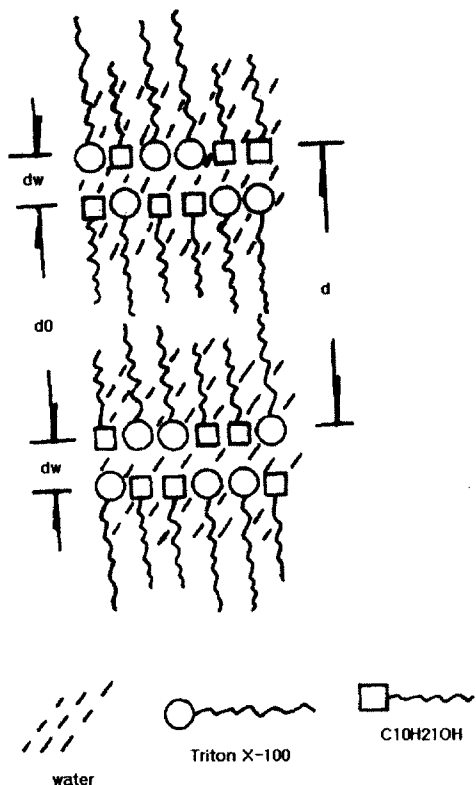


Fig. 4. Illustration of the structure of the lamellar liquid crystal[64].

Fig. 4에서 층 간의 거리 d 는 소각 X-선 회절법으로 측정하며 용매는 층상 액정의 이중층 (bilayer)에 침투하고 계면활성제의 극성 그룹 사이의 용매 층을 형성하는 상태로 분포한다. 용매 층의 두께 (d_w)는 $d_w = d - d_0$ 에서 계산되며 d_0 는 이중층의 두께에 해당한다. 또한 용매가 층상 액정으로 얼마나 침투하는지, 즉 침투율(p)이 얼마인지 알 수 있는데, $C_{10}H_{21}OH/Triton X-100=17/83$ 일 때, $d_0 = 3.6 \text{ nm}$, $p=52.7 \%$ 이고, $23/77$ 일 때에는 $d_0 = 3.55 \text{ nm}$, $p=54.7 \%$ 이다. 이 계에서 $p \approx 52 \sim 55 \%$ 와 $d_w < 3 \text{ nm}$ 로 나타난다. PbS 나노입자는 X-선 회절로 확인된다. 생성 반응

기작으로는 시료 A에는 Triton X-100/ $C_{10}H_{21}OH$ /물 층상 액정을 0.2 mol/L $Pb(NO_3)_2$ 수용액에서 제조하며, 시료 B에는 층상 액정을 0.2 mol/L Na_2S 수용액에서 제조하여 두 시료를 혼합하면 PbS 입자들이 침전된다. 고속 원심분리를 거친 후 증류수와 알콜로 씻어내면 최종적인 PbS 나노입자를 얻을 수 있다.

(4) 비이온성 W/O 마이크로에멀전에서 $BaSO_4$ 나노입자가 생성되는 보고도 있었다 [68]. $BaSO_4$ (barite)는 비중이 높고 X-선에 투과가 좋으며, 비활성이고 흰색이므로 여러 분야에서 응용 범위가 넓어 페인트와 플라스틱에서 증량제나 충전제와 약품제조에 널리 사용되고 있다. 최근에 고분자와 함께 X-선 감쇠 특성을 가진 전기적 단열체인 barite/epoxy 화합물로 응용되기도 한다[69]. 이 입자들의 전자현미경 사진은 Fig. 5와 같다.

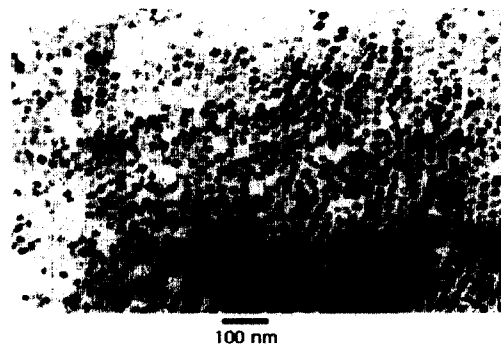


Fig. 5. TEM micrographs of $BaSO_4$ nanoparticles prepared in Triton X-100/n-hexanol/cyclohexane/water microemulsions[68].

마이크로에멀전 액적의 장(cage)과 같은 성질로 인해 액적의 크기는 생성되는 입자의 크기를 조절해 준다. 물과 계면활성제 물비가 증가될수록 입자 크기와 분산도는 일반적으로 증가한다. 또한, 입자 모양도 물의 함량이 증가할수록 구형에서 입방형으로 전환된다.

