

## AOT W/O 마이크로에멀전을 이용한 할로겐화는 나노입자 제조에서 연속상 오일의 영향

정길용 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 생명·화학공학과  
160-715 서울시 중구 필동 3-26  
(2007년 3월 29일 접수, 2007년 4월 7일 채택)

### Effect of Continuous Oil Phase on Preparation of Silver Halide Nanoparticles using AOT-Based W/O Microemulsions

KilYong Jung and JongChoo Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk Univ., 3-26, Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea  
(Received 29 March 2007; accepted 7 April 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 연속상의 종류가 AOT 계면활성제 시스템의 water-in-oil(W/O) 마이크로에멀전을 이용한 할로겐화는 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 계면활성제, 연속상 오일, 무기염 수용액으로 이루어진 삼성분 시스템에 대하여 탄화수소의 연속상 종류를 변화하면서 상평형 실험을 수행한 결과, 탄화수소의 사슬 길이가 증가함에 따라 계면활성제 시스템의 친수성이 증가하여 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전 영역은 증가하였다. 상평형 실험결과에 의하여 결정된 단일상의 영역 내에서 W/O 마이크로에멀전을 이용하여 할로겐화는 나노입자를 제조한 결과, 10 nm 전후의 구형에 가까운 비교적 균일한 입자가 형성되었다. 사용한 연속상 탄화수소의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 film rigidity를 감소시킴에 따라 마이크로에멀전 사이의 교환 속도가 빨라져서 생성된 할로겐화는 나노입자의 크기는 작아지고 반면에 개수는 증가하였다. 또한 동일한 시스템에서 무기염 수용액의 조성을 증가시킴에 따라 생성된 나노입자의 크기는 증가함을 알 수 있었다.

**Abstract** – Effects of continuous oil phase on silver halide nanoparticles were investigated where nanoparticles were prepared using two different types of water-in-oil(W/O) microemulsions containing silver and halide, respectively. Phase behavior experiments for ternary systems containing AOT surfactant, hydrocarbon oil and aqueous solution of an inorganic salt showed that the region of one phase W/O microemulsion was found to be broadened with an increase in the alkyl chain length of a hydrocarbon mainly due to an increase in hydrophilic nature of a surfactant. With the information of phase behavior experiments, silver halide nanoparticles were prepared using different AOT-based microemulsion systems and photomicrographs obtained by transmission electron microscopy indicated that about 10 nm size particles of relatively spherical shape were obtained. It has been found that an increase in alkyl chain length of a hydrocarbon results in a decrease in particle size because of higher intermicellar exchange rate among microemulsion drops. The average particle size was also found to increase with the inorganic salt composition of initial aqueous solution.

**Key words:** Silver Halide Nanoparticle, AOT, W/O Microemulsion, Phase Behavior, Continuous Phase

#### 1. 서 론

가장 대표적인 양친성(amphiphilic) 물질인 계면활성제(surfactant)는 수용액 또는 용매상에서 분자 내의 친수성-소수성 그룹사이의 상호작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 초분자결집체를 형성할 수 있다. 예를 들면 계면활성제의 종류와 제조 기술에 따라서 단분자층(monolayer), 이중층

(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조를 얻을 수 있으며, 특히 마이크로에멀전을 이용한 나노소재 합성법은 비교적 균일한 분포를 갖는 미세 입자를 용이하게 제조할 수 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다[1-5].

마이크로에멀전을 이용한 나노소재 합성법은 분자 수준에서의 조작이 가능하기 때문에 원하는 특성을 가지는 초미립자를 제조할 수 있으며, 극한 조건의 온도와 압력이 필요하지 않고 상온, 상압의 조

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

건에서 간단히 마이크로에멀전의 조성이나 반응조건을 다양하게 조절함으로써 입자를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 일반적인 bulk 용액 상태에서의 입자 제조에 비하여 입자의 크기와 균일도 조절이 용이하며, 열역학적으로 안정한 계면활성제 집합체의 특성으로 인하여 생성된 입자의 안정성이 매우 뛰어나다. 예를 들면 마이셀이나 역마이셀은 분자 수준의 미세반응기(microreactor)로 작용하여 반응물이 가용화된 개별적인 마이크로에멀전 개개의 미세 반응기 내에 분산되어 반응하기 때문에 가수분해 반응을 효과적으로 제어하여 핵의 형성과 성장을 효과적으로 조절할 수 있는 독특한 능력을 갖고 있다[1-19].

예를 들면, 유기용매상에 존재하는 3~30 nm 크기의 계면활성제 집합체인 역마이셀(reverse micelle)은 집합체 내부에 물을 분산시킬 수 있기 때문에 친수성 물질을 가용화(solubilization)시킬 수 있을 뿐 아니라 이러한 친수성 물질이 W/O 마이크로에멀전 사이 또는 W/O 마이크로에멀전과 외부 수용액 사이에서 이동될 수 있기 때문에 이러한 성질을 이용하면 역마이셀을 이용한 화학반응이 가능해진다. 또한 역마이셀 내에 분산되는 물웅덩이(water pool)는 주어진 조건 하에서 일정한 크기를 갖고 있기 때문에 입자의 핵성장(nucleation) 및 성장 속도(particle growth)를 쉽게 조절할 수 있으며, 열역학적인 안정성으로 인하여 일반적인 미세 입자 제조에서 일어나는 입자의 응집을 효과적으로 방지할 수 있다. 즉, 역마이셀은 분자 수준의 미세반응기로 작용함으로써 반응물이 개별적인 마이크로에멀전 개개의 미세반응기 내에 분산되어 반응하기 때문에 핵의 형성과 성장을 효과적으로 제어할 수 있는 독특한 능력을 갖고 있다[6-15]. 마이크로에멀전 상에서의 입자 합성은 계면활성제 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, HLB(hydrophilic lipophilic balance) number 등의 계면활성제의 화학적 구조, 반응물의 종류 및 구조, 온도, pH, 첨가물 및 counterion의 존재 유무, 마이셀의 packing density, 마이크로에멀전의 계면 강도 등에 의하여 영향을 받는다[4-21]. 따라서 마이크로에멀전을 이용하여 원하는 특성의 소재를 합성하기 위해서는 마이셀에 의한 반응물별 가용화 특성과 열역학적으로 안정한 단일상의 마이크로에멀전이 형성되는 영역의 위치와 범위를 결정하기 위한 계면활성제 시스템의 상거동(phase behavior)과 마이크로에멀전의 동적 특성에 관한 연구들이 수행되어야 한다[5, 20, 21].

