

## AOT W/O 마이크로에멀전을 이용한 AgCl 나노입자 제조에서 첨가제의 영향

정길용 · 임종주<sup>†</sup>

동국대학교 공과대학 생명화학공학과  
100-715 서울시 중구 필동 3가 26  
(2007년 9월 27일 접수, 2007년 11월 1일 채택)

### Effect of Additives on Preparation of Silver Chloride Nanoparticles using AOT-Based W/O Microemulsions

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

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk Univ., 26 3-ga, Pil-dong, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea  
(Received 27 September 2007; accepted 1 November 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 비이온 계면활성제, 보조계면활성제 등의 첨가제가 AOT 계면활성제 시스템의 water-in-oil(W/O) 마이크로에멀전을 이용한 AgCl 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. AOT 계면활성제, isooctane, 무기염 수용액으로 이루어진 삼성분 시스템에 NP 계열 비이온 계면활성제를 첨가한 결과, 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전 영역은 증가하였으며, 일반적으로 첨가한 비이온 계면활성제의 친수성이 증가할수록 단일상의 영역은 증가하였다. 또한 첨가한 비이온 계면활성제는 마이셀의 계면을 보다 유연하게 함으로써 생성된 입자의 크기는 증가하고 분포도는 넓어졌다. 한편 보조계면활성제로 알코올을 첨가하면서 상평형 실험을 수행한 결과, 알코올의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전이 보다 좁은 영역에서 형성되었다. 상평형 실험결과에 의하여 결정된 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에 해당하는 조건에서 보조계면활성제의 사슬 길이와 첨가량을 변화시키면서 AgCl 나노입자 제조실험을 수행한 결과, 생성된 AgCl 입자의 특성은 보조계면활성제 첨가에 따른 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature와 필름 rigidity의 변화에 의하여 결정됨을 알 수 있었다.

**Abstract** – Effect of additives such as NP series nonionic surfactant and cosurfactant on AgCl nanoparticles was investigated where nanoparticles were prepared using two different types of water-in-oil (W/O) microemulsions containing silver nitrate and sodium chloride, respectively. Phase behavior experiments showed that the region of one phase W/O microemulsion was found to be broadened with an increase in the ethylene oxide length of a nonionic surfactant mainly due to an increase in hydrophilic nature of a surfactant. Photomicrographs obtained by transmission electron microscopy indicated that an increase in ethylene oxide length of a nonionic surfactant results in both increases in particle size and size distribution. Phase behavior experiments for the systems containing AOT surfactant, isooctane and aqueous solution of an inorganic salt showed that addition of a cosurfactant caused a shrinkage in phase region of one phase W/O microemulsion, especially water contents contained in W/O microemulsion with an increase in the chain length or the concentration of a cosurfactant used. Photomicrographs obtained by transmission electron microscopy indicated that characteristics of AgCl nanoparticles produced were dependent both on the radius of spontaneous curvature and film rigidity of a microemulsion.

Key words: AgCl Nanoparticle, AOT, W/O Microemulsion, Nonionic Surfactant, Cosurfactant

#### 1. 서 론

최근 들어 나노입자는 반도체, 정보통신산업, 생명공학, 화장품, 촉매, 생활용품, 페인트, 도료 등의 많은 산업분야에서 적용되고 있으며, 이러한 다양한 분야에서 활용되고 있는 나노입자 제품들은 전

기적, 광학적, 기계적 그리고 화학적인 면에서의 많은 장점으로 인하여 응용범위가 점점 넓어질 것으로 예상되고 있다[1]. 일반적인 나노입자 제조 방법으로 화학적 기법을 기초로 한 제조 방법에 대한 관심이 점차 커져 왔는데 첫째로, 금속이 함유된 수용성 또는 지용성 전구체(precursor)를 분자 수준에서 혼합시키려는 시도와 둘째로, 원자화, 증발, 에멀전화 등과 같은 방법을 이용하여 작은 액적(droplet)으로부터 분말을 형성시킴으로써 입자의 크기와 화학적 균

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

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

AgCl 할로겐화은 나노입자를 제조하기 위하여 silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, Junsei, 99%, Japan)와 sodium chloride(NaCl, Junsei, 99%, Japan)의 무기물을 각각 사용하였으며, 마이크로에멀전 제조를 위한 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하였다. 한편 연속상(continuous phase)의 오일로는 Fluka(Japan)에서 구입한 순도 99% 이상의 isooctane을 사용하였으며, 입자 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였다. 첨가제로는 이온 계면활성제에 비하여 CMC가 매우 낮으며, 온도에 민감한 비이온 계면활성제 NP(nonylphenyl ethoxylate)-4, NP-5, NP-6(IIChil Chemical, 99%, Korea) 등을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 AOT와 NP 계열의 계면활성제 화학식을 Table 1에 나타내었다. 또한 보조계면활성제로는 Aldrich에서 순도 99% 이상의 benzyl 알코올, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol 등을 구입하여 실험에 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

#### 2-2-1. 상평형

균일하고 미세한 나노크기의 입자를 제조하기 위하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 생성 영역을 규명하기 위한 상평형 실험을 수행하였다. 이를 위하여 내경 13 mm flat-bottomed 시험관에 계면활성제, 오일 그리고 수용액의 조성을 변화시키면서 전체 질량이 5 g 되게 시료를 제조하였다. 본 실험에서는 AgCl 입자 제조를 위하여 Ag<sup>+</sup>를 포함하는 마이크로에멀전과 Cl<sup>-</sup>를 포함하는 마이크로에멀전의 두 가지 종류가 필요하므로 동일 시스템에 대하여 2개의 시료를 만들어서 한쪽에는 AgNO<sub>3</sub>를 포함한 수용액을, 그리고 다른 쪽에는 NaCl을 포함한 수용액을 각각 첨가하여 시료를 제조하였으며, 계면활성제는 질량 기준으로 0~15%를 사용하였다.

제조된 시료는 와류믹서(vortex mixer)에서 약 20초간 교반한 후 ±0.1 °C까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고 25 °C에서 두 용액이 완전히 평형에 도달했을 때의 상의 종류와 수를 관찰하였다. 마이크로에멀전 형성 영역은 해당되는 시료가 두개의 상으로 분리되거나 lamellar liquid crystalline phase(L<sub>α</sub>)로 전이되는 경계점을 기준으로 하여 결정하였다. 여기서 lamellar liquid crystalline phase는 cross polarizer를 사용하여 관찰하였으며, 위에서 얻은 결과를 바탕으로 해당 계면활성제 시스템에 대한 상평형도(phase diagram)를 작성하였다[4-6]. 상평형도에 나타난 조성은 질량 기준 wt%로 나타낸 결과이다.

일성을 제어하려는 시도로 구분할 수 있다[2-5]. 그 중 분자적 미세구조의 molecular self-assembly 시스템을 이용한 나노입자 제조방법은 분자 단위의 혼합을 이용하므로 균일도가 매우 높으며, 안정성이 뛰어나고 저렴한 비용 등의 많은 장점을 가진 방법으로서 특히 나노입자 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다[3-9].

