Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 2, April, 2008, pp. 356-368

보조계면활성제가 비이온 계면활성제의 Water in Oil 마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조에 미치는 영향

김태훈 · 임종주†

동국대학교 생명화학공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가 26
(2007년 9월 27일 접수, 2007년 11월 19일 채택)

Effect of Cosurfactant on Preparation of Silica Nanoparticles using Water in Oil Microemulsion of Nonionic Surfactant

TaeHoon Kim and JongChoo Lim†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 26, 3-ga, Pil-dong, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 27 September 2007; accepted 19 November 2007)

요 약

본 연구에서는 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제 첨가가 단일상의 마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 동일한 연속상의 오일을 사용한 경우, 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역은 계면활성제와 연속상 오일의 상호작용에 의하여 결정되었다. 예를 들어 연속상 오일로 cyclohexane을 사용한 경우에는 실험에 사용한 NP(nonylphenol ethoxylate) 계면활성제 중에서 NP-5가 가장 넓은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타냈으며, NP-4가 가장 좁은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타내었다. NP 계면활성제 시스템에 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우, 단일상의 영역은 연속상 오일의 종류에 따라 증가 또는 감소하였다. 예를 들어, cyclohexane과 isooctane 시스템에서는 n-propanol 첨가에 따라 단일상의 마이크로에멀젼 영역은 감소하나 n-heptane 시스템의 경우에는 증가하였다. 실리카 나노입자 실험을 수행한 결과에 의하면 NP 계면활성제 시스템의 경우 보조계면활성제를 첨가함에 따라 한 상의 영역에서의 제조와 관계없이 많은 수의 불균일한 입자가 생성되었다. LA-5 계면활성제와 n-heptane 시스템에서의 n-propanol 첨가는 입자의 크기는 감소하며, 개수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 n-propanol 첨가량이 증가함에 따라 계면활성제의 소수 결합이 증가하여 마이크로에멀젼 사이의 상호 물질 교환이 잘 일어나지 않기 때문으로 생각된다.

Abstract – The effects of cosurfactant on silica nanoparticles were investigated in systems containing surfactant, oil and aqueous ammonia solution where nanoparticles were prepared using a single phase water-in-oil (W/O) microemulsion. For the same oil phase, a single phase region was dependent on the interaction between surfactant and oil. For the cyclohexane system, NP-5 surfactant showed a wider single phase region than NP-4. The addition of n-propanol as a cosurfactant resulted in an increase or a decrease of a single phase W/O microemulsion region depending on the continuous oil phase. For both cyclohexane and isooctane systems, the addition of n-propanol resulted in a decrease in the single phase region. On the other hand, for n-heptane system, the addition of n-propanol expanded a single phase W/O microemulsion region. Silica nanoparticles prepared within a single phase region showed that relatively large number of particles of irregular shape were obtained with the addition of n-propanol to NP surfactant system. The addition of n-propanol to LA-5 surfactant and n-heptane system produced a decrease in average particle size and an increase in the number of particles formed due to a decrease in the intermicellar exchange rate among microemulsion droplets.

Key words: Silica Nanoparticles, Nonionic Surfactant, Water in Oil Microemulsion, Cosurfactant

1. 서 론

오늘날 다양하게 쓰이는 나노입자 제품은 전기적, 광학적, 기계적 그리고 화학적인 면에서의 여러 장점으로 신소재, 반도체, 화장품, 의약품, 촉매, 정밀유리, 페인트, 영상기록물질 등의 많은 기술 분야에 적용되고 있으며, 앞으로 더욱 응용범위가 넓어질 것으로 예상되고 있다[1]. 이러한 나노입자의 제조는 고전적으로 용융법을 많이 사용하였으나 높은 에너지를 필요로 하며, 불순물의 제거가 어려워 세라믹 제품의 물리적 기계적 강도를 감소시키는 단점들을 가지고 있다. 이러한 단점들을 해결할 수 있는 기술 요구가 증대되면서 화

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

학적 기법을 기초로 한 제조방법에 대한 관심이 점차 커져 왔는데, 첫째, 금속이 함유된 수용성 또는 지용성 전구체를 분자 수준에서 혼합시키려는 시도와 둘째, 원자화, 증발, 에멀젼화 등과 같은 방법을 이용하여 작은 액적으로부터 입자를 형성함으로써 입자의 크기와 화학적 균일성을 제어하려는 시도로 구분할 수 있다. 특히 지난 수십 년간에 걸쳐 동일한 크기를 가지는 분체 또는 콜로이드를 제조하려는 시도가 이루어져왔으며, 여러 가지 방식의 기상화법과 액상 제조법을 이용하여 금속, 산화물, 황화물, 탄소화물, 질소화물 등을 제조하는 기술들이 개발되었다. 예를 들어, 기상법의 경우, 진공증발법, 에어로졸 반응법, 기상화학 방법 등은 순도가 높고 응집 현상이 적은 10 nm 이하의 미세분말 제조가 가능하지만, 반응시간이 빨라서 입도 분포의 조절이 어려운 단점이 있다. 이에 비하여 균일계 침전법, 금속염의 강제 가수분해법, 상전환법, 산화환원 반응법 등과 같은 액상 제조법은 여러 종류의 물질을 사용하여 다양한 크기와 모양을 갖고 또한 입도 분포가 좁은 분체의 제조가 가능하나, 결정화 정도가 낮고, 입자의 응집 현상이 크고, 불순물에 의한 오염 가능성이 큰 단점들을 갖고 있다[1].

최근 분자 단위의 혼합으로 균일도가 매우 높고, 안정성이 뛰어나며, 저렴한 비용 등의 많은 장점으로 인하여 마이크로에멀젼(microemulsions)을 이용한 나노입자 제조 방법이 많은 관심을 받고 있다[2-22]. 특히 W/O(water-in-oil) 마이크로에멀젼을 이용한 합성은 역마이셀(reverse micelle)이라는 계면활성제 집합체의 미세반응기(microreactor)를 이용한 방법으로 계면활성제 집합체 내에서 화학적 반응을 일으켜 입자의 핵성장(nucleation) 및 성장 속도를 조절할 수 있으며, 분자 수준에서의 조작이 가능하기 때문에 원하는 특성을 갖는 초미립자를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 마이크로에멀젼을 이용한 나노입자 제조 방법은 일반적인 에멀젼(emulsion)과 달리 열역학적인 안정성을 가지므로 일반적인 미세 입자 제조에서 일어나는 입자의 응집을 효과적으로 방지할 수 있다[2-9].

W/O 마이크로에멀젼을 이용한 나노입자 생성은 매우 복잡한 과정을 거쳐 형성되나 입자핵 형성과 입자 성장 과정으로 크게 나눌 수 있고 최종적으로 생성되는 나노입자의 평균 입자 크기 및 개수에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[9-22]. 실리카 입자의 핵생성 과정은 W/O 마이크로에멀젼 상에 가용화된 암모니아 수용액의 물과 전구체 물질 사이의 가수분해 반응에 의해 일어나며, 입자 합성에 사용하는 물/계면활성제의 몰 비율인 R값에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[15-17]. 한편 생성된 입자핵은 Brownian 운동에 의한 전구체 물질의 첨가 반응을 통하여 마이크로에멀젼 내에서 입자로 성장하는 과정과 마이크로에멀젼 사이의 충돌 및 합체 과정에서 계면활성제 필름이 파괴되면서 형성된 마이크로에멀젼 사이의 터널을 통한 물질 교환에 의하여 중합반응이 계속 진행되면서 입자가 성장하는 두 과정에 의하여 일어난다[18-22].

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(hydrophilie-lipophilie balance) 등의 계면활성제의 화학적 구조와 농도, 전구체(precursor)의 종류, 구조 및 농도, 온도, pH, 첨가물 및 counter ion의 존재유무, 마이셀의 packing density 등에 의하며 좌우된다. 한편 입자성장 과정에서 마이크로에멀젼 시스템에서의 반응물의 교환 속도(intermicellar exchange rate)는 마이크로에멀젼의 계면 강도(interfacial rigidity)에 의하여 크게 좌우되며, 계면 강도는 첨가물이나 보조계면활성제(cosurfactant)에 의하여 조절이 가능하다[23-30].