요사이 전자 및 과학의 응용기술이 급속도로 발전함에 따라 의료 분야와 인쇄분야에서 고화질의 영상을 얻기 위하여 많은 기기들이 개발되고 있으며, 아울러 고품질의 출력물을 얻기 위하여 고해상도의 감광 특성을 갖는 할로겐화은(silver halide) 입자 제조 기술이 요구되고 있다. 할로겐화은 제조의 핵심 기술은 감광층에 분산된 할로겐화은 입자의 미세화와 균일성으로서, 기존에 사용되어 오던 공침법으로는 미세한 나노입자의 제조가 불가능한 것으로 알려져 있다[22-25]. 반면에 마이크로에멀전 시스템을 이용한 할로겐화은 나노입자의 제조 방법은 매우 균일하고 작은 입자크기를 갖는 장점으로 인하여 새로운 연구 분야로 대두되고 있다[20, 21, 26-28].

할로겐화은 나노입자는  $Ag^+$  이온을 포함한 마이크로에멀전과 halide 이온을 포함한 두 개의 마이크로에멀전을 사용하여 나노입자를 제조하므로 나노입자 제조 시 크기와 분포도에 가장 큰 영향을 미치는 변수는  $Ag^+$  이온을 포함한 마이크로에멀전과 halide 계통의 이온을 포함한 마이크로에멀전이 교반 시에 충돌하여 깨어져  $Ag^+$  이온과 halide 이온이 서로 반응하여 입자를 생성하는 intermicellar exchange rate이다. 따라서 안정성이 우수하여 마이크로에멀전을 이

용한 할로겐화은 나노입자 제조에 많이 사용되는 AOT 계면활성제 시스템에서 연속상 오일 사슬길이의 변화와 무기염 수용액의 농도가 생성된 나노입자 크기 및 분포도, 형태(morphology)를 살펴봄으로써 마이크로에멀전 사이의 반응 속도, 즉 intermicellar exchange rate에 미치는 영향에 관하여 알아보았다. 이를 위하여 본 연구에서는 마이크로에멀전을 이용한 할로겐화은 나노입자 제조를 위하여 AOT 계면활성제 시스템에 대한 상평형 실험을 수행하여 나노입자 제조에 적합한 W/O 마이크로에멀전이 형성되는 영역과 범위를 결정하였으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 나노입자를 제조하여 상평형 실험 결과와의 관계를 살펴보고자 하였다. 특히 본 연구에서는 연속상 오일의 종류와 사슬 길이 변화가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역과 이에 따른 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 실험을 수행하였으며, 또한 입자의 크기와 분포에 중요한 영향을 주는 무기염 수용액의 농도 변화에 따른 나노입자 특성에 관하여 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

$AgBr$ 과  $AgI$ 의 할로겐화은 나노입자를 제조하기 위하여 silver nitrate( $AgNO_3$ , Junsei, 99%, Japan), potassium bromide( $KBr$ , Junsei, 99%, Japan)와 sodium iodide( $NaI$ , Junsei, 99%, Japan)의 무기물을 사용하였으며, 마이크로에멀전 제조를 위한 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하였다. 한편 연속상의 오일로는 cyclohexane, n-heptane, n-decane, isooctane(Fluka, 99%) 등의 탄화수소를 각각 사용하였으며, 입자 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

#### 2-2-1. 상평형 실험

AOT 계면활성제 시스템에 대하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 생성되는 영역을 규명하기 위하여 상평형 실험을 수행하였다. 이를 위하여 내경 13 mm flat-bottomed 시험관에 계면활성제, 오일 그리고 수용액의 조성을 변화시키면서 전체 질량이 5 g이 되게 시료를 제조하였다. 본 실험에서는 할로겐화은 입자제조를 위하여  $Ag^+$ 를 포함하는 마이크로에멀전과 할로겐화물( $Br^-$  혹은  $I^-$ )을 포함하는 마이크로에멀전의 두 가지 종류가 필요하므로 동일 시스템에 대하여 2개의 시료를 만들어서 한쪽에는  $AgNO_3$ 를 포함한 수용액을, 그리고 다른 쪽에는  $KBr$  혹은  $NaI$ 를 포함한 수용액을 각각 첨가하여 시료를 제조하였으며, 계면활성제는 질량 기준으로 0~15%를 사용하였다.

제조된 시료는 와류믹서(vortex mixer)에서 약 20초간 교반한 후  $\pm 0.1^\circ C$ 까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고  $25^\circ C$ 에서 두 용액이 완전히 평형에 도달했을 때의 상의 종류와 수를 관찰하였다. 마이크로에멀전 형성 영역은 해당되는 시료가 두 개의 상으로 분리되거나 lamellar liquid crystalline phase( $L_w$ )로 전이되는 경계점을 기준으로 하여 결정하였다. 여기서 lamellar liquid crystalline phase는 두 개의 상으로 분리된 시료와는 달리 육안에 의한 관찰이 불가능하므로 cross polarizer를 사용하여 관찰하였으며, 위에서 얻은 결과를 바탕으로 계면활성제, 연속상 오일, 무기염 수용액의 삼성분 시

시스템에 대한 상평형도(phase diagram)를 작성하였다.

### 2-2-2. 할로젠화는 나노입자 제조

나노입자 제조는 상평형 실험 결과로부터 얻은 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 중에서 AOT 계면활성제, 연속상 오일, 그리고 무기염 수용액의 조성을 15 wt%, 82 wt%, 3 wt%로 각각 고정시킨 조건에서 실험을 수행하였다. 할로젠화는 입자 제조를 위하여 우선 선택된 조성에 따라 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  수용액을 포함한 마이크로에멀전과 0.1 M 할로젠화물 수용액을 각각 포함한 두 종류의 W/O 마이크로에멀전을 제조하였다. 제조한 두 마이크로에멀전을 혼합한 후 미세한 입자 제조와 우수한 기계적 안정성을 위하여 ultrasonifer (Sonics and Material, USA)를 사용하여 25 °C에서 반응시간은 15 분으로 고정시킨 상태로 실험을 수행하였다. 제조된 입자의 크기 및 분포도 그리고 morphology에 관한 정보는 100 kV까지 작동이 가능한 transmission electron microscopy(TEM, JEOL-200CX, JEM-1200X, PHILIPS CM-20) 사진 촬영을 통하여 얻었으며, TEM 사진 촬영을 위해서는 초음파 장치로 입자 제조 실험 직후 바로 시료를 채취하여 formvar와 carbon이 코팅된 copper grid(200 Mesh) 위에 분산시킨 다음 오일을 제거하기 위하여 실온에서 하루 동안 건조시킨 후 측정하였다. 생성된 할로젠화는 입자의 평균 크기와 분포도는 image analyzer를 사용하여 분석하였다[3, 20, 21].