계면활성제(surfactant)는 수용액 또는 용매 상에서 분자 내의 친수성-소수성 그룹사이의 상호작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 단분자층(monolayer), 이중층(double layer), 마이셀(micelle), 역마이셀(reverse micelle), 마이크로에멀전(microemulsion), 액정(liquid crystal), 리포솜(liposome) 등과 같은 다양한 종류의 초분자결집체(supramolecular assembly)를 형성할 수 있다. 특히 역마이셀은 집합체 내부에 물을 분산시킬 수 있기 때문에 친수성 물질을 가용화(solubilization)시킬 수 있을 뿐 아니라 이러한 친수성 물질이 W/O(water-in-oil) 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 안정성(stability)으로 인하여 일반적인 미세 입자 제조에서 일어나는 입자의 응집을 효과적으로 방지할 수 있다. 즉, 역마이셀은 분자 수준의 미세반응기(microreactor)로 작용함으로써 반응물이 개별적인 마이크로에멀전 개개의 미세반응기 내에 분산되어 반응하기 때문에 핵의 형성과 성장을 효과적으로 제어할 수 있는 독특한 능력을 갖고 있으므로 비교적 균일한 분포를 갖는 미세 입자를 용이하게 제조할 수 있다[3-21].

요사이 의료분야와 인쇄분야에서 고화질의 영상을 얻기 위하여 고해상도의 감광 특성을 갖는 할로겐화은(silver halide) 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[4, 5, 26-28]. 본 연구에서는 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 계면활성제 시스템의 W/O 마이크로에멀전을 이용한 AgCl 나노입자 제조에 있어서 비이온 계면활성제와 보조계면활성제와 같은 첨가제의 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 상평형 실험을 수행하여 첨가제가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향에 관하여 알아보았으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 AgCl 할로겐화은 나노입자를 제조하여 상평형 실험 결과와의 관계를 살펴보고자 하였다.

Table 1. Type of surfactants used in this study

Type	Name	Chemical formular
Anionic	bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt	ROOC-CH <sub>2</sub>
	Aerosol OT (AOT)	 ROOC-CHSO <sub>3</sub> -Na <sup>+</sup>
Nonionic	Polyoxyethylene(4) nonylphenyl ether (NP-4)	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH
	Polyoxyethylene(5) nonylphenyl ether (NP-5)	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH
	Polyoxyethylene(6) nonylphenyl ether (NP-6)	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH

### 2-2-2. AgCl 나노입자 제조

나노입자 제조는 상평형 실험 결과로부터 얻은 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에서 실험을 수행하였다. AOT, isooctane, 무기염 수용액의 농도가 각각 15 wt%, 82 wt%, 3 wt%에 해당하는 조성 조건에서 비이온 계면활성제, 보조계면활성제 등의 첨가제가 AgCl 나노입자에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. AgCl 할로겐화은 입자 제조를 위하여 우선 선택된 조성에 따라 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액을 포함한 마이크로에멀전과 0.1 M NaCl 수용액을 각각 포함한 두 종류의 W/O 마이크로에멀전을 제조하였다. 제조한 두 마이크로에멀전의 혼합물에 첨가제를 투입한 후 미세한 입자 제조와 우수한 기계적 안정성을 위하여 ultrasonifier(Sonics and Material, USA)를 사용하여 25 °C에서 15분 동안 실험을 수행하였다. 마이크로에멀전을 사용하여 제조된 입자들은 오일과 물의 계면에 흡착되어 있는 계면활성제로 인하여 투명한 단일상의 상태로 안정성이 유지되는 것을 육안으로 관측할 수 있었으며, 응집과 침전 현상은 일어나지 않았다. 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[4-6]. 생성된 AgCl 입자의 평균 크기와 분포도는 image analyzer(BumMi Universe)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 상평형 실험

AOT 계면활성제, isooctane, 0.1 M 무기염 수용액으로 이루어진 시스템에 비이온 계면활성제 NP-4, 5, 6을 각각 첨가한 경우에 있어서의 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 관한 실험 결과를 Fig. 1의 (a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 1의 상평형도에 나타난 경계선은 각각의 시스템에서의 마이크로에멀전 영역을 결정하는 최대 무기염 수용액 조성을 나타낸 것이다. 즉, 경계선 아래에 해당하는 부분은 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀전의 형성 영역을 나타내며, 경계선 바로 위에 해당하는 부분은 W/O 마이크로에멀전과 excess water phase가 평형을 이루는 두 상으로 존재하는 영역을 나타낸 것이다.

NP 계열의 비이온 계면활성제는 oxyethylene unit를 갖는 구조적 특성으로 인하여 알코올이나 오일과 달리 일반적으로 친수성을 가지며, 따라서 마이셀 형성 시 NP 계열의 계면활성제는 AOT 계면활성제의 친수기인 머리 부분에 위치하게 된다[15, 19]. 즉, 마이셀 내에 존재하게 되어 오일과 물 사이의 계면을 보다 유연하게 함으로써 마이셀 내부로 penetration하는 물의 양이 증가하며, 따라서 비이온 계면활성제를 첨가하지 않은 AOT 계면활성제 시스템보다 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전 영역은 증가하게 된다. 이러한 경향은 Fig. 1의 (a)와 (b)에 나타난 것처럼 NP-5를 AOT 계면활성제 농도 기준으로 10% 첨가하면 0.1 M NaCl 및 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 무기염 수용액의 용해도는 약 9%까지 증가하며, NP-5를 AOT 계면활성제 농도 기준으로 33% 첨가하면 무기염 수용액의 용해도는 15%까지 증가함을 볼 수 있다. 또한 0.1 M NaCl 및 0.1 M AgNO<sub>3</sub>