이의 반응 기작은 Triton X-100/n-헥산올/싸이클로헥산/물 계에서 Triton X-100과 n-hexanol을 4 : 1의 무게비로 혼합하고 싸이클

로핵산에 약 10 % 부피비로 첨가하여 W/O 마이크로에멀전을 제조한다. 0.1 M의 $(NH_4)_2SO_4$ 와 $Ba(OAc)_2$ 수용액을 만들어 그 부피비는 1.6~2.8 %로 달리한다. 이 때 마이크로에멀전 액적의 크기(D_h)는 Stokes-Einstein 식 ($D = kT/6\pi\eta R_h$, D : diffusion coefficient by photocorrelation measurements of DLS, η : 용매의 점도, R_h : 액적 반경)으로부터 계산된다. AOT W/O 마이크로에멀전이 구형 액적을 형성했을 때 액적 반경(R_h)은 물 함량(w_0)에 따라 직선적 관계, $R_h = 0.175w_0 + 1.5$ 가 성립한다는 보고[70]가 있었다. 하지만, 비이온성 W/O 마이크로에멀전의 환경은 더 복잡해서 물 함량이 적을 때는 계면활성제 분자들에 의해 둘러싸인 물 액적이 구형 이외의 구조가 유리하므로 마이크로에멀전 액적 크기의 변화는 복잡해진다. 물 함량이 충분히 크면, 액적은 구형으로 존재하고 액적의 크기는 물 함량에 따라 점점 증가되는 경향을 보인다. AOT 마이크로에멀전은 물 함량이 비교적 높으므로($w_0 \geq 5.7$) 구형이나 타원형 액적을 형성하기에 유리하다.

$(NH_4)_2SO_4$ 와 같은 염은 구조상 비이온성 계면활성제가 더 소수성을 띠게 하므로 계면활성제 극성 머리 그룹을 줄여서 자발적인 곡률 반경이 작아지므로 마이크로에멀전 액적의 크기를 줄일 수 있다. 그러므로 물의 함량을 고정시킨 경우에 염의 농도 (0, 0.05, 0.1, 0.2 M)에 따른 D_h 의 값은 각각 25.3, 22.6, 18.4, 14.1 nm로 줄어들었다.

입자의 특성에 미치는 물 연못 (w_0)은 입자 크기, 크기 분포와 입자 모양에 영향을 주는데, 물 연못이 커질수록 입자 크기의 일반적 경향은 마이크로에멀전 액적의 크기 변화와 일치하여 증가되고 있다. 같은 경향은 이온성 W/O 마이크로에멀전으로부터 CdS의 생성에서도 관찰되었다[5,71]. 입자 크기 분포는 물 함량이 비교적 클 때 (2.4 vol. %), 다분산도(polydispersity)가 증가되었다. 이는 또한 W/O 마이크로에멀전에서 AgBr 입자들의 생성에서도 유사하게 관찰되었다[72]. 생성된 입자의 모양은 입자들이 생성되는 장소인 마이크로에멀전의 중심부인 물 연못이 구형이므로 구형의 나노입자가 생성된다는

이전의 연구와는 다르게 적당한 조건하에서 입방형을 이루는 나노입자가 형성됨을 관찰하였다. 이는 $BaSO_4$ 의 내재적인 특이성이 한 이유이고 계면활성제로 둘러싸인 물 액적이 결정의 성장을 조절할 수 있는 묶인 미세환경(constrained microenvironment)을 만들어서 입방형의 입자를 만드는데 중요한 역할을 한 것이라고 볼 수 있다. 입자 구조에 영향을 주는 인자들이 매우 복잡하여 입방형 $BaSO_4$ 입자의 형성 기작은 아직 불분명하다[73]. 비이온성 계면활성제 W/O 마이크로에멀전에 용해된 물은 묶인(bound) 것과 자유로운 것이 있는데[74], 물 연못이 충분할 때 마이크로에멀전의 수화는 천천히 증가하여 물이 극성 사슬에 있는 EO 그룹을 묶고 더 많은 물이 첨가되면 자유 물 영역이 점점 형성된다. 마이크로에멀전에 자유로운 물의 존재가 생성된 입자의 구조적인 tailoring을 제공하여 입방형의 $BaSO_4$ 입자들이 생성된다는 가정을 할 수 있다. Triton X-100 W/O 마이크로에멀전으로 생성된 모든 시료는 2개월 동안 어떠한 회합이 일어나지 않고 안정하게 유지되었다. 크기는 2주 후에 약간 커졌지만 응집되지 않은 상태로 남아 있고 모양도 변하지 않음을 TEM을 통해 관찰할 수 있었다.