마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조에 관하여 현재까지 진행되어 온 대부분의 연구들은 주로 계면활성제 및 전구체의 종류와 물/계면활성제 비율 및 전구체의 양 변화에 따른 입자의 크기 비교와 시간에 따른 입자의 성장 속도에 관해서만 수행되었으며[15-22], 나노소재의 제조에 있어서 균일하고 미세한 입자를 얻는데 중요한 역할을 하는 단일상(single phase)의 마이크로에멀젼 형성 영역에 관해서는 체계적인 연구가 그다지 많이 수행되지 않았다[31-33]. 따라서 본 연구에서는 계면활성제, 연속상(continuous phase)의 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제를 첨가할 경우, 나노입자 제조에 적합한 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 형성 영역과 실리카 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

W/O 마이크로에멀젼 제조를 위하여 3차 증류수를 사용하였고 본 실험에서 사용한 비이온 계면활성제 nonylphenol ethoxylate의 NP-4, 5, 6과 polyoxyethylene lauryl ether의 LA-4, 5, 6은 일칠화학에서 구입하여 별다른 정제 과정을 거치지 않고 실험에 사용하였다. 여기서 NP-4와 LA-5는 ethylene oxide(OCH_2-CH_2, EO)가 각각 4 mol과 5 mol이 부가된 계면활성제를 나타내며, 실험에 사용한 계면활성제의 화학식을 Table 1에 나타내었다. 마이크로에멀젼의 연속상 오일로는 순도 98%의 n-heptane, n-decane, isooctane, cyclohexane을 Fluka에서 구입하여 각각 사용하였으며, 실리카 나노입자 제조를 위한 전구체로는 순도 99%의 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 보조계면활성제로는 순도 99%의 n-알코올의 propanol, butanol, octanol, nonanol 등을 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였고 촉매와 전구체 물질의 가수반응 용도로는 28 wt%의 암모니아 수용액을 사용하였다.

2-2. 상평형 실험

마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조를 위하여 먼저 계면활성제, 오일 그리고 암모니아 수용액의 삼성분 시스템에 대하여 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀젼 영역을 결정하기 위한 상평형 실험을 수행하였다. 이를 위하여 내경 13 mm flat-bottomed 시험관에 각 종류의 오일마다 계면활성제, 오일 그리고 암모니아 수용액의 조성을 변화시키면서 전체 질량 5 g의 시료를 제조하였으며, 제조된 시료는 와류믹서(vortex mixer)에서 약 20초간 교반한 후 ±0.1 ºC까지 온도조절이 가능한 항온조에 넣고 25 ºC에서 두 용액이 완전히 평형에 도달했을 때의 상의 종류와 수를 관찰

Table 1. Type of surfactants used during this study

Surfactant	Chemical formular
Polyoxyethylene(4) lauryl ether (LA-4)	$C_{12}H_{25}$-$(OCH_2$-$CH_2)_4OH$
Polyoxyethylene(5) lauryl ether (LA-5)	$C_{12}H_{25}$-$(OCH_2$-$CH_2)_5OH$
Polyoxyethylene(6) lauryl ether (LA-6)	$C_{12}H_{25}$-$(OCH_2$-$CH_2)_6OH$
Polyethylene(4) nonylphenyl ether (NP-4)	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_4OH$
Polyethylene(5) nonylphenyl ether (NP-5)	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_5OH$
Polyethylene(6) nonylphenyl ether (NP-6)	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_6OH$

하였다. 마이크로에멀젼 형성 영역은 해당되는 시료가 두상으로 분리되거나 lamellar liquid crystalline phase(L_α)로 전이되는 경계점을 기준으로 하여 설정하였다. 여기서 L_α는 두상으로 분리된 시료와는 달리 육안에 의한 관찰이 불가능하므로 cross polarizer를 사용하여 관찰하였으며, 위에서 얻은 결과를 바탕으로 계면활성제 시스템에 대한 상평형도(phase diagram)를 작성하였다[31-33].

2-3. 입자제조 실험 및 분석

실리카 나노입자 제조 실험을 위하여 우선 상평형 실험 결과로부터 얻은 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역 내에 해당하는 조성을 선택하였다. 실리카 나노입자는 마이크로에멀젼 조성을 기준으로 하여 전구체 TEOS를 mol 비 기준으로 암모니아 수용액/TEOS의 비율이 6이 되게 첨가한 후 magnetic stirrer를 사용하여 700 rpm 조건에서 72시간 동안 충분히 교반하면서 제조하였다. 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 얻었다. TEM 사진 촬영을 위해서는 입자 제조 실험 직후 바로 시료를 채취하여 carbon이 코팅된 copper grid(200 Mesh) 위에 분산시킨 다음 오일을 제거하기 위하여 실온에서 하루 동안 건조시킨 후 측정하였으며, 입자의 평균 크기와 분포도는 image analyzer(BumMi Universe)를 사용하여 분석하였다[31-33].

3. 결과 및 토론

마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조를 위하여 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액 시스템에 대한 상평형 실험을 수행하였다. 계면활성제로는 nonylphenol ethoxylate의 NP-4, 5, 6과 polyoxyethylene lauryl ether의 LA-4, 5, 6의 비이온 계면활성제를 사용하였고 연속상의 오일로는 n-heptane, n-decane, isooctane, cyclohexane을 각각 사용하였다.

Fig. 1은 NP 계면활성제 시스템에서 n-propanol 첨가가 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 형성 영역에 미치는 영향에 관한 실험 결과로서, 상평형도(phase diagram)에 나타낸 경계선은 각각의 시스템에서의 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역을 결정하는 최대 암모니아 수용액 조성을 나타낸 것이다. 즉, 경계선 아래에 해당하는 지역은 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀젼을 나타내며, 경계선 위에 해당하는 지역은 과잉의 수용액이 첨가됨에 따라 W/O 마이크로에멀젼과 excess water phase가 평형을 이루는 두 상으로 존재하는 영역을 나타낸 것이다[21, 31-33].

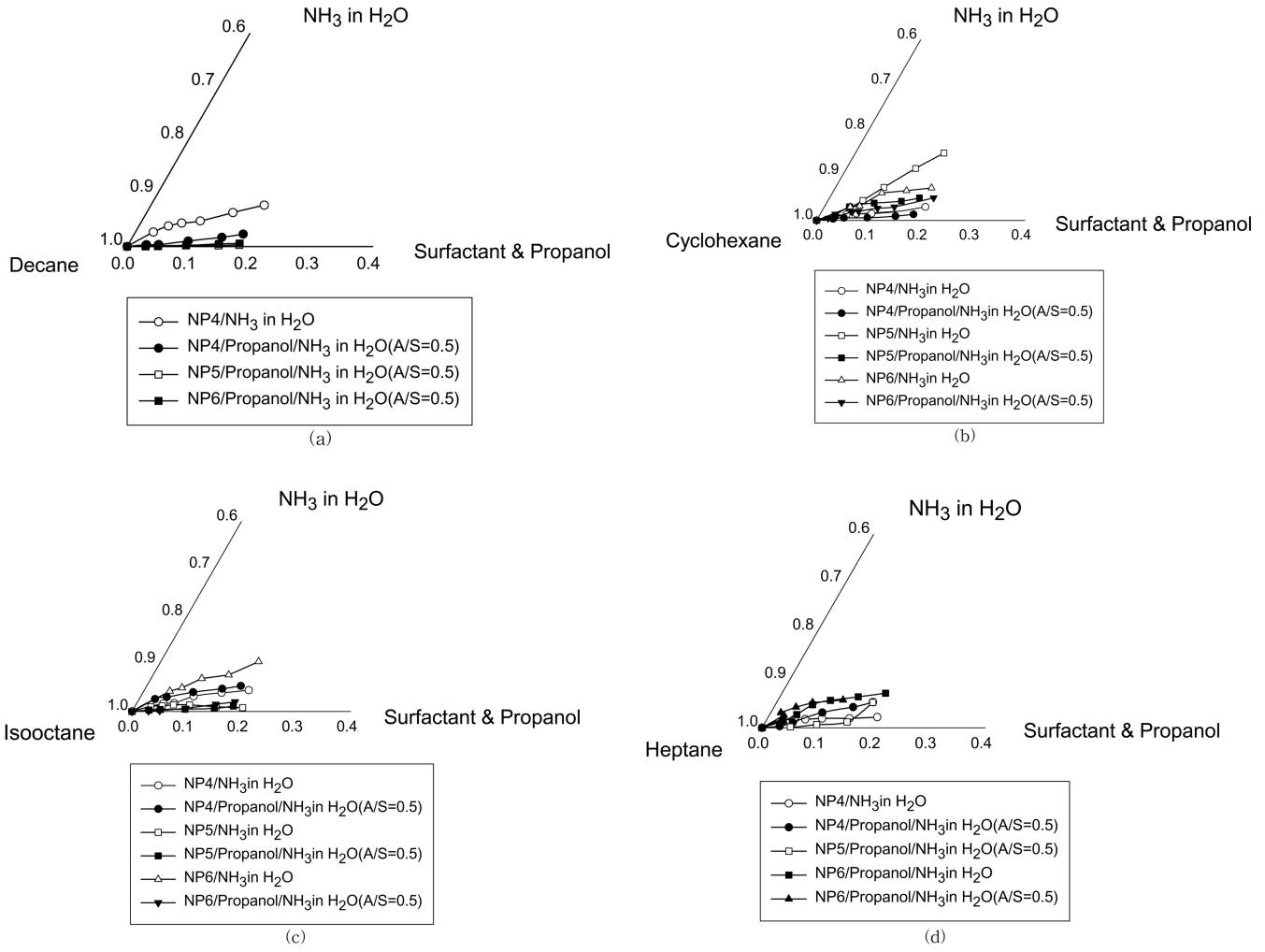


Fig. 1. Effect of n-propanol on phase region of water in oil microemulsion in systems containing NP surfactant, oil and aqueous ammonia solution at 25 °C; (a) n-decane, (b) cyclohexane, (c) isooctane, (d) n-heptane.