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 상평형 실험

Fig. 1의 (a)와 (b)는 AOT를 계면활성제로 사용한 KBr과 NaI의 무기염 수용액 시스템에 대하여 연속상의 오일이 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관한 실험 결과를 나타낸 것으로, 상평형도에 나타난 경계선은 각각의 시스템에서의 마이크로에멀전 영역을 결정하는 최대 수용액 조성을 나타낸 것이다. 즉, 경계선 아래에 해당하는 지역은 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전을 나타내며, 경계선 바로 위에 해당하는 부분은 과잉의 수용액이 첨가됨에 따라 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase가 평형을 이루는 두 상으로 존재하는 영역을 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용한 KBr과 NaI 무기염 수용액의 경우와 순수한 물을 사용한 경우의 마이크로에멀전 형성 영역을 비교해 보면, 무기염 수용액을 사용했을 경우가 보다 좁은 영역에서 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역을 나타내었다. 이는 수용액 상에 존재하는 이온 세기(ionic strength)가 증가함에 따라 계면활성제 친수성 그룹 사이의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)은 감소하며, 이에 따라 계면의 packing density는 증가하게 되어 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 물의 양이 감소하기 때문이다[20, 21].

Fig. 1의 (a)와 (b)에 나타난 결과를 비교해 보면, 동일한 시스템에서 NaI 수용액 시스템이 KBr 수용액 시스템 보다 약간 더 넓은 영역에서 마이크로에멀전이 형성되는 것을 알 수 있는데, 이는 이온의 크기가  $\text{Na}^+$ 가  $\text{K}^+$ 와 비교하여 작기 때문이다. 한편 동일 온도 조건의 KBr과 NaI 수용액 시스템에서 사용한 연속상 오일을 cyclohexane, heptane, isooctane, decane의 순으로 사슬 길이를 각각 변화시킨 경우, 사슬의 길이가 길어질수록 계면활성제의 친수성이 증가하기 때문에 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역은 증가하였다. 본 실험에서 사용한 오일 중에서 사슬 길이가 가장 짧은

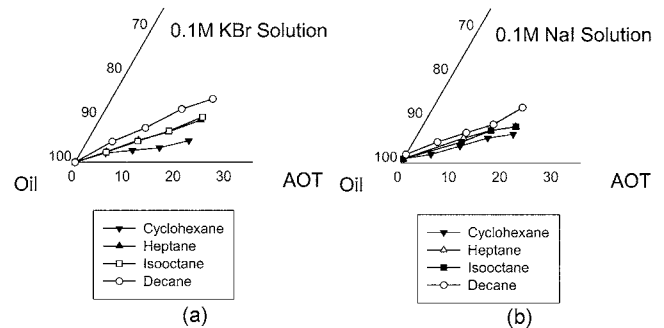


Fig. 1. Effect of continuous oil phase on water in oil microemulsion region in systems containing AOT surfactant, aqueous solution of inorganic salt and oil at 25 °C; (a) 0.1 M of aqueous solution of potassium bromide, (b) 0.1 M of aqueous solution of sodium iodide.

cyclohexane의 경우, 소수성의 계면활성제 꼬리 부분과 오일 사슬 사이의 상호작용이 매우 크므로 계면활성제 꼬리 부분으로의 cyclohexane 침투가 용이하고 상대적으로 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 수용액의 양이 실험에서 사용한 다른 오일과 비교하여 매우 작으므로 마이크로에멀전이 매우 좁은 영역에서 형성되었다. 예를 들어 AOT 계면활성제 농도를 15%까지 증가시켰을 때에도 마이크로에멀전 내에 분산상의 형태로 존재하는 0.1 M KBr 수용액의 함량은 3.5% 정도로 매우 작았다. 반면에 본 실험에서 사용한 오일 중에서 사슬의 길이가 가장 긴 decane을 사용한 경우에 0.1 M KBr 수용액이 최대 약 7.1%까지 단일상의 마이크로에멀전 내에 용해되었다. 한편 heptane, isooctane을 연속상으로 각각 사용한 경우에는 모두 n-decane의 경우보다는 작지만 cyclohexane과 비교하여 더 큰 영역에서 마이크로에멀전을 형성하였으며, 계면활성제 농도를 15%까지 증가시킨 경우에는 약 5.0%의 0.1 M KBr 수용액이 분산상의 형태로 존재하는 단일상의 마이크로에멀전 영역이 존재함을 확인할 수 있었다.

연속상 오일의 사슬 길이 변화가 0.1 M KBr 수용액 시스템의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향은 0.1 M NaI 무기염 시스템에서도 동일한 경향을 나타내었다. Fig. 1의 (b)에서 볼 수 있듯이 cyclohexane 시스템에서 AOT 농도를 18%로 증가시켰을 때에도 마이크로에멀전 내에 분산상의 형태로 존재하는 0.1 M NaI 수용액의 함량은 6.5% 정도로 매우 작았다. 반면에 본 실험에서 사용한 오일 중에서 사슬의 길이가 가장 긴 decane을 사용한 경우에는 0.1 M NaI 수용액이 최대 약 12.6%까지 단일상의 마이크로에멀전 내에 용해되었다. 한편 heptane, isooctane을 연속상으로 각각 사용한 경우에는 모두 n-decane의 경우보다는 작지만 cyclohexane과 비교하여 더 큰 영역에서 마이크로에멀전을 형성하였으며, 계면활성제 농도를 18%까지 증가시킨 경우에는 8.3% 정도의 0.1 M NaI 수용액이 분산상의 형태로 존재하는 단일상의 마이크로에멀전 영역이 존재하였다. 또한 heptane과 isooctane을 각각 연속상 오일로 사용한 경우, 마이크로에멀전 내에 분산상의 형태로 존재하는 0.1 M NaI 무기염 수용액의 함량은 0.1 M KBr과 비교하여 큰 차이가 없었다. 이러한 연속상 오일의 사슬 길이 변화에 따른 단일상의 마이크로에멀전 형성 영역에 관한 결과는 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  수용액의 경우에도 동일한 경향을 나타내었다[20, 21].