계면활성제 함량과 반응물 수용액 농도의 영향에 대해서도 고찰되었는데, 계면활성제 혼합 함량이 증가되었을 때, 입자 모양은 입방형으로 유지되고 있지만 입자 크기와 다분산도는 줄어든다. 이는 혼합 함량이 증가하면 w_0 는 감소되어 마이크로에멀전 액적의 크기가 작아져서 더 안정하게 하여 입자 크기의 단분산도를 좋게 한다. 또한 반응물의 농도가 커지면 입자는 더 작아지는데, 이와 같은 경향은 비이온성 마이크로에멀전 계의 황화 물리브렌 입자들의 생성에서도 관찰되었다[75]. 이에 대한 설명은 반응물의 농도가 아주 낮은 경우에 역상 미셀의 회합수는 농도에 거의 영향을 받지 않으므로 농도가 2배로 되고 물 함량이 고정되면 마이크로에멀전에서 반응물이 차지하는 수는 증가되어 입자를 생성하는 핵들이 많아지고 입자의 크기는 더 작게 된다는 것이다. 그러나, 반응물의 농도가 꽤 높은 경우(1.2×10^{-3} M)에 마이크로에멀전 액적의 크기는 상당히 작아져서 염의 존재로 인해 역상 미셀의 회합수도 변하게 된다. 위의 계에서 물 함량을 2.4 vol.%로 고정하고 수용액

$(NH_4)_2SO_4$ 의 농도를 0.1 M에서 두 배 증가하면 마이크로에멀전의 액적 크기는 18.4 nm에서 14.2 nm로 작아지는데, 이는 역상 미셀의 부피가 거의 반으로 줄어들기 때문에 반응물이 차지하는 양은 전혀 증가되지 않는다 것을 말해준다.

$BaSO_4$ 의 평균 크기는 마이크로에멀전 액적의 크기에 비할 만하여 마이크로에멀전 액적의 크기는 입자의 크기를 조절하는 인자가 되며, 입자들은 액적 간의 상호작용으로 인해 마이크로에멀전의 크기에 비견할 만한 크기로 성장되고, 계면활성제 분자들은 액적 사이에 있는 입자들의 상호교환(interchange)을 방해하여 더 이상 성장되지 않도록 안정화에 기여한다.

그밖에 CdSe[76,77], ZnS[78,79], 백금 그룹 금속[80], 금[81], 은[82], 구리[83], 철, 니켈과 철-니켈 합금[84], 황화카드뮴(CdS)[85-91], 황화구리(CuS), 황화납(PbS), 황화인듐(InS)[86,92,93], 황화몰리브덴(MoS)[94], magnetite[95,96], titania[97], 실리카/황화카드뮴 나노합성물[98], 할로젠 은[99,100], alkaline earth carbonates[101], barium ferrite 용 carbonate 전구체[102] 그리고 초전도체용 oxalate 전구체[84,103] 등에 대한 예들도 있다.

5.2 층막구형체 (Vesicle)에 의한 방법

역상 미셀 혹은 마이크로에멀전 이외에도 수용액에서 Figure 6과 같은 구조를 가진 층막구형체도 나노입자를 제조하는데 이용될 수 있다. 층막구형체 자체가 나노 크기(50-500 nm)에 해당하고 그 중심부는 이보다 더 작은 크기를 나타낸다. 지금까지 이에 대한 연구는 산화물(oxide) 계에 집중되었다[104-107]. 막을 통하여 음이온이 잘 침투하기 때문에 금속을 생성하는 것보다 산화물 제조가 더 쉬웠다. 근래에 계란 노른자 위에서 얻은 phosphatidylcholine (PC)이 형성한 층막구형체 내부에서 chloroauric 산($HAuCl_4$)의 침전에 의해 수율이 낮은 금 금속 입자가 형성되었음이 보고되었다[107].

Fig. 6과 같은 층막구형체가 형성되고 구조가 유지되면 양이온과 음이온이 모두 막을 통과한다. 인지질(phospholipid) 혼합물로부터 형성된 층막구형체가 나노입자 금속을 생성한 많은 예들이 있다[108-111]. 특히, 음전하를 띤 인지질

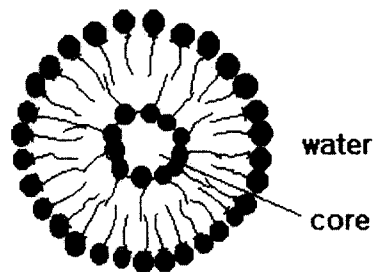


Fig. 6. Structure of vesicle for nanoparticle preparation

1,2-bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphohydroxyethanol과 양쪽이온성 인지질 1,2-bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine의 혼합물을 tetraamminepalladium (II) chloride ($Pd(NH_3)_4Cl_2$) 존재하에 중합하여 금 입자를 생성하였다. 여기에서 양전하를 띤 납 이온들이 phosphohydroxyethanol 지질의 음전하를 띤 머리 그룹에 화학적으로 접촉하여 전자가 없는 자동 촉매 반응의 촉매 작용을 한다. 분자 납 전구체는 층막구형체의 내외부 두 막 표면에 결합되어 외부 표면에 결합된 납은 tetrasosium 염을 사용하여 제거하고 내부에 있는 납은 그대로 남겨둔다. 다음에 $HAuCl_4$ 와 sodium hypophosphite (NaH_2PO_4)를 포함한 전자가 없는 bath가 중합된 층막구형체의 혼합수용액에 첨가된다. 이때, 금 이온과 환원제가 막을 통해 확산이 일어나 중합된 층막구형체 내에서 금 나노입자들이 생성된다. 이 밖에 층막구형체에 의해 나노입자를 제조한 경우들을 살펴보자.