Decane을 연속상의 오일로 사용한 경우, NP 계면활성제 시스템에 대한 상평형 실험 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 보조계면활성제로 n-propanol을 NP-5와 NP-6의 비이온 계면활성제 시스템에 각각 첨가한 경우에는 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역이 매우 작게 형성되었다. NP-4의 경우, 보조계면활성제로 n-propanol을 첨가한 경우 단일상의 영역은 감소하였는데 이는 보조계면활성제가 계면활성제의 소수기 부분에 위치하여 소수기와 강한 인력을 작용하게 되므로 물이 마이크로에멀젼 내부로 penetration하기 어렵기 때문이다.

Fig. 1(b)에는 cyclohexane을 연속상의 오일로 사용한 경우에 있어서 n-propanol 첨가가 단일상의 마이크로에멀젼 상평형 실험에 미치는 결과를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 NP 계면활성제 시스템에 n-propanol을 첨가한 경우는 보조계면활성제를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 단일상의 크기는 NP-5 > NP-6 > NP-4의 순으로 동일한 경향을 나타내었다. 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 계면회합체를 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 크지만 NP-5보다는 작으므로 단일상의 마이크로에멀젼 영역은 NP-4, NP-6, NP-5의 순서로 증가하며 이러한 경향은 다른 연구 결과에서도 알려진 바 있다[15]. 또한 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우 단일상의 영역이 감소하는 결과를 얻었다.

Fig. 1(c)에 나타낸 isooctane의 경우는 보조계면활성제 첨가 시 단일상의 영역은 NP-4의 경우에는 증가하였고 반면에 NP-5와 NP-6의 경우에는 감소하였다. 이와 같은 결과는 마이크로에멀젼 시스템에서의 계면활성제와 보조계면활성제의 상호작용으로 인한 것으로 생각된다. 첨가한 보조계면활성제의 일부는 오일 상으로 partitioning하거나 마이크로에멀젼 상에 가용화되어 있는 물웅덩이 부분에 용해되고 나머지는 계면활성제 필름 부분에 위치하게 된다. 연속상의 오일, 물웅덩이 그리고 계면활성제 필름에 위치하는 보조계면활성제의 상대적인 양은 보조계면활성제 종류, 연속상 오일의 사슬 길이 및 몰부피, 계면활성제, salinity, pH 및 온도 등에 의하여 결정된다[25-30]. NP-5와 NP-6과 같이 NP-4에 비하여 보다 친수성을 가진 계면활성제 시스템에 비교적 사슬 길이가 짧은 알코올을 보조계면활성제로 첨가하게 되면 일부의 보조계면활성제는 마이크로에멀젼 내의 계면활성제 필름 부분에 위치하여 계면의 곡률(curvature)을 증가시키고 interfacial 필름을 보다 rigid하게 함으로써 가용화되는 수용액의 양은 감소하게 된다. 반면에 NP-4와 같이 친수성이 작은 계면활성제에 보조계면활성제를 첨가하게 되면 일부분의 보조계면활성제는 오일 상으로 partitioning하며, 대부분은 물웅덩이 부분에 용해된다. 따라서 물웅덩이에 위치한 보조계면활성제는 계면의 곡률을 감소시키고 계면의 필름을 보다 flexible하게 만든다.

연속상 오일로 n-heptane을 사용한 경우에는 Fig. 1(d)에 나타낸 것처럼 NP-6과 NP-4 시스템에서는 보조계면활성제 첨가에 따라 단일상의 영역이 증가하였으며, 반면에 NP-5 경우에는 감소하였다. 또

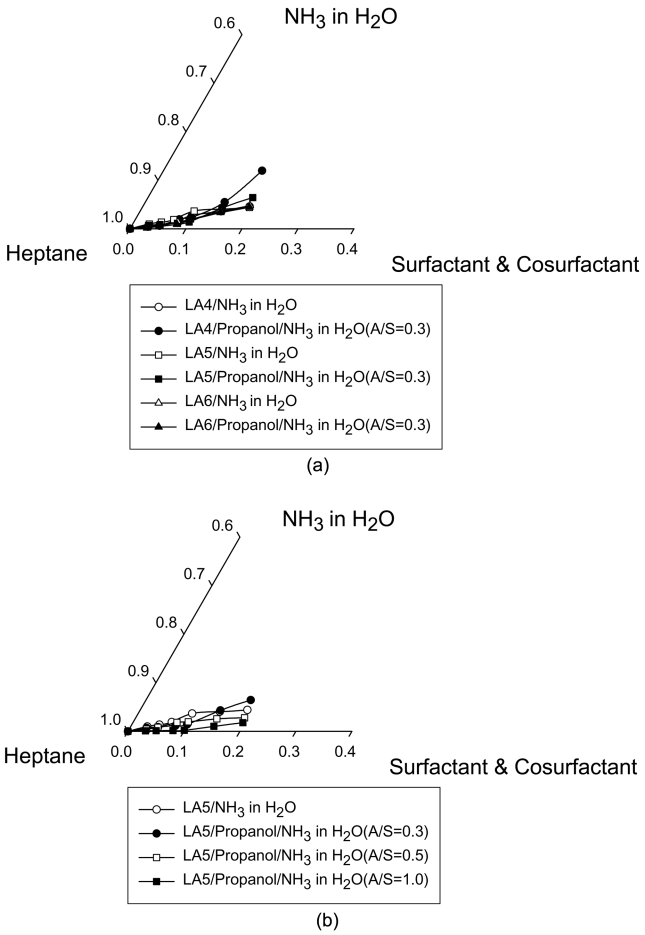


Fig. 2. Effect of n-propanol on phase region of water in oil microemulsion in systems containing LA-5 surfactant, n-heptane and aqueous ammonia solution at 25 °C.

한 단일상의 크기는 NP-6 ≈ NP-4 > NP-5의 순서로 나타났으며, isooctane 시스템과 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 결과에 의하면 NP-5 계면활성제의 경우에는 주로 연속상의 오일이 고리 구조를 갖는 경우에만 한상의 영역을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 NP-5 계면활성제 분자 사이의 회합력(association strength)이 NP-4와 NP-6의 중간 정도로 계면의 곡률이 오일 혹은 물 쪽으로 배향되는 것이 아니라 planar한 형태를 갖기 때문이다[15]. 반면에 NP-6 계면활성제의 경우에는 계면활성제 분자 사이의 결합력이 상당히 크므로 NP-5에 비하여 오일의 사슬 길이보다는 고리 구조를 갖는 오일의 극성기에 더 큰 영향을 받으며, NP-4는 상당히 약한 결합의 구조로 인하여 오일의 사슬 길이의 영향이 크기 때문인 것으로 생각된다[15].

LA 계열 계면활성제의 경우, 동일한 오일에 대하여 단일상의 영역은 LA-4 > LA-5 > LA-6의 순으로 나타났으며, 보조계면활성제 첨가의 경우도 동일한 경향을 나타내었다. 연속상 오일로 n-heptane을 사용한 경우, LA 계열 계면활성제에 n-propanol 첨가에 따른 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역을 Fig. 2에 나타내었다. 보조계면활성제 첨가에 따른 단일상의 영역은 LA-4는 약간 증가하고 LA-5는 약간 감소하였으며, LA-6의 경우에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

LA-5 계면활성제와 n-heptane 시스템에 보조계면활성제의 사슬

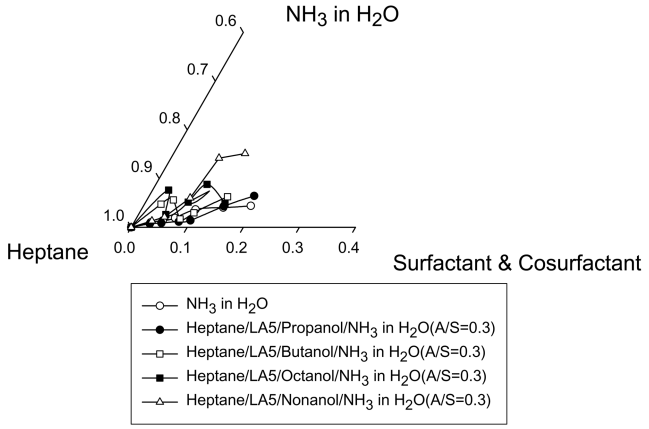


Fig. 3. Effect of alcohol on phase region of water in oil microemulsion in systems containing LA surfactant, n-heptane and aqueous ammonia solution at 25 °C; (a) LA series surfactant, (b) LA-5 surfactant.

길이를 변화시키면서 첨가한 상평형 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 보조계면활성제로 n-propanol을 첨가 시 단일상의 마이크로에멀젼 영역은 약간 감소하였으며, 반면에 n-butanol, n-octanol, n-nonanol을 각각 첨가한 경우에는 단일상의 영역이 증가함을 볼 수 있다.