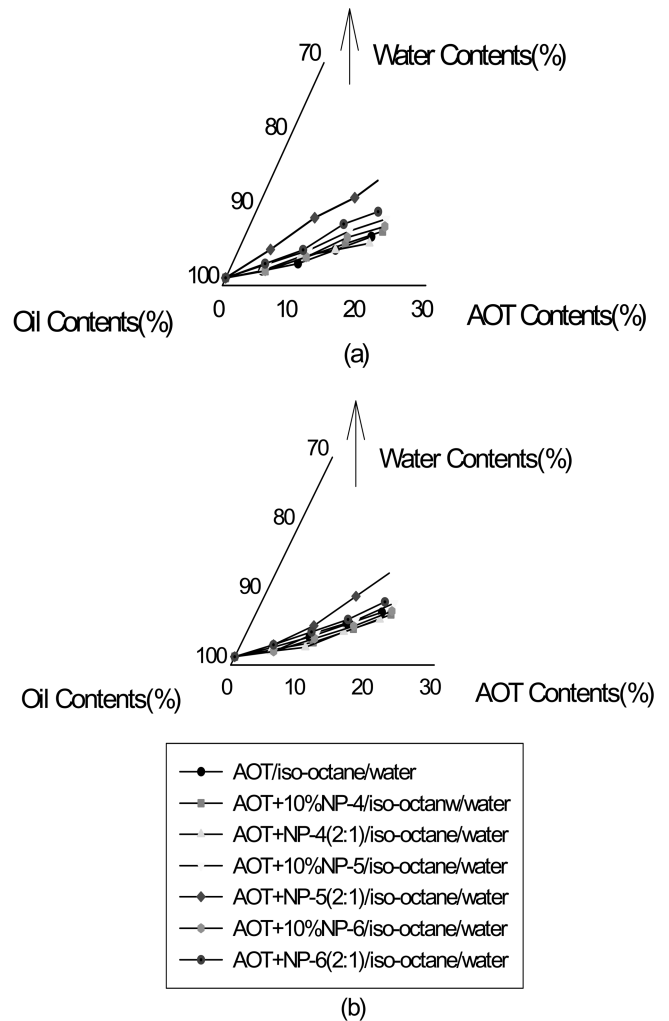


Fig. 1. Effect of nonylphenol ethoxylate on phase region of water in oil microemulsion in systems containing AOT, isooctane and aqueous solution; (a) aqueous solution of 0.1 M sodium chloride, (b) aqueous solution of 0.1 M silver nitrate.

무기염 수용액의 용해도는 NP-4, NP-6, NP-5의 순서로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 각각의 비이온 계면활성제가 첨가될 때 마이셀을 형성하기 위해 계면활성제가 회합체 형성 시 서로 다른 역할을 하기 때문이다. 즉, NP-4를 첨가할 경우에는 계면활성제 회합체가 물 쪽으로 향하기 때문에 계면의 표면적이 감소하여 마이셀의 크기를 감소시키는 반면에 NP-5를 첨가하는 경우에는 계면활성제 회합체가 물보다는 오일 쪽으로 향하고 또한 구형의 계면 회합체를 이룰 때 구형보다는 긴 터널 형태를 이루는 구조적 특성으로 인하여 NP-4에 비하여 보다 부풀려진 마이셀(swollen micelles)을 형성하게 되며, 따라서 무기염 수용액의 용해도는 더욱 증가하게 된다. NP-6은 NP-4와 NP-5의 중간 조건에서 계면활성제 회합체를 형성하기 때문에 무기염 수용액의 용해도는 NP-4보다는 크기만 NP-5보다는 작으므로 단일상의 마이크로에멀전 영역은 NP-4, NP-6, NP-5의 순서로 증가하며 이러한 경향은 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다[21].

보조계면활성제 첨가가 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 isooctane을 연속상 오일로 사

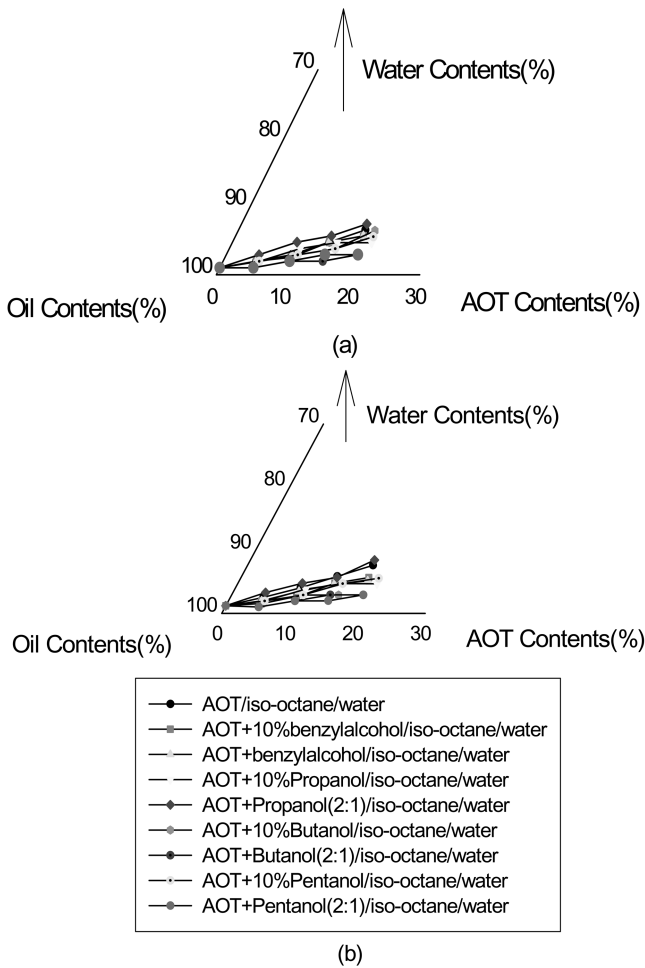


Fig. 2. Effect of alcohol on phase region of water in oil microemulsion in systems containing AOT, isooctane and aqueous solution; (a) aqueous solution of 0.1 M sodium chloride, (b) aqueous solution of 0.1 M silver nitrate.

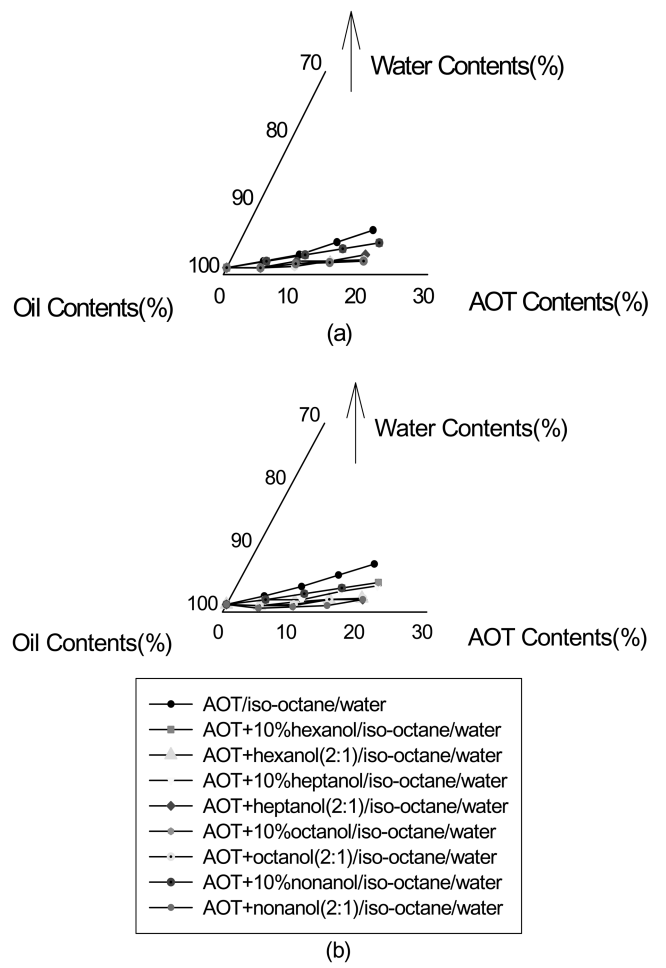


Fig. 3. Effect of alcohol on phase region of water in oil microemulsion in systems containing AOT, isooctane and aqueous solution; (a) aqueous solution of 0.1 M sodium chloride, (b) aqueous solution of 0.1 M silver nitrate.