(1) 인지질(phospholipid)을 매체로 한 금 나노입자들의 생성[47]은 먼저 1,2-bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphohydroxyethanol과 1,2-bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine의 1:9의 혼합물을 클로로포름에 녹인 후 용매를 질소로 증발시켜 얇은 층의 인지질 혼합물을 만든다. 여기에 물과 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 수용액을 첨가하여 70°C에서 2시간 수화시킨다. 수화된 지질 혼합물은 70°C에서 1시간 초음파를 조사하면 투명해진다. 분산액을 상온으로 식혀서 25 mL의 물로 희석하여 투석하면 지질 농도는 20 mg/mL가

된다. 용액 A는 100 mM $AuCl_3$ 수용액을 용액 B는 100 mM NaH_2PO_4 를 만들어 서로 같은 양을 혼합한다. 물로 투석한 후 동결건조하면 금 입자가 얻어지며, 그 양은 TGA (thermogravimetric analysis)로 결정되고 분말의 특성은 XRD, TEM, 고해상 TEM (HRTEM)으로 확인할 수 있다(Table 1).

이중 25°C에서 제조된 나노입자들의 전자현미경 사진은 Fig. 7에 보이고 있다.

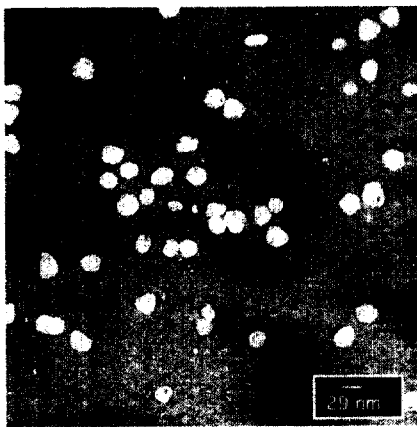


Fig. 7. A TEM bright image of Au nanoparticle prepared by phospholipid[47].

(2) 양이온 decyltrimethylammonium bromide와 음이온 sodium 10-undecenoate system의 혼합 계면활성제 수용액에서 초음파를 조사하여

형성된 층막구형체로부터 황화카드뮴(CdS) 나노입자의 형성도 보고되었다[46]. 층막구형체의 안쪽과 바깥쪽 모두에서 입자들을 형성하지만, 내부에서 형성된 입자들이 더 작은 입자들임을 알 수 있었다. 두 계면활성제의 물비를 6:4에서 3:7까지 변화시켜서 분산 수용액의 조건에 따라 2.7에서 5.0 nm이상의 크기를 가진 황화카드뮴을 얻었다. pH 9.4와 10 사이에서 2.7 nm의 가장 작고 안정성이 좋은 입자가 얻어졌고, 전구체로 사용한 $CdCl_2$ (Cd^{+2})와 $CdCl_2 + Na_2EDTA$ 1:1 혼합물($CdEDTA^{2-}$) 중에서 전자가 더 작고 안정한 입자를 형성하였다. 또한 H_2S 의 양을 과량 주입하면 입자 크기가 증가되었다.

(3) 양이온성 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)와 음이온성 dodecylbenzenesulfonic acid(HDBS)의 비대칭 혼합 계면활성제 수용액에서 자발적으로 형성된 단층막구형체(unilamellar vesicle)에서 자성의 나노입자를 제조한 연구도 있었다[112]. 이 경우에는 젤 침투 크로마토그래피 칼럼을 사용하여 층막구형체 외부에서 형성되는 입자제조에 필요한 이온들을 다른 이온으로 칼럼을 통해 반응하게 하여 층막구형체의 내부에서만 나노크기의 입자를 형성하게 하였다. 계면활성제 혼합비와 분산용액의 조건, 전구체의 농도를 변화시켜 크기 및 분산에 대한 영향을 고찰하였다.

실제로 본 연구실에서 양이온 계면활성제 OTAC와 음이온 계면활성제 ADS 비대칭 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체로서 그 물비가 3:7이고 전체 농도가 10 mM인

Table 1. Properties of Au Nanoparticles in the 1,2-Bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphohydroxyethanol and 1,2-Bis(tricoso-10,12-diynoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine Mixture (1:9, v/v)[47]

온도(°C)	색깔	평균결정 크기(nm)	물에 분산
10	진한 갈색	16	분산되지 않고 단상의 응집된 고체
25	진한 노란색	20	분산, 응집체가 관찰되지 않음, 입자크기 분포가 넓다. 다양하게 쌍을 이룬 입자들 (Multiply twinned particles (MTPs))
40	진한 붉은 자주색	13	십면체 MTP가 투영된 5면체와 14면체가 다시 투영된 3각 모양

시료의 전자현미경 사진 Fig. 8을 얻었다[113].