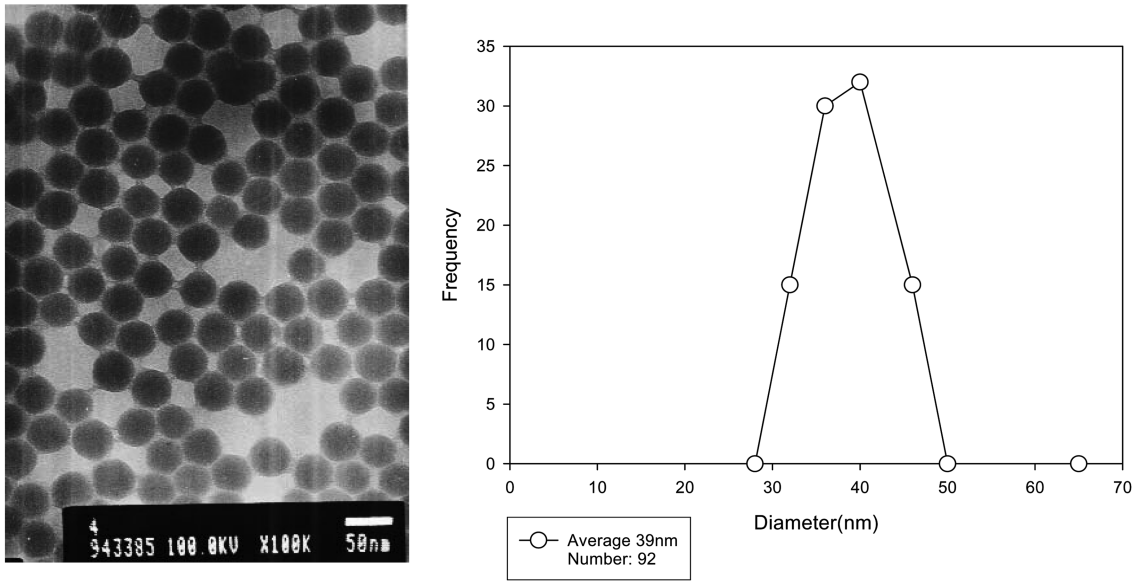
평형 상태에서 W/O 마이크로에멀젼에 의한 물의 가용화는 계면의 곡률과 마이크로에멀젼 액적 사이의 상호 작용에 의하여 영향을 받으며, 이는 interfacial layer의 구조와 연속상 오일 및 보조계면활성제의 종류 등에 의하여 주로 결정되는 것으로 알려져 있다[25-33]. 예를 들면, 연속상 오일의 사슬 길이가 증가할수록 마이크로에멀젼의 radius of spontaneous curvature는 증가하게 되어 가용화는 증가하게 되나, 반면에 마이크로에멀젼 액적 사이의 인력(attractive interaction)에 영향을 주는 계면 층의 침투 길이(penetration length of interfacial layer during interpenetration of droplets)는 증가하게 됨에 따라 상호 인력은 증가하여 가용화는 감소하게 된다. 따라서 연속상 오일의 변화가 마이크로에멀젼의 가용화에 미치는 영향은 두 영향 인자의 상대적인 크기에 의하여 결정된다. 계면활성제와 보조계면활성제로 이루어진 계면의 곡률을 결정짓는 radius of spontaneous curvature는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 작아지며, 마이크로에멀젼의 물에 대한 가용화 능력은 감소하게 된다. 반면에 마이크로에멀젼 액적 사이의 상호 인력을 나타내는 계면 층의 침투 길이는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 감소하며, 마이크로에멀젼 액적 사이의 상호 인력은 감소하여 마이크로에멀젼의 물에 대한 가용화 능력은 증가하게 된다. 따라서 마이크로에멀젼 액적의 성장이 계면의 spontaneous radius of curvature에 의하여 제한되는 경우에는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 W/O 마이크로에멀젼의 물에 대한 가용화 능력은 감소하며, 반면에 W/O 마이크로에멀젼의 안정성이 마이크로에멀젼 액적 사이의 상호 인력에 의하여 결정되는 경우에는 계면활성제 시스템의 소수성이 증가할수록 W/O 마이크로에멀젼의 물에 대한 가용화 능력은 증가한다. Fig. 3에 나타낸 LA 계면활성제/heptane 시스템에서의 보조계면활성제 사슬 길이 증가에 따른 단일상의 마이크로에멀젼 형성 영역에 관한 실험 결과에 의하면, 마이크로에멀젼 액적의 성장 혹은 W/O 마이크로에멀젼의 물에 대한 가용화 능력은 마이크로에멀젼 액적 사이의 상호 인력에 의하여 제한되는 것을 알 수 있으며, 따라서 보조계면활성제 사슬 길이가 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역은 증가함을 알 수 있다.

계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제를 첨가할 경우에 대한 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 나노입자를 제조하였다. 특히 나노입자 제조 실험에서는 보조계면활성제의 종류와 첨가량, 계면활성제의 종류와 사슬 길이, 그리고 암모니아 수용액 함량 등이 실리카 나노입자의 특성에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았다.

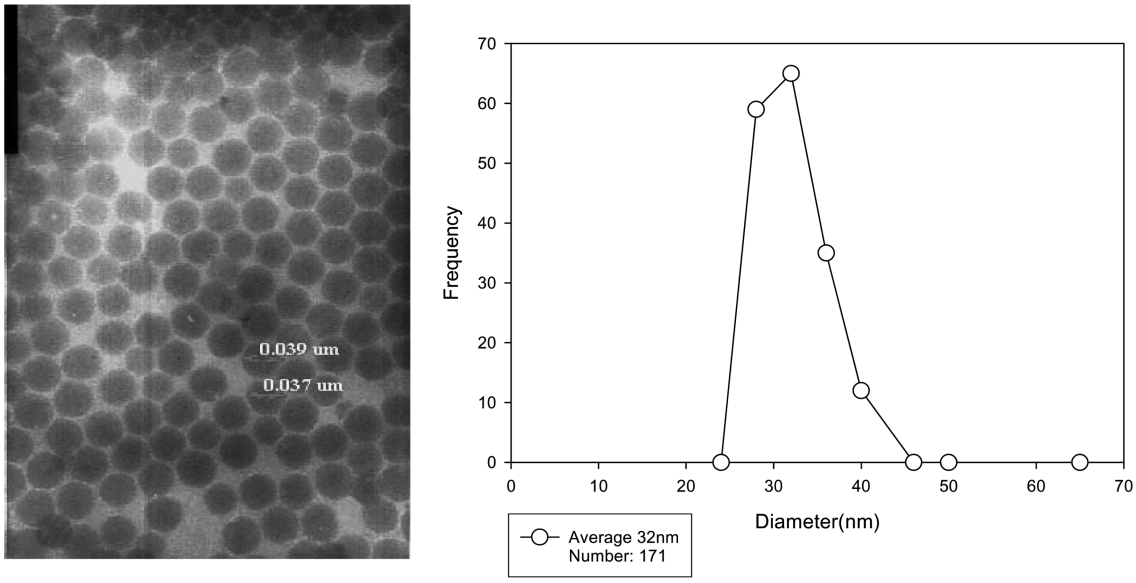
Figs. 1~3에 나타낸 상평형 실험 결과에 의하면 단일상으로 존재하는 W/O 마이크로에멀젼 영역은 오일의 사슬 길이가 증가할수록 그리고 사용한 계면활성제 조성이 증가할수록 넓어짐을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 암모니아를 포함한 수용액의 조성 변화가 생성된 입자의 크기와 분포에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 LA-5 계면활성제, n-heptane 시스템에 대하여 계면활성제의 조성을 질량 기준으로 8%로 고정시킨 상태에서 암모니아 수용액의 함량을 3%에서 7%까지 증가시켜 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 결과를 요약한 Table 2의 결과에 의하면 LA-5 계면활성제 시스템의 경우, 암모니아 수용액의 조성이 2%부터 3%, 4%로 증가하는 조건에서는 생성된 입자의 평균 크기가 감소하며, 개수는 크게 증가함을 알 수 있다. 반면에 수용액의 조성을 4%부터 7%까지로 증가시킨 경우에는 입자의 크기가 증가하고 개수는 감소하였다. 이러한 경향은 AOT 및 Brj의 계면활성제 시스템에서 수용액 조성 증가에 따라 생성된 실리카 입자의 크기가 증가하고 개수는 감소하는 결과와 상이한 것이다[32]. 일반적으로 수분이 없는 상태의 비극성 오일 상에 존재하는 역마이셀에 물을 첨가하면 물 분자는 계면활성제의 친수성 부분과 결합하여 부풀린 상태의 마이셀이 되며, 물을 더 첨가하면 계면활성제 분자와 결합되지 않은 상태의 물의 양이 증가하여 계면활성제 집합체의 크기는 증가한다. 또한 각각의 계면활성제 집합체 내에 존재하는 TEOS 전구체 분자 개수도 증가하여 마이크로에멀젼 내에서의 전구체의 수화반응 속도는 증가하게 된다. 마이크로에멀젼 영역 내에서 물의 양을 증가시킴에 따라서, 특히 단일상의 영역을 나타내는 경계 부근에 접근할수록, 마이크로에멀젼 시스템에서의 반응물의 교환 속도는 증가하는 것으로 알려져 있다[18-22]. 따라서 AOT 및 Brj의 계면활성제 시스템에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도를 일정하게 유지한 조건에서 수용액의 첨가량을 증가시키면 생성되는 실리카 입자의 크기는 증가하며, 개수는 줄어들게 된다[32].