평형 상태에서 W/O 마이크로에멀전에 의한 물의 가용화는 계면

의 곡률(curvature)과 마이크로에멀전 액적 사이의 상호작용에 의하여 영향을 받으며, 이는 interfacial layer의 구조와 연속상 오일의 종류에 의하여 주로 결정되는 것으로 알려져 있다[3, 20, 21, 29-34]. 예를 들면, 연속상 오일의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature는 증가하게 되어 가용화는 증가하게 되나, 반면에 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력에 영향을 주는 계면 층의 침투 길이(penetration length of interfacial layer during interpenetration of droplets)는 증가하게 됨에 따라 상호인력은 증가하여 가용화는 감소하게 된다. 따라서 연속상 오일의 변화가 마이크로에멀전의 가용화에 미치는 영향은 두 영향 인자의 상대적인 크기에 의하여 결정된다. Fig. 1에 나타난 AOT 계면활성제 시스템에서의 오일 사슬 길이 증가가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과에 의하면, 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature 증가 영향이 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력 증가 영향에 비하여 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 따라서 오일 사슬 길이가 증가할수록 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전 영역은 보다 넓어지게 된다. 그러나 오일 사슬 길이 증가에 따라 계면활성제 회합체(aggregate)인 역마이셀의 곡률과 rigidity는 상대적으로 감소하게 되며, 이러한 결과는 나노 입자 제조에 있어서 연속상으로 사용하는 오일의 종류와 사슬 길이에 따라 마이크로에멀전 사이의 반응 속도, 즉 intermicellar exchange rate에 영향을 미치며, 따라서 생성되는 입자의 크기와 분포도에 중요한 영향을 미칠 수 있다[3, 20, 21]. AOT/isooctane 시스템에서의 보조계면활성제(cosurfactant) 사슬 길이 증가에 따른 단일상의 마이크로에멀전 형성 영역에 관한 실험 결과에 의하면, 마이크로에멀전 액적의 성장 혹은 W/O 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 마이크로에멀전 계면의 spontaneous radius of curvature에 의하여 제한되는 것을 알 수 있으며, 따라서 보조계면활성제 사슬 길이가 증가할수록 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전 영역은 감소하였다[21]. 이와 같이 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 보조계면활성제 사슬 길이, 연속상 오일의 사슬 길이 및 molar volume, 계면활성제 친수기 및 소수기 변화, salinity 등에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다[3, 20, 21, 29-34].

동일한 연속상 오일을 사용한 경우에 있어서  $\text{AgNO}_3$ , KBr, NaI 각각의 무기염 농도 변화가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관하여 살펴본 상평형 실험 결과를 Figs. 2~4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이  $\text{AgNO}_3$ , KBr과 NaI 각각의

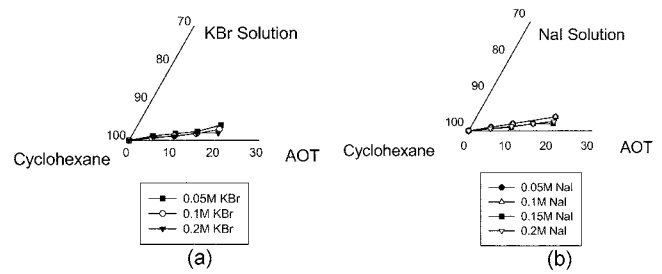


Fig. 3. Effect of concentration of aqueous solution on water in oil microemulsion region in systems containing AOT surfactant, aqueous solution of inorganic salt and cyclohexane at 25 °C; (a) aqueous solution of potassium bromide, (b) aqueous solution of sodium iodide.

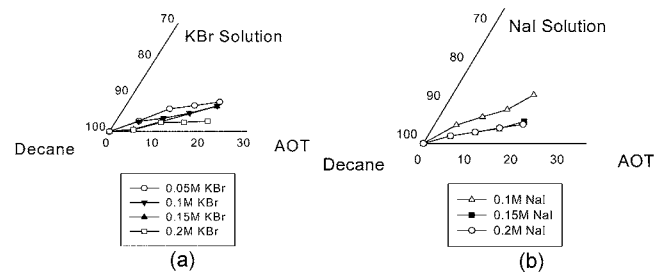


Fig. 4. Effect of concentration of aqueous solution on water in oil microemulsion region in systems containing AOT surfactant, aqueous solution of inorganic salt and n-decane at 25 °C; (a) aqueous solution of potassium bromide, (b) aqueous solution of sodium iodide.

무기염 농도를 증가시키기에 따라 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역이 작아지며, 이러한 경향은 연속상의 오일로 cyclohexane, n-heptane, n-decane을 각각 사용한 경우에도 동일하게 나타났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 수용액 상에 존재하는 이온 세기가 증가함에 따라 계면활성제 친수성 그룹 사이의 정전기적 반발력은 감소하며, 이에 따라 마이크로에멀전 계면의 packing density가 증가하게 되어 역마이셀 속으로 침투해 들어가는 수용액의 양이 감소하기 때문이다. 이러한 무기염 농도 증가에 따라 단일상의 마이크로에멀전 영역이 감소하는 현상은  $\text{AgNO}_3$  무기염 수용액의 경우에서도 관찰할 수 있었다[20, 21].

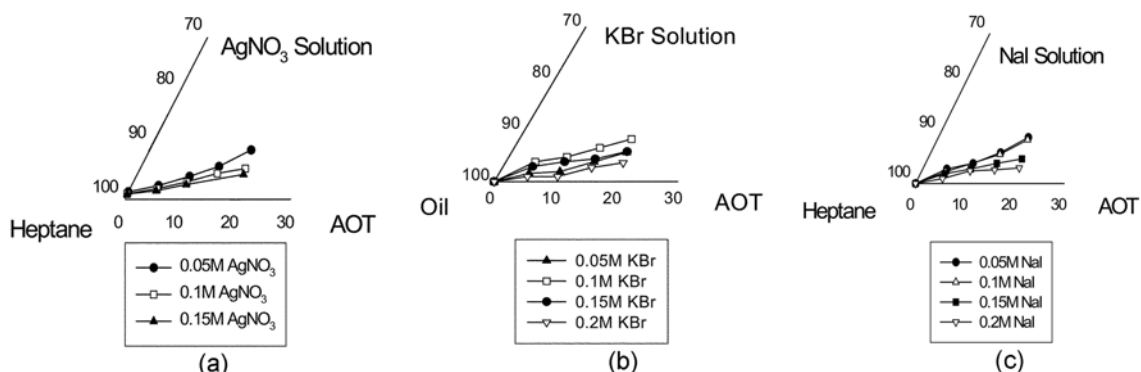


Fig. 2. Effect of concentration of aqueous solution on water in oil microemulsion region in systems containing AOT surfactant, aqueous solution of inorganic salt and n-heptane at 25 °C; (a) aqueous solution of silver nitrate, (b) aqueous solution of potassium bromide, (c) aqueous solution of sodium iodide.

### 3-2. 나노입자 제조

연속상 오일이 할로겐화는 나노입자 형성에 미치는 영향을 살펴 보았으며, 이를 위하여 연속상의 오일로서 cyclohexane, n-heptane, isooctane, n-decane을 각각 사용하여 입자를 제조하였다. 앞서 언급한 상평형 실험결과를 바탕으로 하여 연속상의 오일 종류에 관계없이 단일상의 마이크로에멀전을 갖는 조성을 선택하여 오일의 종류가 나노입자의 크기 및 분포에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였으며, 실험에서 선택한 단일상의 마이크로에멀전 조성은 질량 기준으로 15% AOT, 82% 오일 그리고 3%의 무기염 수용액이었다.

