

양이온 OTAC와 음이온 ADS 혼합 수용액에서 형성된 층막구형체에 의한 $CaSO_4$ 나노입자의 제조

김홍운[†] · 임경희^{*}

동양공업전문대학 응용화학과 · *중앙대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 11월 11일 접수 ; 2004년 11월 26일 채택)

Preparation of $CaSO_4$ Nanoparticles by Catanionic Vesicles Formed in Cationic OTAC and Anionic ADS Mixed Aqueous Solution

Hong-Un Kim[†] · Kyung-Hee Lim^{*}

Department of Applied Chemistry, Dongyang Technical College, Seoul 152-714, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea*

[†]e-mail : hukim@dongyang.ac.kr

(Received November 11, 2004 ; Accepted November 26, 2004)

Abstract : The preparation of $CaSO_4$ nanoparticle by vesicles formed spontaneously in cationic OTAC and anionic ADS mixed surfactant solution whose ratio is 0.3/0.7 is investigated. Added electrolytes for preparing nanoparticles reduce vesicle size about 200-300 nm comparing with that of pure vesicle whose size is 700-800 nm by DLS. The core of vesicles has 200 nm size and acts as nanoreactors which same size of monodisperse $CaSO_4$ nanoparticles are formed. Although $CaSO_4$ particles are formed at the outer of vesicles, they are very large and amorphous. The formed particles are identified with XRD analysis after separation due to coinciding with $CaSO_4$ particles.

Keywords : colloidal association structures, OTAC, ADS, catanionic vesicle.

1. 서론

계면활성제는 수용액이나 유기 용액에서 콜로이드 크기($1 \mu m - 1 \text{ nm}$)에 해당하는 회합체 (association structures)를 형성하며 특히 그 중심부(core)는 나노 크기를 가지고 있으므로 반응기로서 작용하여 원하는 나노입자를 제조할 수 있다. 나노입자 제조에 널리 이용되는 계면활성제 회합체에는 미셀(micelle) 혹은 마이크로

에멀전(microemulsion), 층막구형체(vesicle) 등이 있다.

계면활성제 분자가 수용액에서 친수성의 머리 그룹은 외부 물 쪽으로 소수성의 알킬 사슬은 서로 간의 인력에 의해 내부로 모여 미셀을 이루는 모양과 반대로 비극성 유기 용매에서 계면활성제 분자는 소량의 물을 첨가했을 때 머리 그룹 상호간의 쌍극자 인력에 의해 친수성 머리 그룹은 중심부로 모이고, 소수성의 사슬들은 용

매 쪽으로 분산되어 있는 단층을 이루는 나노미터 크기의 물 액적을 형성하는데 이를 역상(reverse) 미셀이라고 한다. 이들은 열역학적으로 안정하며 광학적으로 투명한 용액을 형성하므로 마이크로에멀전으로 명명되기도 한다[1]. 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[2].

이렇게 형성되는 역상 미셀의 중심부는 나노 반응기로 작용하여 그 속에서 환원반응이 일어나 금속 입자를 생성하고 성장하여 중간 크기(meso)로 제한된다. 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 나노 입자들은 나노전자 장치에 실제 적용되기에 안정성이 부족할 뿐만 아니라 제조되는 대부분의 귀금속 나노입자들은 0.1~1 mM의 아주 낮은 농도이므로 분리 공정이 따로 필요하기 때문에 비경제적이라는 단점이 있다. 그리고 지금까지 분산이 단일한 금속 입자들이 역상 미셀에서 얻어졌지만 모양은 대부분 구형으로 한정되었다. 최근에 역상 미셀에서 구리와 인산아연(zincophosphate) 미세 기공 결정과 같은 모양 조절이 가능하다는 연구가 있었다[3,4]. 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[5-8].

또한, 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 간단해 진다. 하지만 벌크 상에서도

침전물들이 형성되므로 외부에서 만들어진 입자들을 분리하는 과정을 필요로 하며 처음부터 외부에 접촉되지 않도록 하여 외부에서의 입자 형성을 막아주는 과정이 필요하다.

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[9].