반면에 Fig. 4에 나타낸 LA-5 계면활성제 시스템의 경우, 사용한 수용액의 함량에 따라 입자의 크기가 변하는 임계점(critical water contents)을 갖는 것을 알 수 있다. 생성된 실리카 입자의 크기와 분포는 마이크로에멀젼에 가용화되는 수용액 및 전구체의 양과 마이크로에멀젼 액적 사이의 물질 교환 등에 의해 주로 결정된다. 초기에 오일 상에 존재하는 역마이셀에 수용액을 첨가하면 부풀린 상태의 마이셀이 되며, 수용액을 더 첨가하면 계면활성제 분자와 결합되지 않은 상태의 물의 양이 증가하여 마이크로에멀젼의 크기는 증가한다. 따라서 마이크로에멀젼 부피당 존재하는 계면활성제 개수는 감소하여 마이크로에멀젼 필름이 보다 flexible하게 되며, 마이크로에멀젼 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of concentration of aqueous ammonia solution on silica nanoparticles prepared in systems containing n-heptane and 8 wt% LA-5 surfactant at 25 °C (×100,000); (a) 2 wt%, (b) 3 wt%.

어나는 intermicellar exchange는 증가하게 된다. 따라서 핵이 생성되는 속도가 매우 빠르기 때문에 입자의 개수는 증가하나 일단 마이크로에멀젼 사이의 교환 반응이 일어나면 입자의 성장에 필요한 반응물이 충분하지 않으므로 입자 생성 속도가 감소하여 생성되는 입자의 크기는 상대적으로 감소하며, 개수는 증가한다. 그러나 Table 2에서 볼 수 있듯이 수용액 첨가량을 4 wt% 이상으로 더욱 증가시킴에 따라 입자의 평균 크기는 증가하며, 개수는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 수용액 증가에 따라 마이크로에멀젼 필름의 flexibility는 더욱 증가하여 마이크로에멀젼 사이의 물질 교환이 증가하지만 마이크로에멀젼 액적의 부피당 필름 부분에 위치한 계면활성제의 농도가 더욱 감소하여 생성된 입자 사이의 응집 및 합일 현상이 가속화되어 입자의 평균 크기가 증가한 것으로 생각된다. LA-5 계면활성제 시스템의 경우와 같이 사용한 수용액의 함량에 따라 입자의 크기가 변하는 임계점을 갖는 현상은 다른 결과에서도 발표된 바 있다[26, 34].

암모니아를 포함한 수용액 상의 암모니아 농도 변화가 생성된 실리카 입자의 크기와 분포에 미치는 영향에 관하여 실험을 수행하였다. Fig. 5는 질량 기준으로 87% cyclohexane, 8% NP-5 계면활성제, 5% 암모니아 수용액을 이용하여 실리카 나노입자를 제조한 결과를 나타낸 것으로서 수용액 상의 암모니아 농도를 증가시킴에 따

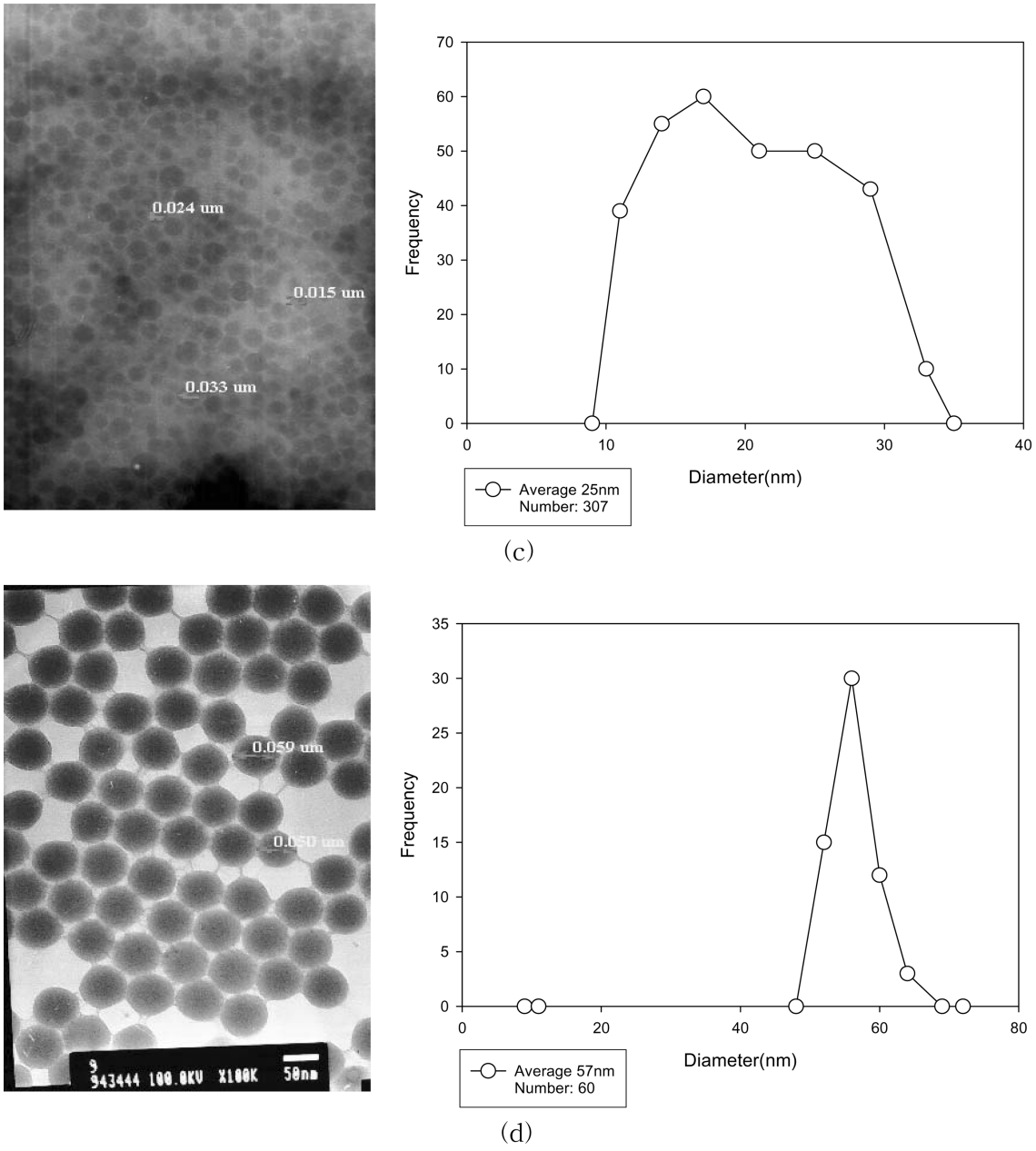
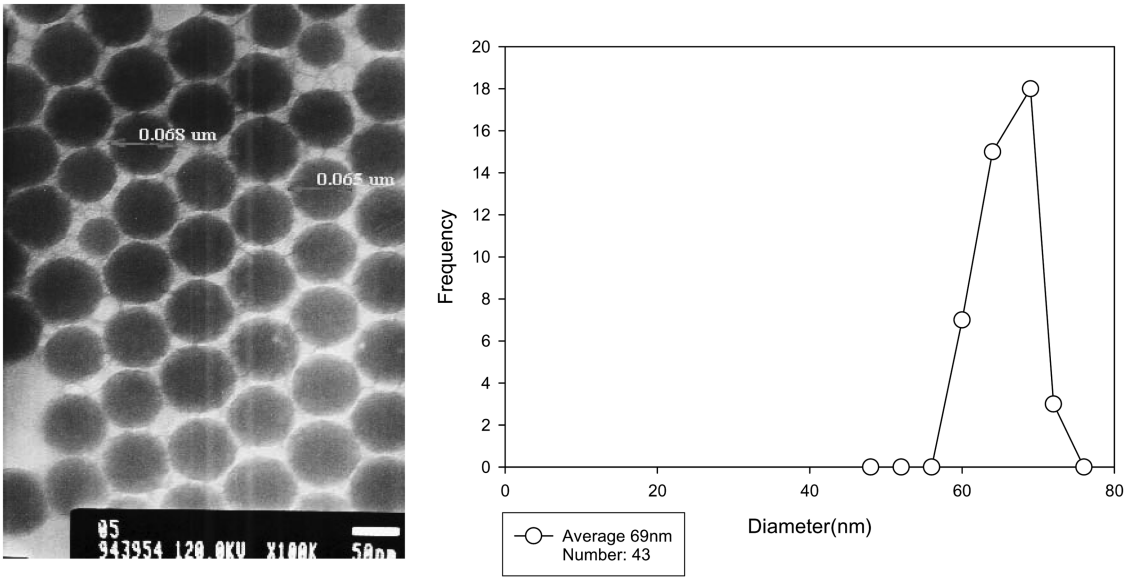


Fig. 4. (Continued) (c) 4 wt%, (d) 5 wt%.