용한 0.1 M NaCl 및 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액 시스템에 대하여 n-propanol, n-butanol, n-pentanol, benzyl 알코올 등을 A/S(cosurfactant/surfactant) 기준으로 0.1, 0.5 만큼 각각 첨가하여 상평형 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 또한 동일한 0.1 M NaCl 및 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액 시스템에 대하여 사용한 보조계면활성제 중에서 비교적 사슬 길이가 긴 n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol 등을 A/S 기준으로 0.1, 0.5 만큼 각각 첨가하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다.

Fig. 2의 결과에서 볼 수 있듯이 비교적 친수성의 보조계면활성제인 n-propanol을 첨가한 경우에는 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역은 약간 증가하며, 첨가량 증가에 따라 단일상의 영역은 더욱 확장되었다. 또한 benzyl 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가량에 관계없이 단일상의 형성 영역에 큰 변화가 없었다. 예를 들면, benzyl 알코올을 첨가할 경우에는 AOT 계면활성제 농도를 20 wt%까지 증가시켜도 무기염 수용액의 용해도는 5~6 wt% 정도로서 benzyl 알코올을 첨가하지 않은 시스템과 비교하여 큰 차이가 없음을 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 반면에 n-propanol과 benzyl 알코올을 제외한 나머지 보조계면활성제 n-butanol과 n-pentanol의 경우에는 보조계면활성제의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가

할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역이 작아지거나 변화가 크지 않음을 알 수 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 n-butanol, n-pentanol을 A/S 기준으로 0.1만큼 각각 첨가할 경우에는 0.1 M NaCl 및 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 무기염 수용액의 용해도는 약 5%로 감소하였으며, A/S 기준으로 0.5만큼 첨가량을 증가시키면 무기염의 용해도는 약 3%로 더욱 감소하였다. 보조계면활성제의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역이 감소하는 경향은 n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol 등을 보조계면활성제로 AOT 계면활성제 시스템에 각각 첨가한 경우에도 동일하게 나타났다. 즉, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 비교적 사슬 길이가 긴 n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol 등을 보조계면활성제로 AOT 계면활성제 시스템에 각각 첨가한 경우에는 일반적으로 알코올의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역이 작아짐을 알 수 있다. 예를 들면, 사슬 길이가 긴 소수성의 보조계면활성제 n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol을 각각 첨가한 경우 무기염 수용액의 용해도는 2% 이하로 감소하였으며, 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 단일상의 영역이 더욱 감소하였다.

W/O 마이크로에멀전의 안정성에 관한 이론에 의하면 물의 첨가

에 따른 마이크로에멀전 액적의 성장, 즉 W/O 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력(solubilization capacity)은 계면활성제와 보조 계면활성제로 이루어진 계면의 spontaneous radius of curvature와 마이크로에멀전 액적 사이의 attractive interaction의 상대적인 크기에 의하여 결정된다[5, 29-34]. 계면활성제와 보조계면활성제로 이루어진 계면의 곡률(curvature)을 결정짓는 radius of spontaneous curvature는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 작아지며, 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 감소하게 된다. 반면에 마이크로에멀전 액적 사이의 attractive interaction을 나타내는 계면 층의 침투 길이(penetrable length of interfacial layer during interpenetration of droplets)는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 감소하며, 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력은 감소하여 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 증가하게 된다. 따라서 마이크로에멀전 액적의 성장이 계면의 spontaneous radius of curvature에 의하여 제한되는 경우에는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 W/O 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 감소하며, 반면에 W/O 마이크로에멀전의 안정성이 마이크로에멀전 액적 사이의 attractive interaction에 의하여 결정되는 경우에는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 W/O 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력은 증가한다.

Figs. 2와 3에 나타난 AOT/isooctane 시스템에서의 보조계면활성제 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 보다 작아지게 됨을 알 수 있다. 이와 같이 보조계면활성제 사슬 길이에 따른 마이크로에멀전의 물에 대한 가용화 능력 변화는 본 실험에서 사용한 AOT 계면활성제 시스템을 비롯한 sodium stearate와 sodium myristate 계면활성제 시스템 등에서도 밝혀진 바 있으며[5, 29-31], 또한 보조계면활성제 사슬 길이 증가가 마이크로에멀전의 가용화에 미치는 결과는 연속상 오일의 사슬 길이 및 molar volume 감소, 계면활성제 친수기 감소 및 소수기 증가, salinity 증가 등에서도 동일한 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다[4, 5, 29-34]. 그러나 보조계면활성제 사슬 길이 증가에 따라 마이크로에멀전의 계면활성제와 보조계면활성제로 이루어진 계면의 곡률이 증가할 뿐 아니라 마이크로에멀전 액적의 rigidity도 상대적으로 증가하게 되며, 이러한 결과는 AgCl 나노입자 제조에 있어서 마이크로에멀전 사이의 반응 속도, 즉 intermicellar exchange rate에 영향을 미치며, 따라서 생성되는 입자의 크기와 분포도에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

### 3-2. AgCl 나노입자 제조

연속상의 오일로서 isooctane을 사용하여 NP 계열 비이온 계면활성제 첨가가 AgCl 나노입자의 크기 및 분포에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 Fig. 1에 나타난 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 중에서 AOT 농도 15 wt%, 연속상 오일 isooctane 농도 82 wt%, 그리고 무기염 수용액 농도 3 wt%에 해당하는 조성 조건을 선택하였으며, AgNO<sub>3</sub>과 NaCl의 농도는 0.1 M로 모두 고정시킨 상태에서 실험을 수행하였다. 비이온 계면활성제로는 NP-4, NP-5, NP-6을 사용하여 실험

**Table 2. Effect of nonionic surfactant on AgCl nanoparticles in 15 wt% AOT, 3 wt% aqueous solution of 0.1 M inorganic salts and 82 wt% isooctane system at 25 °C**

Nonionic surfactant	NP/AOT molar ratio	Average size (nm)	Number of particles
None	0	9.54	78
NP-4	0.1	9.57	66
NP-4	0.5	11.46	125
NP-5	0.1	24.58	50
NP-5	0.5	16.97	200
NP-6	0.1	16.14	28
NP-6	0.5	9.36	67

을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다.