본 연구는 두 반대 이온의 계면활성제 혼합 수용액, 즉 양이온성 계면활성제 OTAC (octadecyltrimethylammonium chloride)와 음이온성 계면활성제 ADS (ammonium dodecyl sulfate)의 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체(vesicle)를 확인하였고[10], 나노 크기에 해당하는 이의 내부에서 구형의 시멘트 제조와 종이 필러(filler)로 널리 사용되고 있는 황산칼슘($CaSO_4$) 구형 나노입자와 나노막대 입자 제조를 고찰하였다. 층막구형체 내부에서 제조된 구형 입자들을 비교하며 사용된 매체가 제조된 나노입자에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

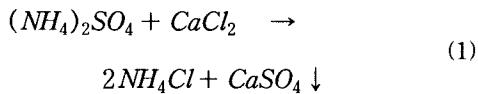
2.1. 시약 및 반응 매체의 제조

층막구형체 형성을 위한 음이온성 계면활성제로 ammonium dodecyl sulfate (ADS, Fluka)를 30% 수용액의 형태로 구입하여 이를 정제하기 위해 회전 증발기에서 3일 동안 저압 (200mbar, 0.3 atm)과 고온 (70 °C)으로 물 함량과 휘발성 성분을 제거하였다. 이를 처음에 90% 에탄올에 녹여 재결정한 다음, 절대 에탄올로 세 번 재결정하였다. 양이온성 계면활성제 octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC, Fluka, 순도 98%)는 절대 에탄올로 세 번 재결정하여 정제한다. 이 ADS와 OTAC를 진공 데시케이터에서 건조하여 사용하였다[11]. 나노입자를 제조하기 위한 반응물로는 $(NH_4)_2SO_4$ (Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo)와 $CaCl_2$ (Jin Chemical Co., Ltd., Korea)는 순도가 높은 것을 사용하였으며, 이들의 수용액은 Millipore

Milli-Q 계를 통과하는 3차로 증류되고 탈이온화된 저항이 18.1 MS 인 물에서 제조하였다.

층막구형체를 이용하여 나노입자를 제조하는 반응법 및 반응과정은 3가지로 구분된다.

i) 방법 A : 0.2 M CaCl_2 수용액과 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 수용액에 두 계면활성제 OTAC와 ADS를 3:7로 혼합하여 전체 농도가 10 mM이 되는 시료 I과 II를 제조하는 것이다. 수용액 속에서 OTAC와 ADS에 의해 층막구형체가 자발적으로 형성되면서 층막구형체 내부와 벌크 상인 외부에 시료 I에는 Ca^{+2} 와 Cl^- 이 시료 II에는 NH_4^+ 와 SO_4 이 각각 존재한다. 두 시료의 같은 양을 혼합하여 30분 동안 교반하면 두 층막구형체가 서로 만나 융합되어 내부 이온들끼리 서로 반응(반응식 1)을 일으키고 다시 독립되면서 Fig. 1과 같이 층막구형체 내부에서 구형의 나노입자를 제조할 수 있다. 또한, 외부(벌크 상)에서도 자연스럽게 CaSO_4 침전물이 형성된다.



ii) 방법 B : 0.4 M CaCl_2 수용액에 OTAC와 ADS를 3:7의 비로 20 mM의 농도로 첨가하면, 수용액 속에서 두 계면활성제에 의해 층막구형체가 자발적으로 형성되어 그 내부와 외부가 모두 수용액 상태로 각각에 Ca^{+2} 와 Cl^- 이온이 존재하게 되므로 0.4 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 첨가하면 층막구형체 내부와 벌크 상인 외부 모

두에서 CaSO_4 입자가 제조된다는 것이다. 이 방법은 층막구형체가 안정하므로 외부에 있던 다른 이온들이 내부로 침투해 들어갈 수 있는지가 검토되어야 한다.

방법 A와 B는 나노입자뿐만 아니라 벌크 상에서 크기가 더 큰 입자도 제조되므로 원하는 나노입자만을 얻기 위해서는 나노크기의 입자를 품고 있는 층막구형체와 벌크 상에서 제조된 입자들을 분리해 내는 장치가 필요하다. 층막구형체의 크기와 입자의 크기를 고려하여 거름 장치를 이용하면 층막구형체 만을 취할 수 있게 된다. 이 층막구형체를 파괴하여 내부에 품고 있던 나노입자들을 얻는다.

층막구형체 외부에서 형성된 CaSO_4 입자들을 분리하여 크기 및 구조를 주사 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지를 측정하고, 내부에서 제조된 입자들과 크기를 비교하여 본다. 외부의 벌크 용액 상에서 제조된 입자들을 분리하는 방법은 두 경우로 나누어 생각할 수 있다.

첫째, 층막구형체는 걸러지고 외부 큰 입자들은 위에 남아 있도록 거름종이의 pore 크기가 적당한 것을 사용하여 분리하는 거름법을 들 수 있다. 하지만 바깥 침전물들의 크기가 균일한지 확실시 않으므로 이를 검토하기 위하여 증류수에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 CaCl_2 를 반응시키면 침전물을 형성하므로 이 침전물의 크기 및 구조에 대한 실험을 선행하여야 한다.