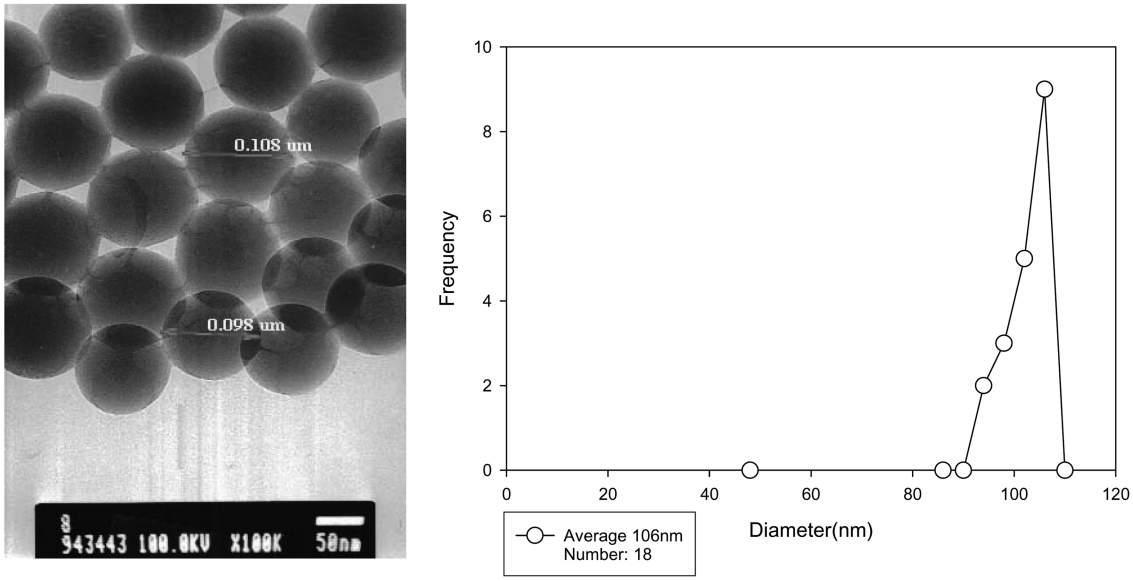
라 생성된 입자의 평균 크기는 증가하며, 개수는 감소하는 것을 알 수 있다. NP-5 계면활성제의 조성을 8%로 고정시킨 상태에서 수용액 상의 암모니아 농도가 질량 기준으로 3%와 조건에서는 62~70 nm 범위의 입자들이 생성되었으며, 5%인 조건에서는 60~90 nm 범위의 입자들이 생성되었다. 이와 같이 동일한 시스템에 대하여 수용액 상의 암모니아 농도를 증가함에 따라 생성된 입자의 평균 크기가 증가한 것은 마이크로에멀젼 내에서의 전구체의 수화반응 속도가 증가하기 때문이다.

NP 계열 계면활성제 시스템을 이용하여 실리카 나노입자를 제조한 결과, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 상당히 많은 수의 불균일한 형태의 입자가 생성되었다. Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이 질량 기준으로 88% cyclohexane, 8% NP-4 계면활성제, 4% 암모니아 수용액을 이용하여 실리카 나노입자를 제조한 결과, 평균 크기가 38~69 nm 범위의 입자들이 생성되었으며, 입자의 분포가 매우 넓고 응집된 상태의 모습이 관찰되었다. 이러한 경향은 Fig. 6(b)에 나타낸 NP-6 계면활성제를 사용한 경우에도 동일하게 나타냈다. 즉, 생성된 실리카 나노입자의 평균 크기는 39~47 nm로서 NP-4 계면활성제를 사용한 경우보다는 입자의 분포가 다소 작았지만 역시 입자들이 응집된 상태로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 NP 계열 계면활성제 시스템에 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우에도 동일하게 나타났다. 이러한 현상은 앞의 상평형 실험 결과에서 살펴보듯이 NP 계열 계면활성제 시스템에 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우 LA 계면활성제 시스템에 비하여 상당히 좁은 영역에서 단일상의 마이크로에멀젼이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

LA-5 계면활성제에 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우의 생성된 실리카 입자 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 결과에서 볼 수



(e)



(f)

Fig. 4. (Continued) (e) 6 wt%, (f) 7 wt%.

Table 2. Effect of concentration of aqueous solution on silica nanoparticles in 8 wt% surfactant at 25 °C

Concentration (wt%)	Average size (nm)	Number of particles
2	39	92
3	32	171
4	25	307
5	57	60
6	69	43
7	106	18

있듯이 n-propanol의 첨가량을 증가시킴에 따라 생성된 입자의 평균 크기는 감소하고 개수는 증가함을 알 수 있다. 보조계면활성제를 첨가하지 않은 조건에서는 평균 크기가 79~85 nm 범위의 입자들이 생성되었으며, NP 계면활성제 시스템에 비하여 비교적 입자의 분포가 매우 좁고 응집이 일어나지 않은 상태의 모습이 관찰되었다. 보조계면활성제 n-propanol을 A/S 기준으로 0.3 만큼 첨가한 경우에는 72~75 nm 범위의 균일한 구형에 가까운 입자들이 생성되었으며, A/S 기준으로 0.5 만큼 첨가한 경우에는 크기가 12~18 nm 범위의 균일한 입자들이 생성되었다.

Fig. 7의 실험에서 사용한 n-propanol과 같이 비교적 친수성의 알코올을 보조계면활성제로 첨가한 경우에는 마이크로에멀젼의 radius of spontaneous curvature에 미치는 영향보다는 마이크로에멀젼 필름의 rigidity에 미치는 영향이 상대적으로 크다. 따라서 친수성의 알코올 첨가는 마이크로에멀젼 필름을 보다 flexible하게 만들며, 따라서 마이크로에멀젼 액적 사이의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에 의하여 일어나는 intermicellar exchange를 증가시키게 된다. 따라서 핵이 생성되는 속도가 매우 빠르기 때문에 입자의 개수는 증