단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전 영역 내의 조건에서 cyclohexane, n-heptane, isooctane 그리고 n-decane을 연속상의 오일로 각각 사용한 경우, 연속상으로 사용한 오일의 종류에 관계없이 생성된 AgI 입자 분포가 비교적 작은 8~17 nm의 구형에 가까운 입자를 제조할 수 있었다. 또한 일반적으로 오일 사슬의 길이가 증가할수록 생성되는 입자의 평균 크기는 작아지며, 반면에 개수는 늘어나는 것을 알 수 있었다. 사용한 연속상 오일 중에서 가장 소수성의 n-decane을 사용했을 경우 생성된 입자의 개수가 119개로 가장 많으며, 평균 입자 크기도 8.31 nm로서 매우 작은 AgI 나노입자를 제조할 수 있었다. 반면에 가장 짧은 사슬을 갖는 cyclohexane의 경우에는 두 개의 마이크로에멀전 사이의 반응 속도가 다른 시스템에 비하여 가장 느리기 때문에 생성된 입자의 개수가 49개 정도로 적은 수의 입자가 생성되었으며, 평균 입자 크기는 17.24 nm로서 가장 큰 크기의 입자가 생성되었다. 한편 연속상의 오일로 n-heptane과 isooctane을 각각 사용한 경우에는 생성된 나노입자의 평균 크기

와 개수에 큰 차이가 없었다. 즉, n-heptane과 isooctane을 연속상 오일로 각각 사용한 경우, 생성된 입자의 평균 크기는 각각 12.78 nm와 13.26 nm로 n-decane의 경우보다는 크며, cyclohexane 경우보다는 작았다. 반면에 생성된 입자의 개수는 각각 93개와 86개로서 n-decane 보다는 적고 cyclohexane과 비교하여 많았다.

연속상 탄화수소 오일의 사슬 길이가 증가할수록 생성되는 AgI 입자의 평균 크기는 감소하며, 반면에 개수가 증가하는 경향은 AgBr 나노입자 실험에서도 관찰할 수 있었다[21]. 사용한 연속상 오일 중에서 가장 사슬 길이가 긴 n-decane을 사용했을 경우에 생성된 입자의 개수가 약 104개로 가장 많으며, 평균 입자 크기가 9.41 nm인 AgBr 나노입자를 제조할 수 있었다. 반면에 가장 짧은 사슬을 갖는 cyclohexane의 경우에는 생성된 입자의 개수가 63개이었으며, 평균 입자 크기는 15.62 nm로 가장 큰 입자가 생성되었다. 한편 연속상의 오일로 n-heptane과 isooctane을 각각 사용한 경우에 생성된 AgBr 입자의 평균 크기는 각각 10.91 nm와 9.78 nm로서 n-decane의 경우보다는 크며, cyclohexane 경우보다는 작았다. 반면에 생성된 입자의 개수는 각각 88개와 96개로서 n-decane 보다는 적고 cyclohexane과 비교하여 많았다. 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전 영역 내의 조건에서 n-heptane과 n-decane을 연속상의 오일로 각각 사용하여 AgBr 나노입자 실험을 수행한 결과를 Fig. 5의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 연속상으로 사용한 오일의 종류에 관계없이 생성된 AgBr의 입자 분포가 비교적 작고 구형에 가까운 입자를 제조할 수 있었다. 연속상 오일 종류가 AgBr 나노입자 형성에 미치는 영향은 AgCl 입자 시스템과 동

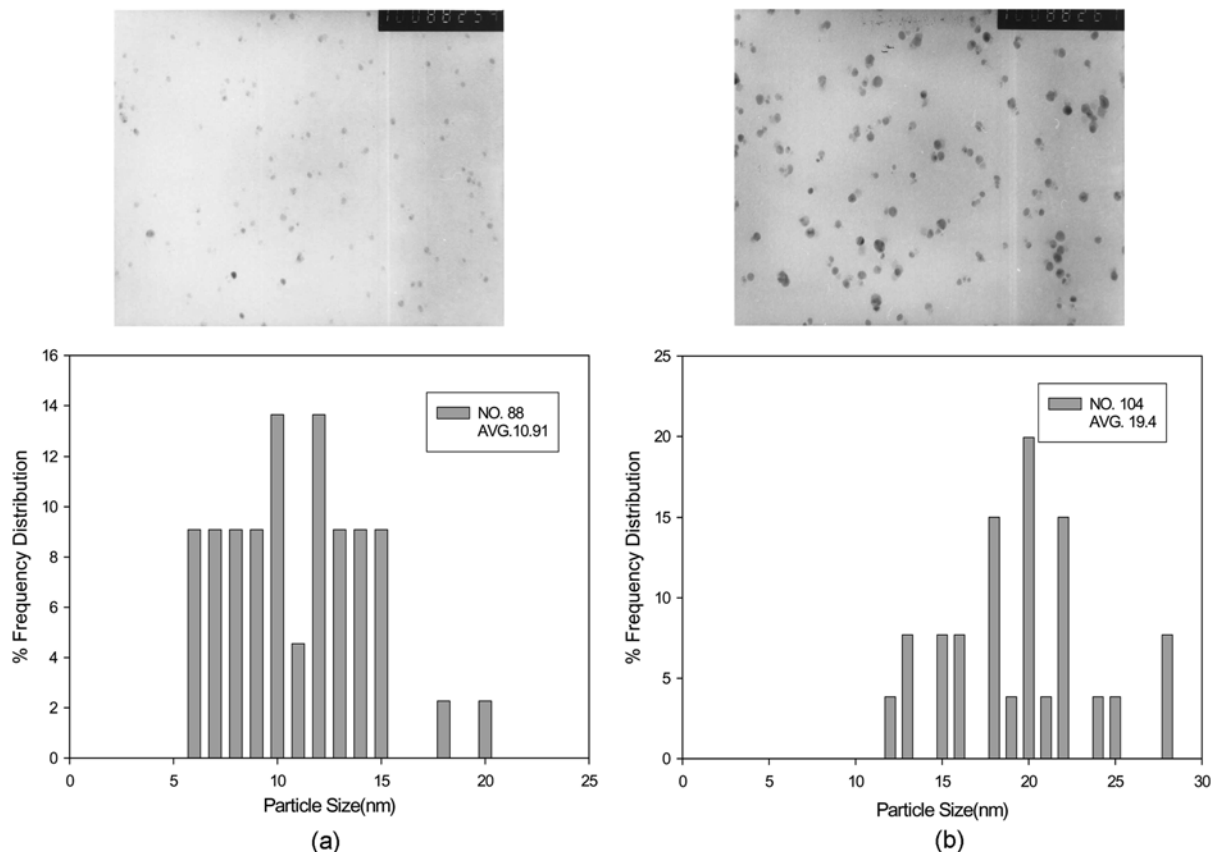


Fig. 5. Effect of continuous oil phase on AgBr nanoparticles in systems containing 15 wt% AOT surfactant, 3 wt% aqueous solution and 82 wt% oil at 25 °C; (a) n-heptane ( $\times 100,000$ ), (b) n-decane ( $\times 100,000$ ).