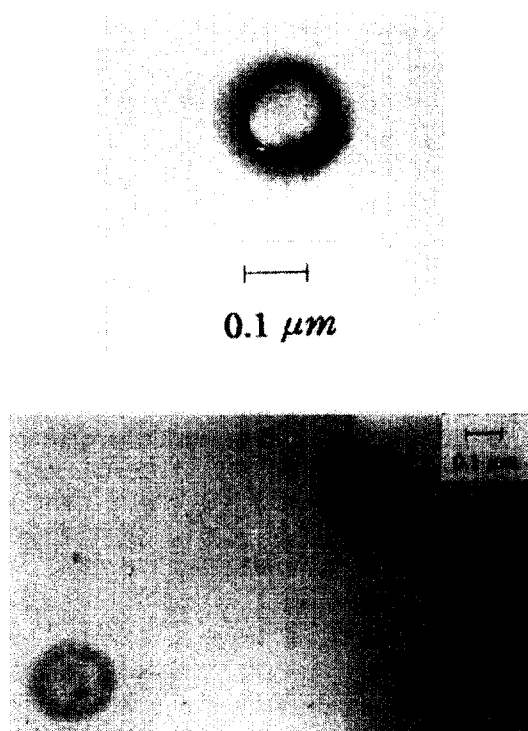


Fig. 8. TEM images of vesicles of OTAC/ADS=0.7 at total concentration 10 mM ($\times 75,000$)

이로부터 $CaSO_4$ 및 자성 나노입자인 $Fe(OH)_2$ 를 제조하는 연구를 수행 중에 있다.

5.3. 나노 막대 제조 방법

계면활성제/유기용매/물 계에서 형성되는 역상 미셀은 물과 계면활성제의 상호작용이 계면활성제 상호간과 물 상호간의 작용보다 유리할 때, Fig. 9와 같은 막대 모양을 형성할 수 있다 [114-118]. 한 예로 물과 수소 결합을 강하게 하는 레시친은 중심부에 물이 포함된 막대 모양의 역상 미셀을 형성한다는 연구가 있었다. 막대 길이는 미셀을 두 부분으로 나누는데 필요한 에너지에 의해 조절되는데 형성된 역상 미셀의 물 가용화능은 발열 과정으로 물이 레시친의 양쪽이온성의 머리그룹과 상호작용하게 되므로 분

자간의 수소결합을 강하게 하기 때문이다[119].

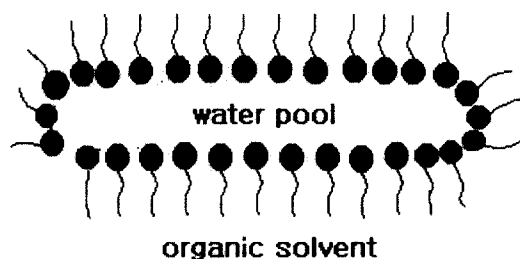


Fig. 9. Rod-like reverse micelle

그 밖에 물을 함유한 역상 미셀의 실험 조건을 변화시키면 그 중심부에 디스크, 막대, 층상형과 역상 층막구형체와 같은 모양을 가진 회합체를 형성할 수 있으므로 원하는 모양의 나노입자의 제조도 가능해졌다[11-14]. 그 예로 계면활성제 nickel 또는 copper bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate와 sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate는 물 연못이 낮은 값을 가질 때에는 막대 모양의 역상 미셀을 형성하였고, 물 연못의 크기를 증가시키면 점차 구형으로 전환되어 간다고 하였다[120-122]. 또 양이온성인 didodecyldimethylammonium bromide는 물 연못이 $2 < w_0 < 8$ 범위일 때는 실린더형의 역상 미셀을 형성하지만 $w_0 = 10$ 에서 구조 변화가 갑자기 일어나고 $w_0 > 10$ 에서는 구형으로 변화되는 것이 관찰되었다[123].

6. 결론

유기상에서 형성되는 역상 미셀 혹은 마이크로에멀전과 수용액 상에서 형성되는 층막구형체와 같은 계면활성제 회합체는 그 내부가 나노크기에 해당하므로 원하는 나노입자를 제조하는 반응기 역할을 할 수 있다. 가장 중요한 분야는 회합체의 내부 크기를 조절하여 원하는 크기와 분포를 가진 나노입자를 제조하는 것으로 크기와 분포에 영향을 주는 인자들이 고찰되었다. 역상 미셀 혹은 마이크로에멀전에서는 물이 관여하여 중심부에 물 연못을 형성하며 계면활성제에 대한 물의 물비를 조절하여 이의 크기를 조절할 수 있다. 또한 용액의 온도와 전해질의

첨가가 물의 가용화도에 영향을 주므로 물 연못의 크기를 변화시킨다. 이온성 계면활성제의 경우에는 반대이온에 따라 물의 가용화도가 영향을 받으므로 물 연못의 크기는 계면활성제의 종류에 따라 조절될 수 있다. 이러한 반대이온들은 계면활성제에 대한 물의 몰비와 함께 중심부의 구조에도 영향을 주어 구형 이외에 디스크, 막대, 층상형의 모양을 갖는 회합체를 형성하는데 기여한다. 역상 미셀 혹은 마이크로에멀전에서 형성되는 물 연못의 크기는 나노입자의 크기에 해당하므로 이의 크기를 조절하는 것이 핵심 기술이라고 할 수 있다.