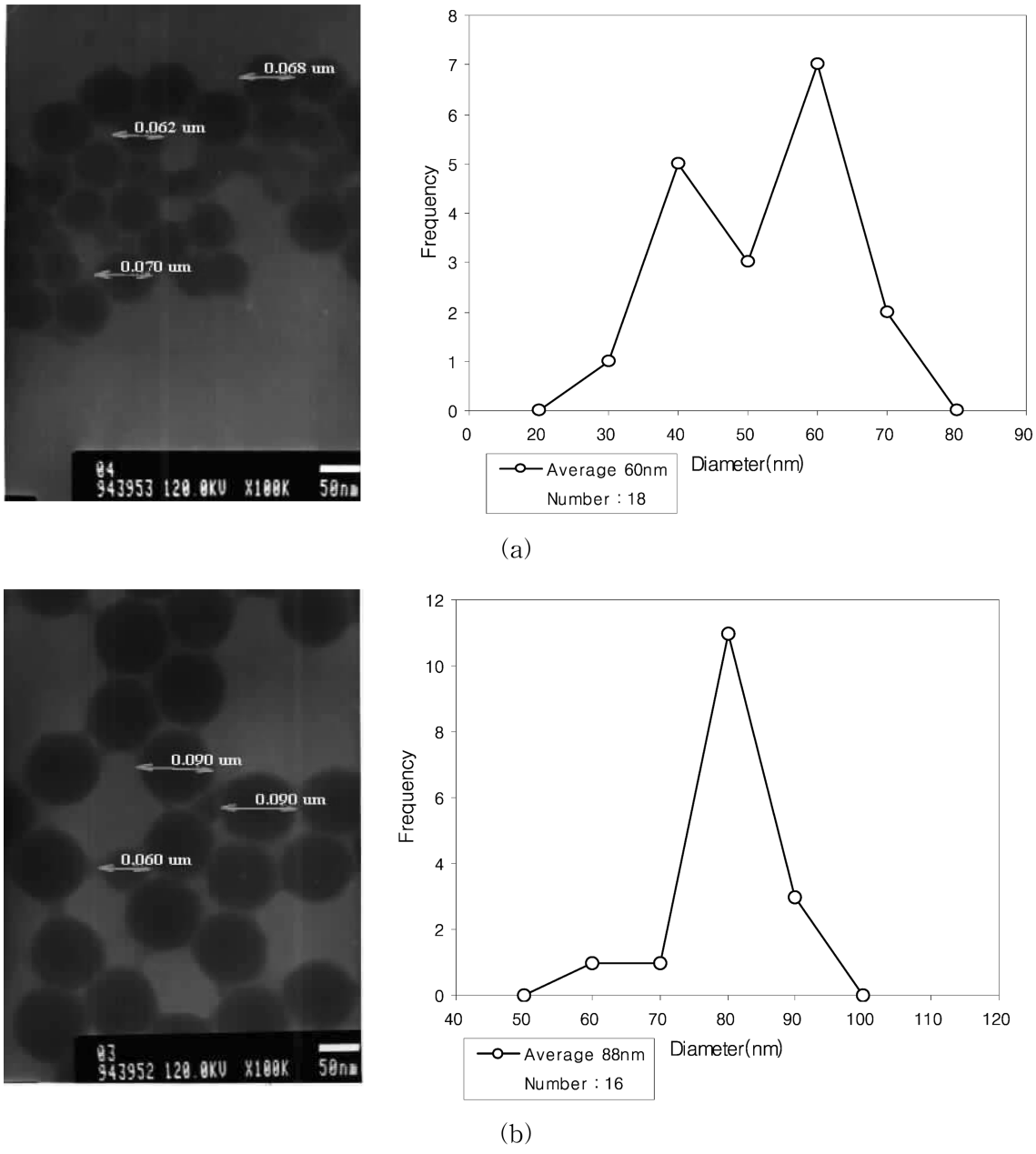


Fig. 5. Effect of ammonia concentration in aqueous ammonia solution on silica nanoparticles prepared by using 8% NP-5 surfactant, 87% cyclohexane and 5% aqueous ammonia solution on a weight basis at 25 °C (×100,000); (a) 3 wt%, (b) 5 wt%.

가하나 일단 마이크로에멀젼 사이의 교환 반응이 일어나면 입자의 성장에 필요한 반응물이 충분하지 않으므로 입자 생성 속도가 감소하여 생성되는 입자의 크기는 상대적으로 작아지게 된다. 반면에 보조계면활성제로 사용한 알코올 사슬 길이를 증가시킴에 따라 계면의 곡률과 interfacial rigidity는 증가하며, 따라서 마이크로에멀젼 film의 rigidity가 증가함에 따라서 마이크로에멀젼 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 마이크로에멀젼 사이의 교환 반응이 일어나면 입자의 성장에 필요한 반응물이 충분히 확보되므로 입자 생성 속도가 증가하여 생성되는 입자의 크기는 상대적으로 커지게 된다. 이러한 소수성 보조계면활성제의 사슬 길이 증가에 따른 intermicellar exchange 감소는 연속상 오일의 사슬 길이를 감소시킨 경우에도 관찰되었다[26, 27, 31-33].

4. 결 론

본 연구에서는 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액의 삼성분으로 이루어진 시스템에 보조계면활성제 첨가가 W/O 마이크로에멀젼을 이용한 실리카 나노입자 제조에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 이를 위하여 우선 계면활성제, 오일, 암모니아 수용액 시스템에서의 단일상의 마이크로에멀젼이 형성되는 영역을 결정하였고 삼성분 시스템에 보조계면활성제 종류를 변화시키면서 상평형 실험을 수행하여 나노입자 제조에 적합한 단일상의 W/O 마이크로에멀젼이 형성

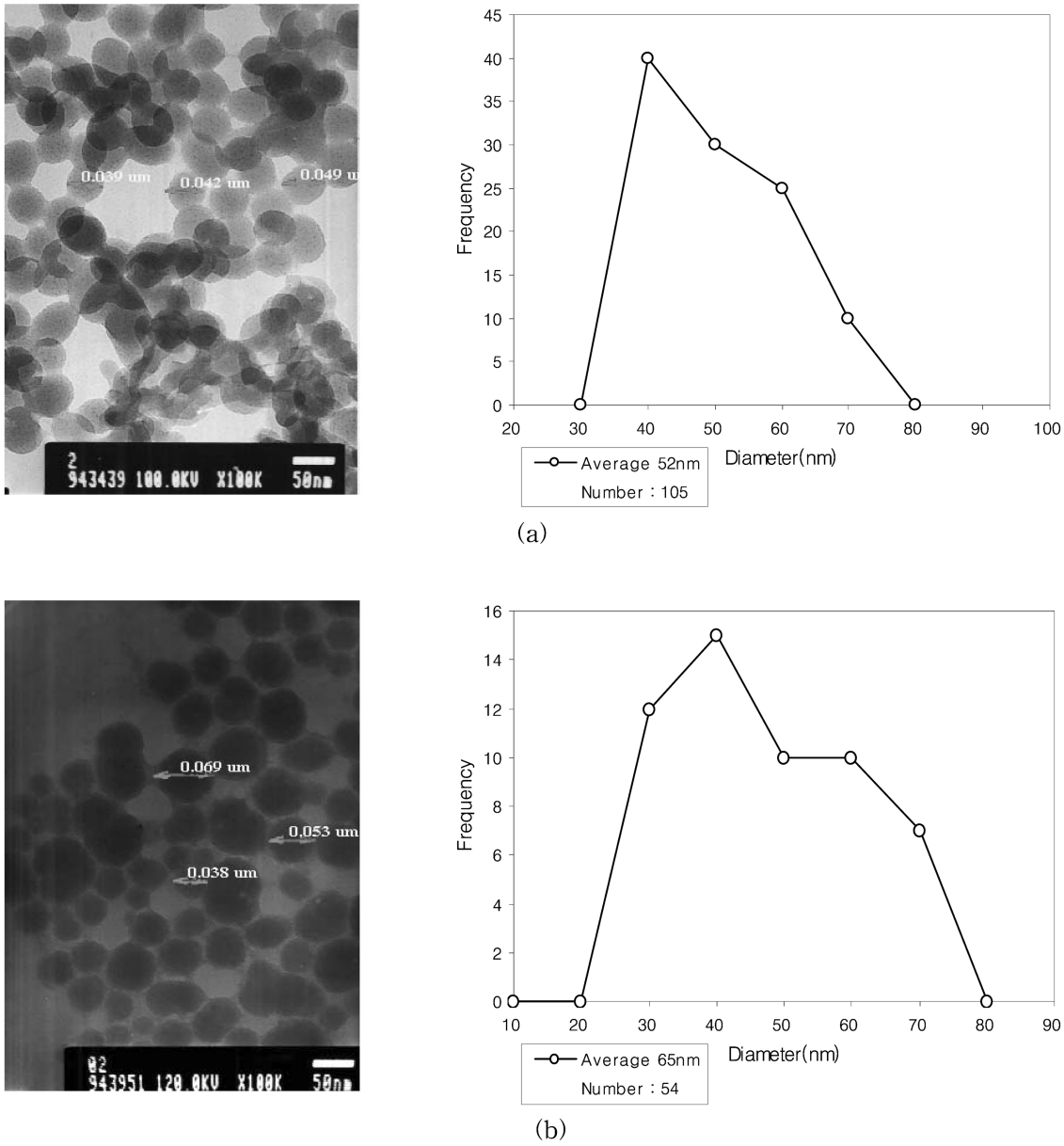


Fig. 6. TEM image of silica nanoparticles prepared by using 8% NP surfactant, 87% cyclohexane and 5% aqueous ammonia solution on a weight basis at 25 °C (×100,000); (a) NP-4, (b) NP-6.

되는 영역과 범위를 결정하였다. 또한 상평형 실험 결과를 바탕으로 하여 각 시스템에서 선택된 조성에서 실리카 나노입자를 제조하였다. 특히 암모니아 수용액 함량, 계면활성제 및 오일의 종류, 그리고 보조계면활성제 사슬 길이 변화가 실리카 나노입자 특성에 미치는 영향에 관하여 중점적으로 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

계면활성제, 암모니아 수용액, 오일로 이루어진 삼성분 시스템에서 연속상 오일의 사슬 길이가 증가할수록 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역은 대체적으로 증가하는데 이는 계면활성제의 친수성이 증가하게 되어 역마이셀 속으로 침투해 들어가는 암모니아 수용액의 양이 증가하기 때문이다. 동일한 연속상의 오일을 사용한 경우, 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역은 계면활성제와 연속상 오일의 상호작용에 의하여 결정되었다. 예를 들어 연속상 오일로 cyclohexane을 사용한 경우에는 실험에 사용한 계면활성제 중에서 NP-5가 가장 넓은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타냈으며, NP-4가 가장 좁은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타내었다. 반면에 isooctane 시스템에서는 NP-4 계면활성제가 가장 넓은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타냈으며, NP-5 계면활성제가 가장 좁은 W/O 마이크로에멀젼 영역을 나타내었다.