Table 2와 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 NP 계면활성제를 첨가한 경우에는 NP 계면활성제를 첨가하지 않은 시스템과 비교하여 생성된 입자의 평균 크기는 10~25 nm로서 일반적으로 입자의 평균 크기가 증가하며, 분포도가 넓어짐을 알 수 있다. 이는 NP 계열의 비이온 계면활성제를 첨가할 경우, NP 계면활성제의 친수적 성향으로 인하여 마이셀 내의 AOT 계면활성제 머리 부분에 위치하여 부풀려진 마이셀을 형성하여 마이크로에멀전의 계면강도를 보다 유연하게 만들기 때문이다[15, 19]. 따라서 Ag<sup>+</sup>를 포함한 마이크로에멀전과 Cl<sup>-</sup>을 포함한 마이크로에멀전 사이의 반응속도는 훨씬 빨라지게 되어 입자핵 생성속도와 비교하여 입자의 성장 속도가 더욱 증가하게 된다. 또한 Table 2에서 볼 수 있듯이 NP-4를 A/S 기준으로 각각 0.1, 0.5 만큼 첨가한 경우에 생성된 입자의 크기가 각각 10~15 nm, 10~20 nm로서 NP-5와 NP-6를 각각 첨가한 경우와 비교하여 작은 크기의 입자가 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 상평형 실험 결과에서 언급한 바와 같이 NP-4의 경우에 형성된 마이셀의 크기가 NP-5와 NP-6의 계면활성제 시스템과 비교하여 작기 때문이다. 반면에 NP-5는 NP-4와 NP-6에 비하여 큰 마이셀을 형성하며, 긴 터널 형태를 갖는 구조적 특성으로 인하여 생성된 입자의 분포도가 보다 불균일하고 입자가 15~30 nm까지 성장하는 것을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. NP-6의 경우에는 형성된 마이셀의 크기가 NP-4 보다는 크고 NP-5 보다는 작으므로 10~20 nm 크기의 입자가 주로 생성되었다. 또한 Table 2의 결과로부터 NP 비이온 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 보다 많은 개수의 입자가 생성됨을 확인할 수 있다. 이는 비이온 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 마이크로에멀전의 계면강도가 보다 유연하게 됨으로써 Ag<sup>+</sup>를 포함한 마이크로에멀전과 Cl<sup>-</sup>을 포함한 마이크로에멀전 사이의 반응속도가 빨라지기 때문인 것으로 생각된다.

Figs. 2~3에 나타난 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 보조계면활성제의 사슬 길이 및 첨가량이 AgCl 나노입자의 크기 및 분포에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 중에서 AOT 농도 15 wt%, 연속상 오일 isooctane 농도 82 wt%, 그리고 무기염 수용액 농도 3 wt%에 해당하는 조성 조건을 선택하였으며, AgNO<sub>3</sub>과 NaCl의 농도는 0.1 M로 모두 고정시킨 상태에서 실험을 수행하였다. 보조계면활성제로는 n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-nonanol, benzyl 알코올 등을 선정하여 해당되는 조성 조건에서 A/S 비율을 0.1, 0.5로 각각 첨가하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 3에 요약하여 나타내었고 결과의 일부를 Fig. 5에 나타내었다.

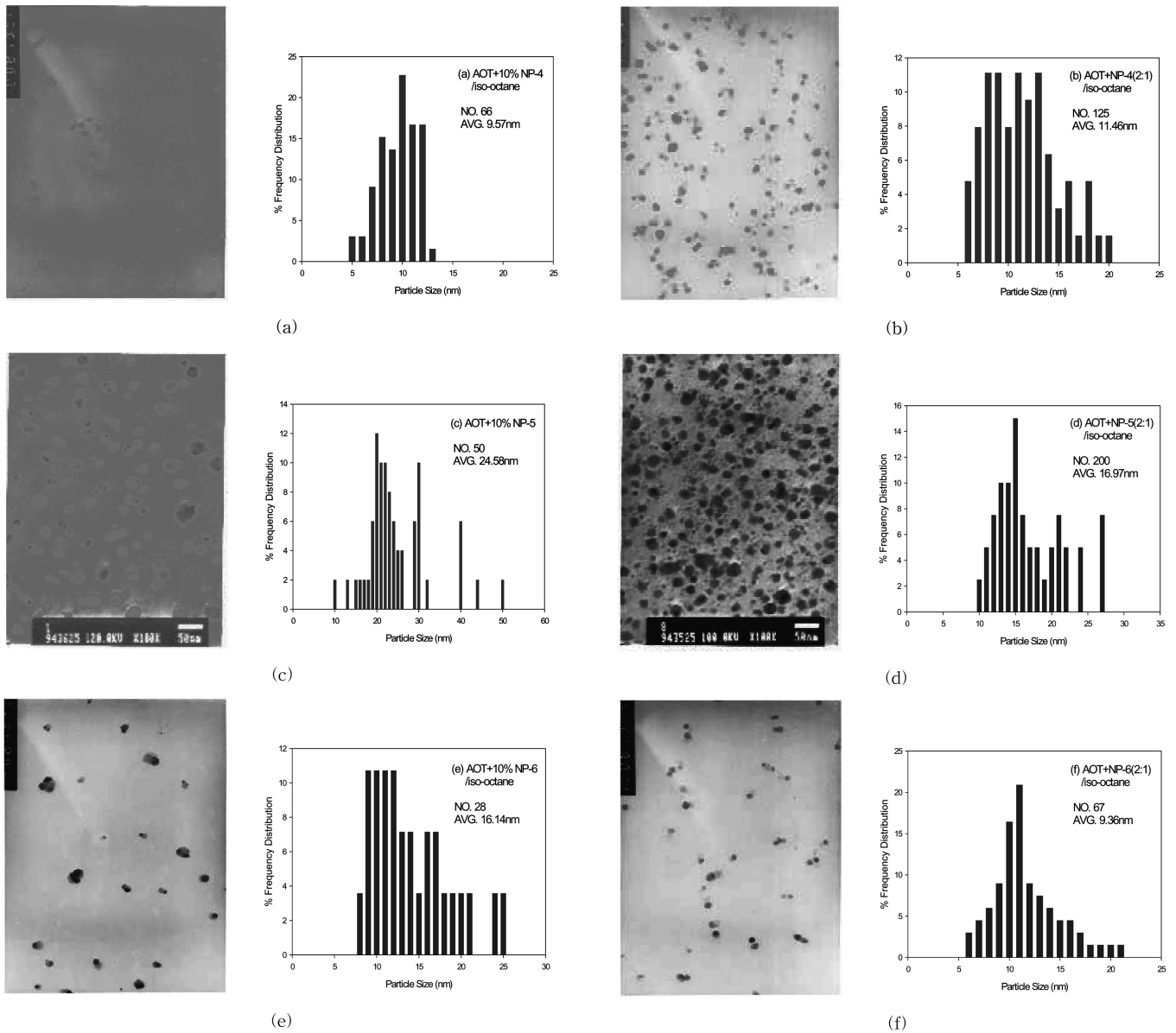


Fig. 4. Effect of nonylphenol ethoxylate on AgCl nanoparticles prepared by using 15% AOT, 82% n-heptane and 3% aqueous solution on a weight basis at 25 °C ( $\times 100,000$ ); (a) NP-4/AOT= 0.1, (b) NP-4/AOT=0.5, (c) NP-5/AOT=0.1, (d) NP-5/AOT=0.5, (e) NP-6/AOT=0.1, (f) NP-6/AOT=0.5.