일한 경향을 나타내었으나 AgCl 시스템에 비하여 연속상 오일의 영향이 비교적 작았다[20].

W/O 마이크로에멀전에 의한 나노입자 생성은 매우 복잡한 과정을 거쳐 형성되나 입자핵 생성과 입자 성장 과정으로 크게 나눌 수 있고 최종적으로 생성되는 입자의 평균 크기 및 개수에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[8, 19-21, 28, 35-38]. 입자핵 생성 과정은 마이크로에멀전 액적(droplet) 내에서 입자핵이 생성되는 intracellular nucleation과 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermicellar nucleation 과정으로 구별된다[8, 35, 36]. 한편 생성된 입자핵은 Brownian motion에 의한 반응물의 첨가 반응을 통하여 마이크로에멀전 내에서 입자로 성장하는 과정과 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체 과정에서 계면활성제 필름이 파괴되면서 형성된 마이크로에멀전 사이의 터널을 통한 물질 교환에 의하여 반응이 계속 진행되면서 입자가 성장하는 두 과정에 의하여 일어난다[6, 9, 35-38].

입자핵 생성 과정은 오일 상에 존재하는 계면활성제 집합체인 역마이셀의 수와 역마이셀 내로 가용화되는 물과 전구체의 양에 의하여 주로 결정되며, 이는 계면활성제 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, HLB number 등의 계면활성제의 화학적 구조와 농도, 전구체(precursor)의 종류, 구조 및 농도, 온도, pH, 첨가물 및 counter ion의 존재유무, 마이셀의 packing density 등에 의하여 좌우된다. 한편 입자성장 과정에서 마이크로에멀전 시스템에서의 반응물의 교환 속도, intermicellar exchange rate는 마이크로에멀전의 계면 강도(interfacial rigidity)에 의하여 크게 좌우되며, 계면 강도는 첨가물이나 보조계면활성제 등에 의하여 조절이 가능하다[20, 21, 29-33].

본 연구에서의 할로겐화은 입자 제조를 위해서는  $Ag^+$ 를 포함한 마이크로에멀전과 halide를 각각 포함한 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermicellar exchange 과정이 필수적이다. Intermicellar exchange rate는 입자핵

생성 속도(nucleation growth rate)와 입자 성장 속도(particle growth rate)에 영향을 미치며, 따라서 생성되는 입자의 개수와 크기에 영향을 미치게 된다. 즉, intermicellar exchange rate가 빠른 경우에는 두 개의 마이크로에멀전이 쉽게 충돌하여 깨어져 반응물이 이동함에 따라 입자핵 생성 속도는 매우 빠르나 상대적으로 입자의 생성 속도는 매우 제한되어 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다. 반면에 intermicellar exchange rate가 느린 경우에는 입자핵 생성 속도는 매우 느리나 입자의 생성 속도는 매우 빠르게 진행되어 생성되는 입자의 크기는 크고 개수는 감소하게 된다[19-21, 28].

연속상으로 사용한 오일 사슬의 길이가 증가할수록 계면활성제 소수성의 꼬리 부분과 오일 사슬 사이의 상호작용은 감소하게 되나 마이크로에멀전 사이의 상호작용은 증가하게 되며, 따라서 두 개의 마이크로에멀전이 충돌하여 깨어져 반응물이 이동하여 입자를 형성하는 intermicellar exchange rate가 빨라지게 된다. Intermicellar exchange rate가 빠른 경우에는 두 개의 마이크로에멀전이 쉽게 충돌하여 깨어져 반응물이 이동함에 따라 입자 핵의 생성 속도는 매우 빠르나 상대적으로 입자의 생성 속도는 매우 제한되어 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다[16, 20]. 따라서 연속상으로 사용한 오일 사슬의 길이가 증가할수록 intermicellar exchange rate가 빨라지게 되어 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다. 마이크로에멀전 사이의 반응에 의하여 생성되는 입자의 크기와 개수는 연속상 오일의 사슬 길이 뿐 아니라 보조계면활성제, 첨가제 등에 의해서도 영향을 받는다[3, 20-21]. 비교적 사슬 길이가 긴 소수성의 알코올을 보조계면활성제로 첨가하면 마이크로에멀전 interfacial film의 소수성 꼬리 부분에 위치하여 계면의 곡률을 증가시키고 interfacial film을 보다 rigid하게 만든다. 즉, 사슬 길이가 긴 소수성의 알코올을 첨가함에 따라 계면의 bending elastic modulus 혹은 bending energy가 증가하여 film rigidity는 커지며, film rigidity의 증가는 보조계면활성제로 사용한