NP 계면활성제 시스템에 비교적 사슬 길이가 짧은 친수성의 n-propanol을 보조계면활성제로 첨가한 경우, 단일상의 W/O 마이크로에멀젼 영역은 연속상 오일의 종류에 따라 증가 또는 감소하였다. 예를 들어, cyclohexane과 isooctane 시스템에서는 n-propanol 첨가에 따라 단일상의 마이크로에멀젼 영역은 감소하나 n-heptane 시스템의 경우에는 증가하였다.

상평형 실험 결과를 바탕으로 실리카 나노입자 실험을 수행한 결

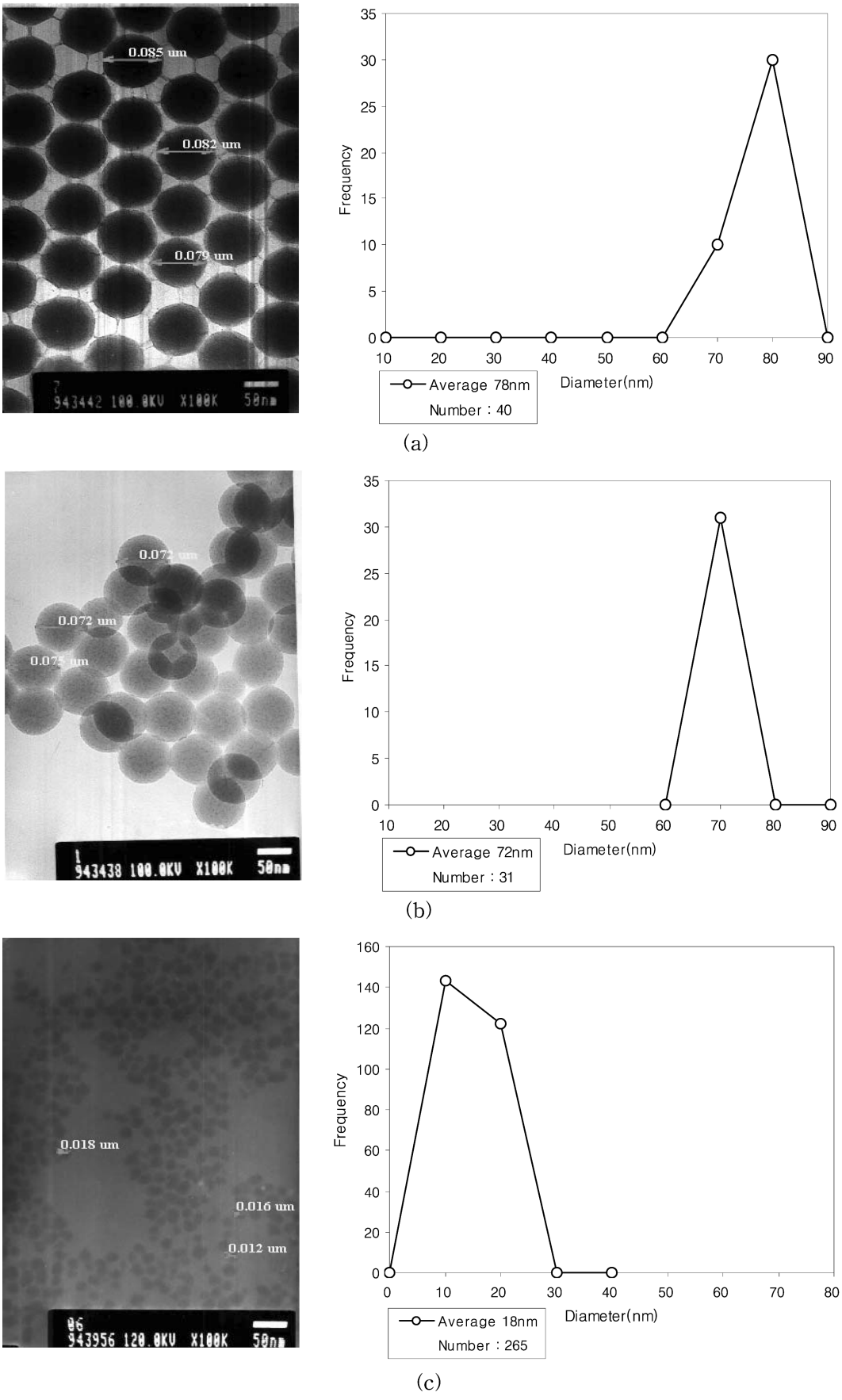


Fig. 7. Effect of n-propanol on silica nanoparticles prepared by using 8% LA-5 surfactant, 87% n-heptane and 5% aqueous ammonia solution on a weight basis at 25 °C (×100,000); (a) A/S=0, (b) A/S=0.3, (c) A/S=0.5.

과에 의하면 NP 계면활성제의 경우 보조계면활성제 첨가 시 상당히 많은 수의 불균일한 입자가 제조되었다. LA-5 계면활성제와 n-heptane 시스템에서의 n-propanol 첨가는 A/S가 증가할수록 입자의 크기는 감소하며, 개수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 n-propanol 첨가량이 증가함에 따라 계면활성제의 소수 결합이 증가하여 마이크로에멀젼 사이의 상호 물질 교환이 잘 일어나지 않기 때문으로 생각된다. 동일한 LA-5 계면활성제 시스템에 대하여 암모니아 수용액의 조성을 증가시키면 4 wt%까지는 입자의 크기가 감소하다가 4 wt% 이상의 영역에서 입자의 크기가 증가하였다. 반면에 생성된 실리카 입자의 개수는 암모니아 수용액의 조성이 4 wt%까지는 증가하다가 4 wt% 이상의 영역에서 감소하였다.

참고문헌

1. Pierson, H. O., *Assessing and Quantifying the Market Impact Sol-Gel Production of High Performance Ceramics and Glasses*, Marco lsland, Florida(1989).
2. Shin, S. I. and Oh, S. G., "Preparation of Nanoparticles Using Surfactants," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **4**(2), 40-47(2001).
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. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Nagy, J. B., Derouance, E. G., Gourgue, A., Lufimpadio, N., Ravet, I. and Verfailie, J. P., *Physico-Chemical Characterization of Microemulsions: Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Boride Particles*, In Surfactant in Solution, (ed. Mittal, K. L.), Plenum Press, New York, 10(1989).
9. Kim, D. W., Oh, S. G. and Lee, J. D., "Preparation of Ultrafine Monodispersed Indium-Tin Oxide Particles in AOT-Based Reverse Microemulsions as Nanoreactors," *Langmuir,* **15**(5), 1599-1603(1999).
10. Tanaka, R. and Shiromizu, T., "Stepwise Process Forming AOT W/O Microemulsion Investigated by Dielectric Measurements," *Langmuir,* **17**(26), 7995-8000(2001).
11. Eastoe, J., Robinson, B. H., Steytler, D. C. and Thorn-Lesson, D., "Structural Studies of Microemulsions Stabilised by Aerosol-OT," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **36**, 1-31(1991).
12. 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).
13. Darab, J. G., Pfund, D. M., Fulton, J. L., Linehan, J. C., Capel, M. and Ma. Y., "Characterization of a Water-in-Oil Microemulsion Containing a Concentrated Ammonium Ferric Sulfate Aqueous Phase," *Langmuir*, **10**(1), 135-141(1994).
14. 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).
15. Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions," *Langmuir*, **13**(13), 3295-3307(1997).
16. Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Kinetics of Silica Particle Formation in Nonionic W/O Microemulsions from TEOS," *AICHE J.*, **42**(11), 3153-3163(1996).
17. Chattopadhyay, P. and Gupta, R. B., "Supercritical CO_2-Based Formation of Silica Nanoparticles Using Water-in-Oil Microemulsions," *Ind. Eng. Chem. Res*., **42**(3), 465-472(2003).
18. 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).
19. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Preparation of SiO_2 Nanoparticles in a Nonionic Reverse Micellar System," *Colloids and Surf*., **50**, 321-339(1990).
20. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Phase and Dispersion Stability Effects in the Synthesis of Silica Nanoparticles in a Nonionic Reverse Microemulsion," *Colloids and Surf.*, **69**(2-3), 105-115(1992).
21. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Growth Kinetics of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: A Reverse Micellar Pseudophase Reaction Model," *J. Colloid Interface Sci*., **218**(1), 68-76(1999).
22. 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).
23. Leong, Y. S., Candau, F., 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).
24. 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).
25. 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).
26. Bagwe, R. P. and Khilar, K. C., "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).
27. 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).
28. 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).
29. Bansal, V. K., Shah, D. O. and O'Connell, J. P., "Influence of

Alkyl Chain Length Compatibility on Microemulsion Structure and Solubilization," *J. Colloid Interface Sci*., **75**(2), 462-475(1980).
30. 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).
31. 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 Microemulsions," *J. Korean Ind. Eng. Chemistry,* **13**(6), 551-557(2002).
32. Kim, T. H., Kim, J. H., Kim, M. J., 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).
33. Lim, J. C., "Effect of Cosurfactant on Preparation of AgBr Nanoparticles Using AOT-Based Microemulsions," *J. Korean Ind. Eng. Chemistry,* **15**(2), 216-224(2004).
34. 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).