Table 3에 나타난 것처럼 n-hexanol, n-heptanol, n-nonanol 등과 같이 비교적 소수성을 띤 알코올을 보조계면활성제로 첨가함에 따라 일반적으로 생성된 AgCl 나노입자의 크기는 감소하나 개수는 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 첨가한 알코올의 사슬 길이와 첨가량을 증가시킴에 따라 생성된 입자의 평균 크기는 감소하고 개수가 증가함을 확인할 수 있다. 예를 들어 보조계면활성제로서 n-hexanol n-heptanol, n-nonanol 등을 A/S 기준으로 0.1 만큼 첨가한 경우에 생성된 입자의 평균 크기는 각각 5.60 nm, 5.93 nm, 4.16 nm로서 일반적으로 보조계면활성제의 사슬 길이를 증가시킴에 따라서 감소하였고, 특히 n-nonanol을 첨가한 경우 4-5 nm 정도의 평균 크기를 갖는 입자가 많이 형성됨을 볼 수 있다. 또한 보조계면활성제로 사용한 소수성 알코올의 첨가량이 증가할수록 AgCl 나노입자의 평균 크기는 증가하지만 생성된 입자의 개수는 감소하였다.

한편 n-propanol, n-butanol, n-pentanol 등과 같이 비교적 친수성

의 알코올을 A/S 기준으로 0.1 만큼 첨가한 경우에는 입자의 평균 크기와 개수에 큰 영향이 없었다. 그러나 첨가량을 A/S 기준으로 0.5 만큼 증가시킴에 따라 입자의 평균 크기는 감소하고 개수는 증가하였다. 예를 들면 Table 3에서 볼 수 있듯이 n-butanol을 A/S 기준으로 0.1 만큼 첨가한 경우 생성된 AgCl 입자의 평균 크기는 9.54 nm에서 9.05 nm로 약간 감소하며, 첨가량을 A/S 기준으로 0.5로 증가시킨 경우에는 입자의 평균 크기가 7.46 nm로 감소하고 개수는 78개에서 188개로 크게 증가하였다. 또한 고리 가지를 가지는 benzyl 알코올을 첨가한 경우에도 AOT를 단독으로 사용한 경우와 비교하여 약간 작은 크기의 AgCl 입자가 형성되고 개수는 첨가한 양에 비례하여 증가하였다.

W/O 마이크로에멀전에 의한 나노입자 생성은 매우 복잡한 과정을 거쳐 형성되나 입자핵 형성과 입자 성장 과정으로 크게 나눌 수 있고 최종적으로 생성되는 입자의 평균 크기 및 개수에 큰 영향을

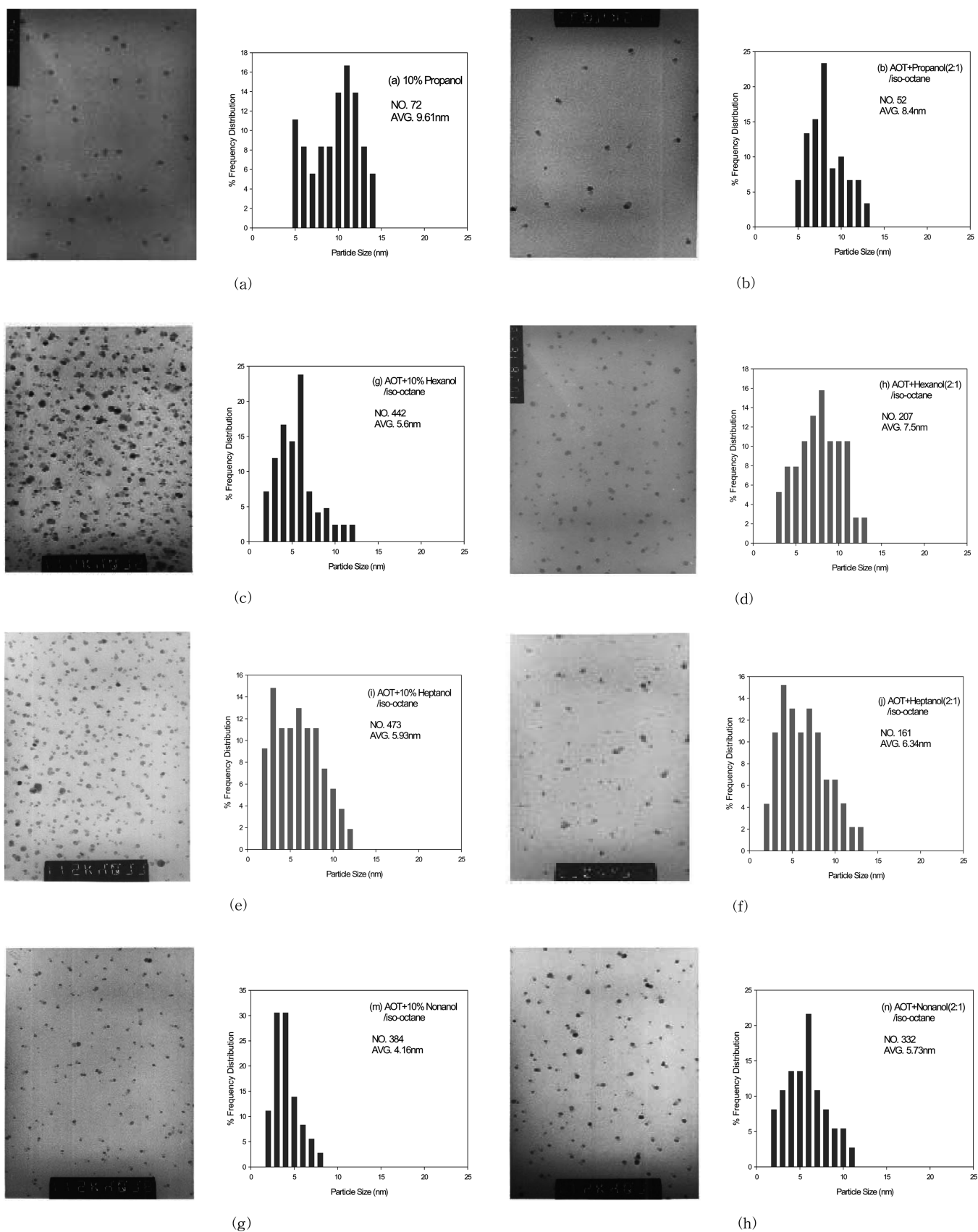


Fig. 5. Effect of alcohol on AgCl nanoparticles prepared by using 15% AOT, 82% n-heptane and 3% aqueous solution on a weight basis at 25 °C; (a) n-propanol/AOT=0.1 ( $\times 100,000$ ), (b) n-propanol/AOT=0.5 ( $\times 115,000$ ), (c) n-hexanol/AOT=0.1 ( $\times 115,000$ ), (d) n-hexanol/AOT=0.5 ( $\times 100,000$ ), (e) n-heptanol/AOT=0.1 ( $\times 115,000$ ), (f) n-heptanol/AOT=0.5 ( $\times 115,000$ ), (g) n-nonanol/AOT=0.1 ( $\times 115,000$ ), (h) n-nonanol/AOT=0.5 ( $\times 115,000$ ).