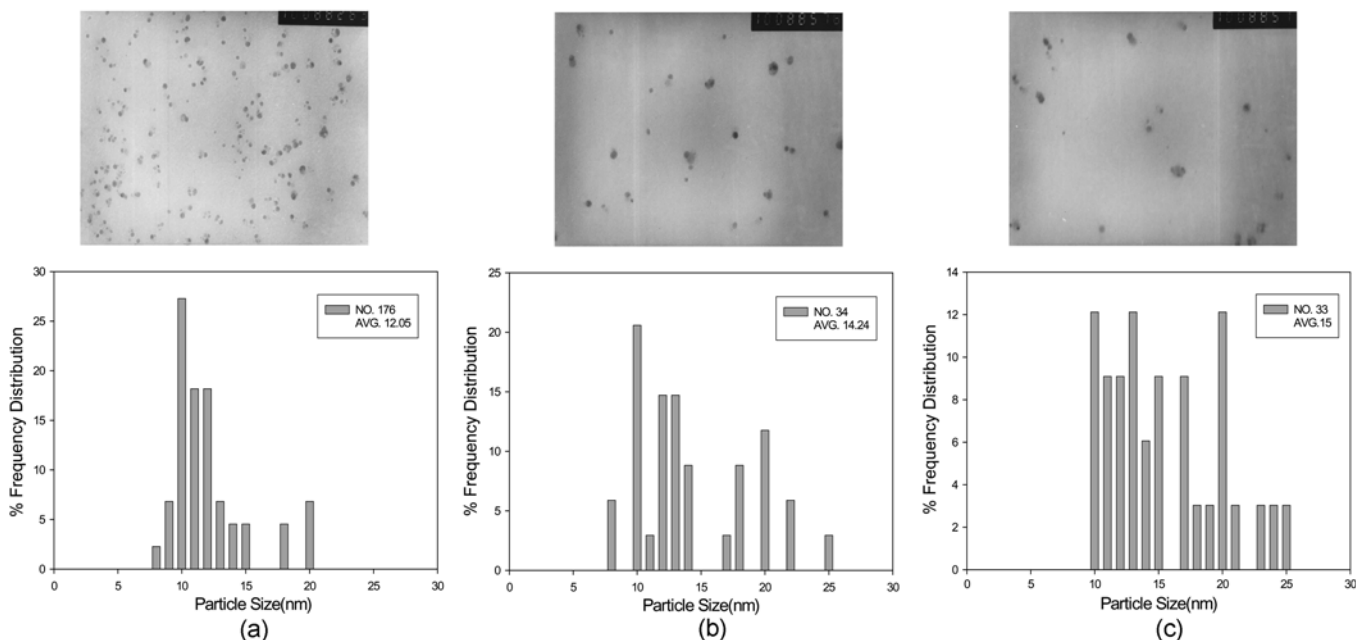


Fig. 6. Effect of concentration of KBr aqueous solution on AgBr nanoparticles in systems containing 15 wt% AOT surfactant, 3 wt% aqueous solution and 82 wt% oil at 25 °C; (a) isooctane with 0.15 M of silver nitrate and 0.15 M of potassium bromide ( $\times 100,000$ ), (b) n-heptane with 0.2 M of silver nitrate and 0.2 M of potassium bromide ( $\times 100,000$ ), (c) isooctane with 0.2 M of silver nitrate and 0.2 M of potassium bromide ( $\times 100,000$ ).

알코올의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 증가한다 [21, 28-33]. 따라서 알코올의 사슬 길이가 증가함에 따라 마이크로에멀전 film의 rigidity가 증가하게 되어 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermicellar exchange는 감소하게 된다. 따라서 핵이 생성되는 속도가 매우 느리기 때문에 입자의 개수는 감소하나 일단 마이크로에멀전 사이의 교환 반응이 일어나면 입자의 성장에 필요한 반응물이 충분히 확보되므로 입자 생성 속도가 증가하여 생성되는 입자의 크기는 상대적으로 커지게 된다. 반면에 짧은 사슬을 갖는 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 interfacial film rigidity 증가 효과가 상대적으로 작으므로 입자핵 생성 속도는 빠르지만 입자 생성 속도가 느려서 입자의 개수는 증가하나 크기는 작아지게 된다[19-21].

수용액 상에 존재하는 무기염의 농도 변화가 입자의 크기와 분포에 미치는 영향에 관하여 살펴보기 위하여 단일상의 마이크로에멀전 조성은 질량 기준으로 15% AOT, 82% 오일 그리고 3%의 무기염 수용액으로 고정시킨 상태에서 무기염의 농도를 0.1~0.2 M까지 변화시키면서 AgBr 나노입자 제조 실험을 수행하였다. Fig. 6의 (a)와 (c)에서 보는 바와 같이 isooctane을 연속상 오일로 사용한 경우에 무기염의 농도를 증가시킴에 따라 생성된 입자의 크기는 증가하나 개수는 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 무기염 농도 0.2 M의 동일한 조건에서 연속상 오일로 n-heptane과 isooctane을 사용하여 나노입자 제조 실험을 수행한 결과를 Fig. 6의 (b)와 (c)에 각각 비교하여 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 n-heptane의 경우 무기염의 농도를 0.1 M에서 0.2 M로 증가시킴에 따라 입자의 평균 크기는 10.91 nm에서 14.24 nm로 증가하는 대신에 개수는 88개에 34개로 감소하였다. 또한 isooctane을 사용한 경우에도 무기염의 농도를 0.15 M에서 0.2 M로 증가시킴에 따라 입자의 평균 크기는 12.05 nm에서 15.0 nm로 증가하는 대신에 개수는 176개에 33개로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 한편 동일한 무기염 농도 조건에서는 연속상 오일에 관계없이 크기와 개수에 모두 큰 변화가 없었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AOT 계면활성제, 연속상 오일, 무기염 수용액으로 이루어진 시스템에 대하여 상평형 실험을 수행하여 나노입자 제조에 적합한 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 형성되는 영역과 범위를 결정하였다. 특히 연속상 탄화수소 오일의 사슬 길이가 AOT 계면활성제 시스템의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관하여 살펴보았으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 할로겐화은 나노입자를 제조하였다.

본 실험에서 사용한 할로겐화물의 무기염 농도를 증가시킴에 따라 단일상의 W/O 마이크로에멀전이 보다 좁은 영역에서 형성되었는데, 이는 수용액 상에 존재하는 이온 세기가 증가함에 따라 계면활성제 친수성 그룹 사이의 정전기적 반발력이 감소하며, 따라서 계면의 packing density는 증가하게 되어 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 수용액의 양이 감소하기 때문이다. 또한 AOT 계면활성제, 무기염 수용액, 연속상 오일로 이루어진 삼성분 시스템에서 연속상 오일 사슬 길이가 증가할수록 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전이 보다 넓은 영역에서 형성되었으며, 이는 오일 사슬 길이가 증가할수록 계면활성제의 친수성이 증가하여 역마이크로에멀전 속으로 침투해 들어가는 수용액의 양이 증가하기 때문이다.

단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에 해당하는 조건에서 할로겐화은 나노입자 제조실험을 수행한 결과, 일반적으로 연속상 오일의 사슬 길이가 증가할수록 생성되는 입자의 평균크기는 작아지고 반면에 개수는 증가하였다. 이는 오일 사슬길이 증가에 따라 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature가 증가하여 마이크로에멀전 사이의 교환 속도가 빨라지기 때문이다. 또한 동일한 시스템에서 수용액 상의 무기염 농도를 증가시킴에 따라 생성된 나노입자의 크기는 증가함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- Shin, S. I. and Oh, S. G., "Preparation of Nanoparticles Using Surfactants", *Pro. Ind. Chem.*, **4**(2), 40-47(2001).
- Lee, M. H., Oh, S. G. and Yi, S. C., "Preparation of Eu-doped  $Y_2O_3$  Luminescent Nanoparticles in Nonionic Reverse Microemulsions", *J. Colloid. Interface Sci.*, **226**(1), 65-70(2000).
- Kim, T. H., Kim, J. Y., Kim, M. C., Park, S. J., Park, S. K. and Lim, J. C., "Preparation of Silica Nanoparticles Using Water in Oil Microemulsion", *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 174-185(2003).
- Yun, C. Y., Chah, S., Kang, S. K. and Yi, J., "The Effect of Ultrasonic Waves on the Fabrication of  $TiO_2$  Nanoparticles on a Substrate Using a Self-assembly Method", *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(5), 1062-1065(2004).
- Kim, S. H., Kim, K. D., Song, G. Y. and Kim, H. T., "The Effect of Reaction Conditions on Particle Size and Size Distribution in the Synthesis of  $SiO_2$  Nanoparticles from W/O Microemulsion Method", *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 75-79(2003).
- Arraigned, F. J. and Osseo-Asare, K., "Preparation of  $SiO_2$  nanoparticles in a Non-ionic Reverse Micellar System", *Colloids Surf.*, **50**, 321-339(1990).
- Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Kinetics of Silica Particle Formation in Nonionic W/O Microemulsion from TEOS", *AIChE J.*, **42**(11), 3153-3163(1996).
- Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsion", *Langmuir*, **13**(13), 3295-3307(1997).
- Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions", *J. Colloid Interface Sci.*, **170**(1), 8-17(1995).
- Taleb, A., Petit, C. and Pilem, M. P., "Synthesis of Highly Monodisperse Nanoparticles from AOT Reverse Micelles: A Way to 2D and 3D Self-Organization", *Chem. Mater.*, **9**(4), 950-959(1997).
- Petit, C., Lixon, P. and Pileni, M. P., "In Situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles", *J. Phys. Chem.*, **97**(49), 12974-12983(1993).
- Tanaka, R. and Shiromizu, T., "Stepwise Process Forming AOT W/O Microemulsion Investigated by Dielectric Measurements", *Langmuir*, **17**(26), 7995-8000(2001).
- Li, Y. C. and Park, C. W., "Particle Size Distribution in the Synthesis of Nanoparticles Using Microemulsions", *Langmuir*, **15**(4), 952-956(1999).
- Nagarajan, R. and Ruckenstein, E., "Molecular Theory of Microemulsions", *Langmuir*, **16**(16), 6400-6415(2000).
- Nazario, L. M. M., Crespo, J. P. S. G., Holzwarth, J. F. and Hatton, T. A., "Dynamics of AOT and AOT/Nonionic Cosurfactant Microemulsions: An Iodine-Laser Temperature Jump Study", *Lang-*