수용액 상에서 형성되는 층막구형체에 의한 입자 제조는 층막구형체의 내부와 외부 벌크 용액 두 곳에서 모두 반응에 의해 입자들이 제조될 수 있으므로 실제로 적용되기 위해서는 입자들이 외부에서는 제조되지 못하도록 하는 기술이 필요하다. 젤 침투 크로마토그래피 칼럼 방법에 의해 칼럼을 통과시킬 때 외부에 있는 반응에 참여하는 이온들을 다른 이온으로 대체하면 층막구형체 내부에서만 나노 크기의 입자를 제조할 수 있다. 외부에서 에너지를 주어 형성되는 인지질에 의한 리포솜이나 음이온성 계면활성제에 의한 니오솜은 불안정하여 안정화가 문제가 된다. 하지만 음이온/양이온 계면활성제 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체는 두 달에서 그 이상 안정하고 계면활성제의 상대 양과 알킬 사슬 길이 및 대칭성을 변화시켜서 원하는 모양의 내부 크기를 만들 수 있는 이점이 있으므로 보다 널리 사용될 수 있다. 이는 역상 미셀이나 마이크로에멀전에 의한 방법보다 더 어렵고 복잡한 과정이지만 물과 계면활성제만의 성분이므로 상거동이 간단하고 사용하기가 편리하므로 이를 이용한 나노입자 제조가 큰 관심거리가 될 것이라고 확신한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비(과제번호: R01-2001-00308)와 한국학술진흥재단의 신진연구인력장려금(과제번호: EN0037)의 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. T. Itakura, K. Torigoe, and K. Esumi, *Langmuir*, **11**, 4129 (1995).
2. C. Oldfield, *Genetic. Eng. Rev.*, **12**, 255 (1994).
3. B. K. Paul and S. P. Moulik, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **18**, 301 (1997).
4. M. P. Pileni, "Structure and Reactivity in Reverse Micelles", Elsevier, Amsterdam (1989).
5. M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**(27), 6961 (1993).
6. R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, and J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, 125 (1986).
7. S. I. Chou and D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 311 (1981).
8. C. Jolival, M. Minier, and H. Renon, "Downstream Processing and Bioseparation (J. F. P. Hamel, ed.)", ACS Symposium Series, vol. 419, Am. Chem. Soc., Washington, DC (1990).
9. M. P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
10. P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. Reddy, and L. Salvati, *Nature*, **374**, 44 (1995).
11. A. Arcolegio, M. Goffredi, and V. Turco Liveri, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 216 (1998).
12. J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, and R. H. Heenan, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1459 (1993).
13. J. C. Ravey, M. Bruzier, and C. Picot, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 5 (1984).
14. U. Olsson, K. Nakamura, H. Kunieda, and R. Strey, *Langmuir*, **12**, 3045 (1996).
15. S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, and S. K. Haram, *Colloid Surface A*, **133**, 69 (1998).
16. J. Eastoe, B. H. Robinson, D. C. Steytler, and D. Thorn-Leeson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **36**, 1 (1991).
17. J. Sjoblom, R. Lindberg, and S. E. Friberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **95**, 125 (1996).