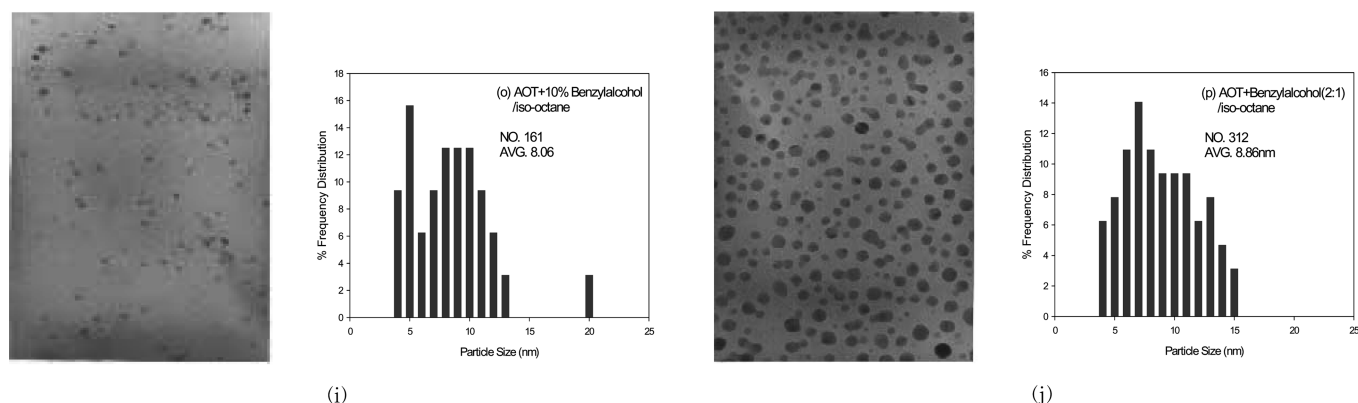


Fig. 5. (continued). (i) benzyl alcohol/AOT=0.1 ( $\times 100,000$ ), (j) benzyl alcohol/AOT=0.5 ( $\times 200,000$ ).

**Table 3. Effect of cosurfactant on AgCl nanoparticles in 15 wt% AOT, 3 wt% aqueous solution of 0.1 M inorganic salts and 82 wt% isoctane system at 25 °C**

Cosurfactant	A/S molar ratio	Average size (nm)	Number of particles
None	0	9.54	78
n-Propanol	0.1	9.61	72
n-Propanol	0.5	8.40	52
n-Butanol	0.1	9.05	72
n-Butanol	0.5	7.46	188
n-Pentanol	0.1	9.06	64
n-Pentanol	0.5	6.67	184
n-Hexanol	0.1	5.60	442
n-Hexanol	0.5	7.50	207
n-Heptanol	0.1	5.93	473
n-Heptanol	0.5	6.34	161
n-Nonanol	0.1	4.16	381
n-Nonanol	0.5	5.73	332
Benzyl alcohol	0.1	8.06	161
Benzyl alcohol	0.5	8.86	312

미치는 것으로 알려져 있다[4, 5, 19, 20, 28, 35-40]. 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(hydrophilic lipophilic balance) 등의 계면활성제의 화학적 구조와 농도, 전구체의 종류, 구조 및 농도, 온도, pH, 첨가물 및 counterion의 존재유무, 마이셀의 packing density 등에 의하여 좌우된다. 한편 입자 성장 과정에서 마이크로에멀전 시스템에서의 반응물의 교환 속도(intermicellar exchange rate)는 입자핵 생성 속도(nucleation growth rate)와 입자 성장 속도(particle growth rate)에 영향을 미치며, 따라서 생성되는 입자의 개수와 크기에 영향을 미친다.

본 실험에서 보조계면활성제로 사용한 알코올의 사슬 길이를 증가시키기에 따라 계면의 곡률과 interfacial rigidity는 증가하며, 따라서 알코올의 사슬 길이 변화가 생성된 입자 특성에 미치는 영향은 두 영향 인자의 상대적인 크기에 의하여 결정된다[4-6, 28-33]. 마이크로에멀전 필름의 rigidity가 증가함에 따라서  $Ag^+$ 를 포함한 마이크로에멀전과  $Cl^-$ 를 포함한 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 반응물의 교환 속도(intermicellar exchange rate)는 감소하게 된다. 또한 소수성 보조계

면활성제의 첨가량을 증가시킬수록 마이크로에멀전 필름 상에 존재하는 A/S 비율이 증가하여 곡률과 interfacial rigidity는 증가한다. 따라서 보조계면활성제의 사슬 길이 및 첨가량 증가에 따른 마이크로에멀전의 rigidity 증가 효과만을 고려할 경우에는 intermicellar exchange rate가 느려지게 되어 생성되는 입자의 크기는 증가하고 개수는 감소하게 된다. 이러한 소수성 보조계면활성제의 사슬 길이 증가에 따른 intermicellar exchange rate 감소는 연속상 오일의 사슬 길이를 감소시킨 경우에도 관찰되었다[4-6, 19, 28].

반면에 매우 rigid한 계면을 갖는 마이크로에멀전 시스템의 경우에 있어서 보조계면활성제의 사슬 길이 변화에 따른 intermicellar exchange rate 변화는 거의 무시할 수 있는 반면에 마이크로에멀전 집합체의 곡률에 커다란 영향을 준다. 즉, 보조계면활성제의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature는 감소하게 된다. 따라서 매우 rigid한 계면을 갖는 마이크로에멀전 시스템의 경우와 같이 intermicellar exchange rate가 느린 경우에는 입자핵 생성 및 입자 성장은 주로 intramicellar 과정에 의하여 일어나게 되며, 입자핵의 생성 속도는 매우 느리나 입자의 생성 속도는 비교적 빠르게 진행된다. 따라서 보조계면활성제의 사슬길이 증가에 따라 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature는 감소하게 되므로 최종적으로 생성되는 입자의 크기는 감소하게 된다. 이러한 경향은 Figs. 2와 3에 나타난 AOT 계면활성제 시스템에서 보조계면활성제의 사슬길이 증가가 단일상의 마이크로에멀전 영역에 미치는 영향에 관한 실험결과로부터 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature 감소 영향이 마이크로에멀전 액적 사이의 상호인력 감소 영향에 비하여 상대적으로 큰 것보다도 부합하는 것을 알 수 있다.