- muir, **16**(14), 5892-5899(2000).
16. Tojo, C., Blanco, M. C. and Quintela, M. A. L., "The Influence of Reactant Excess and Film Flexibility on the Mechanism of Nanoparticle Formation in Microemulsions: a Monte Carlo Simulation," *Langmuir*, **14**(24), 6835-6839(1998).
17. Santra, S., Tapecc, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard, A. and Tan, W., "Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Non-ionic Surfactants," *Langmuir*, **17**(10), 2900-2906(2000).
18. Kim, D. W., Oh, S. G. and Lee, K. D., "Preparation of Ultrafine Monodispersed Indium-Tin Oxide Particles in AOT-Based Reverse Microemulsions as Nanoreactors," *Langmuir*, **15**(5), 1599-1603(1999).
19. Bagwe, R. P. and Khilar, K. C., "Effects of Intermicellar Exchange Rate on the Formation of Silver Nanoparticles in Reverse Microemulsions of AOT," *Langmuir*, **16**(3), 905-910(2000).
20. Jung, K. Y., Kim, M. C., Park, S. J., Lee, E. S., Lee, M. C., Park, S. K. and Lim, J. C., "Preparation of Silver Chloride Nanoparticles Using AOT-Based Microemulsion," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(6), 551-557(2002).
21. Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Preparation of AgBr Nanoparticles Using AOT-Based Microemulsions," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(2), 216-224(2004).
22. Sugimoto, T. and Shiba, F., "Spontaneous nucleation of Monodisperse Silver Halide Particles from Homogeneous Gelatin Solution II: Silver Bromide," *Colloids Surf. A*, **164**(2-3), 205-215(2000).
23. Sugimoto, T. and Shiba, F., "A New Approach to Interfacial Energy. 4. Effects of Adsorption of Halide Ions and Gelatin on Solid-Liquid Interfacial Energies of Silver Halides," *J. Phys. Chem. B*, **103**(18), 3616-3625(1999).
24. Song, H., Lee, H. S., Kwon, D. J., Jung, K. Y., Lim, J. C., Lee, E. S., Lee, M. C. and Shin, H. S., "Study on Preparation and Morphology of Silver Chlorobromide Microcrystals in Photographic Emulsion," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(1), 82-88(2002).
25. Lee, M. C., Lim, J. C., Lee, E. S., Ahn, H. C., Zvidentsova, N. S., Kolesnikov L. V. and Kolesnikova, I. L., "Chemical Ripening of AgBr Octahedral Microcrystals," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(3), 247-252(2002).
26. Andreeva, A. I., Krasovskii, A. N. and Novikov, D. V., "Photosensitive Gelatin Layers Based on AgBr Nanocrystals Synthesized In Situ in Water Droplets of Reverse Micelles in the Isooctane-Water-AOT System," *Russian J. Applied Chem.*, **72**, 167-177(1999).
27. Monnoyer, P., Fonceca, A. and Nagy, J. B., "Preparation of Colloidal AgBr Particles from Microemulsions," *Colloids Surf. A*, **100**, 233-243(1995).
28. Bagwe, R. P. and Khilar, K. H., "Effects of the Intermicellar Exchange Rate and Cations on the Size of Silver Chloride Nanoparticles Formed in Reverse Micelles of AOT," *Langmuir*, **13**(24), 6432-6438(1997).
29. Hou, M. J. and Shah, D. O., "Effects of the Molecular Structure of the Interface and Continuous Phase on Solubilization of Water in Water/Oil Microemulsions," *Langmuir*, **3**(6), 1086-1096(1987).
30. Bansal, V. K., Shah, D. O. and O'Connell, J. P., "Influence of Alkyl Chain Length Compatibility on Microemulsion Structure and Stabilization," *J. Colloid Interface Sci.*, **75**(2), 462-475(1980).
31. Johnson, K. and Shah, D. O., "Effect of Oil Chain Length and Electrolytes on Water Solubilization in Alcohol-Free Pharmaceutical Microemulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, **107**(1), 269-271(1985).
32. Candau, F., Leong, Y. S., Pouyet, G. and Candau, S. J., "Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide: Characterization of the Water-in-Oil Microemulsions and the Final Microlatexes," *J. Colloid Interface Sci.*, **101**(1), 167-183(1984).
33. De Gennes, P. G. and Taupin, C., "Microemulsion and the Flexibility of Oil/Water Interfaces," *J. Phys. Chem.*, **86**(13), 2294-2304(1982).
34. Caillet, C., Herbrant, M. and Tondre, C., "Rate of Water Uptake by Water-in-Oil Microemulsions in Relation with the Properties of the Amphiphilic Film," *Langmuir*, **14**(16), 4378-4385(1998).
35. Sjoblom, J., Lindberg, R. and Friberg, S. E., "Microemulsions - Phase Equilibria Characterization, Structures, Applications and Chemical Reactions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **65**, 125-287(1996).
36. Modes, S. and Lianos, P., "Luminescence Probe Study of the Conditions Affecting Colloidal Semiconductor Growth in Reverse Micelles and Water-in-Oil Microemulsions," *J. Phys. Chem.*, **93**(15), 5854-5859(1989).
37. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Phase and Dispersion Stability Effects in the Synthesis of Silica Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Microemulsion," *Colloids Surf.*, **69**(2-3), 105-115(1992).
38. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration," *J. Colloid Interface Sci.*, **211**(2), 210-220(1999).