18. K. Shinoda and B. Lindman, *Langmuir*, **3**, 135 (1987).
19. K. Kon-no, *Surf. Colloid Sci.*, **15**, 125 (1993).
20. E. C. O'Sullivan, A. J. I. Ward, and T. Budd, *Langmuir*, **10**, 2985 (1994).
21. K. Kusakabe, T. Yamaki, H. Maeda, and S. Morooka, *ACS Prepr.*, **38**(1), 352 (1993).
22. S. E. Friberg and C. C. Yang, "Innovations in Materials Processing Using Aqueous, Colloid and Surface Chemistry (F. M. Doyle, S. Raghavan, P. Somasundaran and G. W. Warren ed.)", p. 181-191, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA (1988).
23. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, "The Colloid Chemistry of Silica (H. E. Bergna ed.)", *Adv. Chem. Ser.*, vol. 234, p. 113-128, American Chemical Society, Washington, DC (1994).
24. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *Colloids Surf.*, **69**, 105 (1992).
25. S. E. Friberg, C. C. Yang, and J. Sjoblom, *Langmuir*, **8**, 372 (1992).
26. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 210 (1999).
27. J. G. Darab, D. M. Pfund, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. Capel, and Y. Ma, *Langmuir*, **10**, 135 (1994).
28. V. Chhabra, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, and A. N. Maitra, *Mater. Lett.*, **26**, 21 (1996).
29. M. Zulauf and H. F. Eicke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 480 (1979).
30. M. P. Pileni, T. Zemb, and C. Petit, *Chem. Phys. Lett.*, **118**, 414 (1985).
31. P. Brochette, C. Petit, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3505 (1988).
32. M. P. Pileni, P. Brochette, T. Zemb, and T. Milhaud, "Surfactants in Solution (K. L. Mittal, ed.)", P. Bothorel (1986).
33. K. Kandori, K. Kon-no, and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 78 (1988).
34. H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 577 (1979).
35. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 47 (1972).
36. K. Kon-no, M. Ohno, and A. Kitahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 598 (1970).
37. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 469 (1971).
38. K. Kon-no, T. Matsuyama, and A. Kitahara, *Yukagaku*, **23**, 571 (1974).
39. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 124 (1970).
40. A. Kitahara and K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).
41. V. Arcolego, M. Gofredi, and V. Turco Liveri, *J. Solution Chem.*, **24**, 1135 (1995).
42. P. Arunothayanun, J. A. Turton, I. F. Uchegbu, and A. T. Florence, *J. Pharmaceutical Sciences*, **88**(1), 34 (1999).
43. H.-U. Kim, Ph. D Thesis of Chung-Ang University, in preparation (2002).
44. E. W. Kaler, A. K. Murthy, B. E. Rodriguez, and A. N. Zasadzinski, *Science*, **245**, 1371 (1989).
45. Y. Talmon, D. F. Evans, and B. W. Ninham, *Science*, **221**, 1047 (1983).
46. W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, and G. X. Zhao, *Materials Chemistry and Physics*, **49**, 87 (1997).
47. G. M. Chow, M. A. Markowitz, R. Rayne, D. N. Dunn, and A. Singh, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 135 (1996).
48. P. K. Dutta and D. Robbins, *ACS Preprints, Div. Petroleum Chem.*, **34**(3), 461 (1989).
49. P. K. Dutta and D. Robbins, *Langmuir*, **7**, 1048 (1991).
50. S. E. Friberg, S. M. Jones, and C. C. Yang, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **13**, 45 (1992).
51. S. E. Friberg, S. M. Jones, A. Motyka, and G. Broze, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1753 (1994).
52. E. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, "Refractory Metals: Extraction, Processing and Applications (K. Liddell, D. R. Sadoway and R. G. Bautista ed.)", p. 259-269, TMS, Warrendale, PA (1991).

53. V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, and P. Ayyub, *J. Mater. Res.*, **10**, 2689 (1995).
54. P. Espiard, J. E. Mark, and A. Guyot, *Polym. Bull.*, **24**, 173 (1990).
55. P. Espiard, A. Guyot, and J. E. Mark, *J. Inorg. Organometal Polym.*, **5**, 391 (1995).
56. H. J. Watzke and C. Dieschbourg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **50**, 1 (1994).
57. S. M. Jones, A. Amran, and S. E. Friberg, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **15**, 513 (1994).
58. S. E. Friberg, S. M. Jones, and J. Sjoblom, *J. Mat. Synth. Process*, **2**, 29 (1994).
59. C. Guizard, J. C. Achddou, A. Larbot, L. Cot, G. Le Flem, C. Parent, and C. Lurin, *SPIE Proc.*, **1328**, 208 (1990).
60. L. Liz, M. A. Lopez-Quintela, J. Mira, and J. Rivas, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3797 (1994).
61. C.-L. Chiang, *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 60 (2000).
62. S. K. Haram, A. R. Mahadeshwar, and S. G. Dixit, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5868 (1996).
63. R. N. Bhattacharya and P. Pramanik, *Bull. Mater. Sci.*, **3**, 403 (1981).
64. R. Guo and T. Q. Liu, *Colloid Surface A*, **123-124**, 587 (1997).
65. P. Lianos and J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **125**(3), 299 (1986).
66. P. Lianos and J. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**(2), 505 (1987).
67. P. Lianos and J. K. Thomas, *Mater. Sci. Forum*, **25-26**, 369 (1988).
68. L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, *Colloid Surface A*, **108**, 117 (1996).
69. J. Unsworth, B. A. Lunn, and P. C. Innis, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 132 (1993).
70. J. Eastoe, B. H. Robinson, D. C. Steytler, and D. Thorn-Leeson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **36**, 1 (1991).
71. S. Modes and P. Lianos, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5854 (1989).
72. C. H. Chew, L. M. Gan, and D. O. Shah, *J. Disp. Sci. Technol.*, **11**, 593 (1990).
73. E. Matijevic, *Chem. Mater.*, **5**, 412 (1993).
74. K. Osseo-Asare and F. J. Arriagads, *Colloid Surface A*, **50**, 321 (1990).
75. E. Boakye, L. R. Radovic, and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 120 (1994).
76. W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johuson, and A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8455 (1994).
77. M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibso, T. D. Harris, R. A. Kortan, J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988).
78. R. Vogel, P. Hoyer, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3183 (1994).
79. A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steingerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990).
80. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, and G. Maire, *Colloids Surfaces*, **5**, 209 (1982).
81. K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983).
82. P. Barnickel, A. Wokaun, W. Sager, and H. F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1992).
83. I. Lisiecki and M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3887 (1993).
84. M. A. Lopez-Quintela and J. Ravis, *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446 (1993).
85. C. R. Bowers, T. Pietrass, E. Barash, A. Pines, P. K. Grubbs, and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9400 (1994).
86. P. Lianos and J. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**(2), 505 (1987).
87. S. Modes and P. Lianos, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5854 (1989).
88. C. Petit and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2282 (1988).
89. M. P. Pileni, L. Motte, and C. Petit, *Chem. Mater.*, **4**, 338 (1992).
90. T. F. Towey, A. Khan-Lodhi, and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3757 (1990).
91. B. H. Robinson, T. F. Towey, S. Zourab, A. J. W. G. Visser, and A. V. Hoek,