비교적 친수성의 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature에 미치는 영향보다는 마이크로에멀전 필름의 rigidity에 미치는 영향이 상대적으로 크다. 따라서 친수성의 알코올 첨가는 마이크로에멀전 필름을 보다 flexible하게 하며, 이는  $Ag^+$ 를 포함한 마이크로에멀전과  $Cl^-$ 를 포함한 마이크로에멀전 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermicellar exchange를 증가시키게 된다. 따라서 핵이 생성되는 속도가 매우 빠르기 때문에 입자의 개수는 증가하나 일단 마이크로에멀전 사이의 교환 반응이 일어나면 입자의 성장에 필요한 반응물이 충분하지 않으므로 입자 생성 속도가 감소하여 생성되는 입자의 크기는 상대적으로 작아지게 된다. 한편 첨가제로 고

리 가치를 가지는 benzyl 알코올을 첨가한 경우에도 사슬 길이가 짧은 친수성의 알코올의 경우와 마찬가지로 마이크로에멀전 필름을 보다 유연하게 한다. 따라서 입자 형성 시 반응 속도가 증가하기 때문에 첨가제를 사용하지 않은 시스템에 비하여 약간 작은 입자가 형성되고 개수는 첨가한 양에 비례하여 증가하게 된다. 이러한 친수성의 보조계면활성제를 첨가함에 따라서 생성된 나노 입자의 평균 크기가 감소하고 개수가 증가하는 경향은 AOT 계면활성제 시스템에 benzyl 알코올 혹은 poly(oxyethylene) alkyl ether의 비이온 계면활성제를 각각 첨가한 경우에도 발표된 적이 있다[15, 28].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AOT 계면활성제, isooctane, 무기염 수용액으로 이루어진 시스템에 NP 계열의 비이온 계면활성제와 보조계면활성제의 첨가가 각각 AgCl 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 살펴 보았다. 이를 위하여 상평형 실험을 수행하여 AOT 계면활성제 시스템의 W/O 마이크로에멀전 형성 영역에 미치는 첨가제의 영향에 관하여 살펴보았으며, 이 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 AgCl 나노입자를 제조하여 상평형 실험 결과와의 관계를 살펴보았다.

AOT 계면활성제, 무기염 수용액, isooctane의 연속상 오일로 이루어진 삼성분 시스템에 NP계 비이온 계면활성제를 첨가하면 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전이 보다 넓은 영역에서 형성되었으며, 또한 일반적으로 첨가한 비이온 계면활성제의 친수성이 증가할수록 단일상의 존재 영역이 증가하였다. 이는 첨가한 비이온 계면활성제의 친수성이 증가함에 따라 역마이셀 속으로 침투해 들어가는 수용액의 양이 증가하기 때문이다. 한편 AOT 계면활성제, 무기염 수용액, 오일로 이루어진 삼성분 시스템에 보조계면활성제로 알코올을 첨가한 경우, 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 단일상으로 존재하는 마이크로에멀전이 보다 좁은 영역에서 형성되었으며, 이는 첨가한 보조계면활성제의 사슬 길이가 증가하거나 첨가량이 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature가 감소하기 때문으로 생각된다.

상평형 실험 결과에 의하여 결정된 단일상의 W/O 마이크로에멀전 영역 내에 해당하는 조건에서 AgCl 나노입자 제조 실험을 수행한 결과, 일반적으로 첨가한 비이온 계면활성제의 친수기가 증가할수록 생성되는 입자의 평균 크기와 분포도가 증가하였다. 이는 비이온 계면활성제 첨가에 따라 역마이셀의 계면이 보다 유연하게 되어서 반응물  $Ag^+$ 와  $Cl^-$ 를 각각 포함하고 있는 두 개의 마이크로에멀전 사이의 반응속도, 즉 intermicellar exchange rate가 증가하기 때문이다. 한편, 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 첨가한 알코올의 사슬 길이에 따라 생성되는 AgCl 나노입자의 평균 크기와 개수가 달라짐을 알 수 있었다. 즉, 소수성 보조계면활성제를 첨가한 경우에는 사슬 길이가 증가할수록 생성되는 입자의 평균 크기는 작아지고 매우 균일하고 입도 분포가 조밀한 입자가 생성되었다. 이는 첨가한 알코올의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀전의 radius of spontaneous curvature가 감소하기 때문이다. 반면에 친수성 보조계면활성제를 소량 첨가한 경우에는 생성된 입자의 평균 크기와 개수에 큰 영향을 미치지 않았으나 첨가량을 증가시킴에 따라 intermicellar exchange rate가 증가하여 생성된 입자의 평균 크기는 감소하고 개수는 증가하였다.

#### 참고문헌

1. Aldinger, F. and Kalic, H. J., "The Importance of Chemistry in the Development of High-Performance Ceramics," *Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**(5), 371-381(1987).
2. Seo, W. S., Kim, T. W., Sung, J. S. and Song, K. C., "Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 78-83(2004).
3. Suh, D. J., Park, O. O., Jung, H. T. and Kwon, M. H., "Optical Properties and Characteristics of the CdSe Nanoparticles Synthesized at Room Temperature," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 529-533(2002).
4. 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).
5. 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).
6. 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(2), 174-185(2003).
7. 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).
8. Shjn, S. I. and Oh, S. G., "Preparation of Nanoparticles Using Surfactants," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **4**(2), 40-47(2001).
9. 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(1), 75-79(2003).
10. 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).
11. 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).
12. Tanaka, R. and Shiromizu, T., "Stepwise Process Forming AOT W/O Microemulsion Investigated by Dielectric Measurements," *Langmuir*, **17**(26), 7995-8000(2001).
13. Li, Y. C. and Park, C. W., "Particle Size Distribution in the Synthesis of Nanoparticles Using Microemulsions," *Langmuir*, **15**(4), 952-956(1999).
14. Nagarajan, R. and Ruckenstein, E., "Molecular Theory of Microemulsions," *Langmuir*, **16**(16), 6400-6415(2000).
15. 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," *Langmuir*, **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., Tapeç, 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. 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).
  21. 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).
  22. 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).
  23. 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).
  24. 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 AgCl Octahedral Microcrystals," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(3), 247-252(2002).
  25. 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).
  26. Andreeva, A. I., Krasovskii, A. N. and Novikov, D. V., "Photosensitive Gelatin Layers Based on AgCl 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 AgCl 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., "Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, **170**(1), 8-17(1995).
  38. Arraigada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Preparation of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Non-ionic Reverse Micellar System," *Colloids Surf.*, **50**, 321-339(1990).
  39. Arraigada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Phase and Dispersion Stability Effects in the Synthesis of Silica Nanoparticles in a Nonionic Reverse Microemulsion," *Colloids Surf.*, **69**(2-3), 105-115(1992).
  40. Arraigned, 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).