- Colloid Surface A*, **61**, 175 (1991).
92. T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten and G. Mclendon, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6074 (1986).
 93. A. J. I. Ward, E. C. O'Sullivan, J.-C. Rang, J. Nedeljkovic, and R. C. Patel, *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 316 (1993).
 94. E. Boakye, L. R. Radovic, and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 120 (1994).
 95. M. Gobe, K. Kon-no, K. Kandori, and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 293 (1983).
 96. L. Liz, M. A. Lopez-Quintela, J. Mira, and J. Riva, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3797 (1994).
 97. E. Joselevich and I. Willner, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7628 (1994).
 98. S. Chang, L. Liu, and A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994).
 99. M. Dvolaitzky, R. Ober, C. Taupin, R. Anthore, X. Auvray, C. Petipas, and C. Williams, *J. Disp. Sci. Technol.*, **4**, 29 (1983).
 100. C. H. Chew, L. M. Gan and D. O. Shah, *J. Disp. Sci. Technol.*, **11**, 593 (1990).
 101. K. Kandori, N. Shizuka, K. Kon-no, and A. Kitahara, *J. Disp. Sci. Technol.*, **8**, 477 (1987).
 102. V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani and D. O. Shah, *Colloids Surfaces A*, **80**, 69 (1993).
 103. P. Ayyub, A. N. Maitra, and D. O. Shah, *Physica C*, **168**, 571 (1990).
 104. S. Mann and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 311 (1983).
 105. S. Mann, J. P. Hannington, and R. J. P. Williams, *Nature*, **324**, 565 (1986).
 106. S. Bhandarkar and A. Bose, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 531 (1990).
 107. S. Bhandarkar, I. Yaacob, and A. Bose, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 637 (1990).
 108. G. M. Chow, M. A. Markowitz, and A. Singh, *JOM*, **45**, 62 (1993).
 109. M. A. Markowitz, G. M. Chow, and A. Singh, *Langmuir*, **10**, 4095 (1994).
 110. A. Singh, M. A. Markowitz, and G. M. Chow, *Nanostructured Mater.*, **5**, 41 (1995).
 111. M. A. Markowitz, G. M. Chow, S. Baral, and A. Singh, "Metallized Plastics IV (K. L. Mittal, ed.)", Plenum Press, New York (1996).
 112. I. I. Yaacob, A. C. Nunes, and A. Bose, *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 73 (1995).
 113. K.-H. Kang, Master Thesis of Chung-Ang University (1999).
 114. G. Cavallaro, G. La Manna, V. Turco Liveri, F. Aliotta, and M. E. Fontanella, *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 281 (1995).
 115. P. L. Luisi, R. Scartazzini, G. Hearing, and P. Schurtenberger, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 356, (1990).
 116. P. Schurtenberger, L. J. Magid, S. M. King, and P. Lindner, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4173 (1991).
 117. P. Schurtenberger and C. Cavaco, *Langmuir*, **10**, 100 (1994).
 118. P. Schurtenberger and C. Cavaco, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5481 (1994).
 119. V. Arcolegio, M. Goffredi, G. La Manna, V. Turco Liveri, F. Aliotta, and M. E. Fontanella, *J. Thermal Anal.*, **50**, 823 (1997).
 120. Q. Li, S. Weng, J. Wu, and N. Zhou, *J. Phys. Chem.*, **102**, 3168 (1998).
 121. F. Mantegazza, V. De Giorgio, M. E. Giardini, A. L. Price, D. C. Steytler, and B. H. Robinson, *Langmuir*, **14**, 1 (1998).
 122. I. Lisieck, P. Andre, A. Filankembo, C. Petit, J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, B. W. Ninham, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9168 (1999).
 123. J. Eastoe and R. K. Heenan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **90**, 487 (1994).