둘째, 원심분리를 하는 방법도 생각할 수 있는데, 원심분리를 한 후 상층액만을 취하여 TEM을 측정한다. 하지만, 원심분리를 할 때 층막구형체들도 원심분리 튜브에 붙을 가능성이

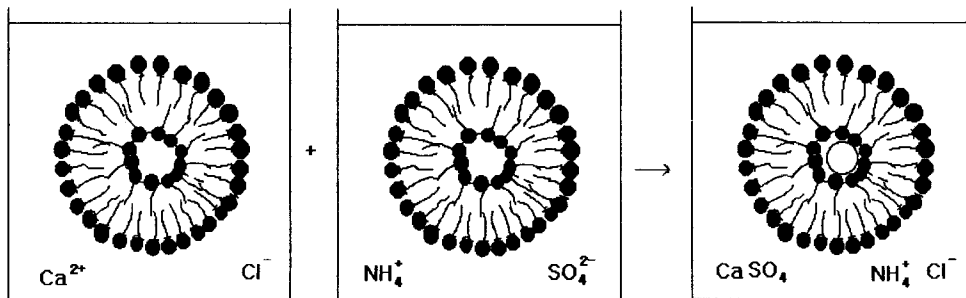


Fig. 1. Preparation of CaSO_4 particles at the outer and inner part of vesicle.

있으므로 상층액은 계면활성제 단분자들만 분산되어 있는 수용액일 수가 있다.

iii) 방법 C : 방법 B의 용액으로 층막구형체 용액을 염화나트륨($NaCl$)으로 포화되어 있고 21 cellulose로 충전된 겔 침투 크로마토그래피 칼럼에 통과시키면 층막구형체 용액의 외부인 벌크 상에 존재하는 Ca^{+2} 이온이 Na^{+} 이온으로 대체되므로 칼럼을 통과한 용액은 층막구형체 내부에만 Ca^{+2} 이 남아 있게 되어 SO_4^{-2} 이온을 첨가하면 이 이온이 층막구형체의 내부로 들어가 나노입자를 제조하는 것이다(Fig. 2)[12].

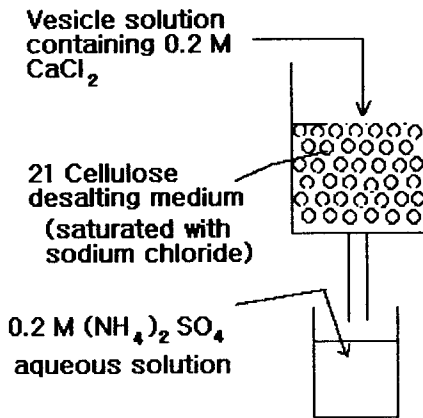


Fig. 2. Method C for preparation of $CaSO_4$ nanoparticle by vesicle.

시료 I과 II를 혼합하면 수용액 속에 Cl^- 와 NH_4^+ 이온이 존재하게 되어 계면활성제 OTAC와 ADS의 머리그룹의 반대이온과 일치하므로 농도에 대한 영향을 고려하기 위하여 시료 I과 II의 제조에서 전해질의 농도에 따른 OTAC/ADS=0.3 10 mM 수용액을 UV-vis 흡광도를 통하여 비교하여 본다.

2.2. 생성 입자 추출 및 분석

X-선 회절(XRD, Scintag XDS 2000, U.S.A)을 위하여 층막구형체의 내부 및 외부에서 제조된 나노입자를 추출하여야 한다. 이를 위해 먼저 층막구형체 수용액에 메탄올과 클로로포름 1:1 혼합액을 첨가하면 흰색의 나노입자들이 분

리되어 분산된다. 이것을 메탄올만으로 세 번 세척하여 3000 rpm으로 20분간 원심분리한 후에 진공 건조시켜서 분말 형태의 입자들을 취한다. 이렇게 모아진 결정 입자들을 염과 수용성인 잔여물을 녹이기 위해 에탄올과 물로 두 번 씻어준다. 이렇게 얻어진 분말 입자들은 질소를 흘려보내면서 건조시켜 보관한다[13].

제조된 입자들의 크기와 구조를 알기 위해서는 주사 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 투과 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석이 필요하다. 벌크 상에서 제조된 입자들은 SEM으로, 층막구형체의 내부에서 제조된 $CaSO_4$ 는 소량을 기름종이 위에 정착된 Formvar-covered 격자 위에 떨어뜨리고 0.5 % uranyl acetate로 염색한 다음 상온에서 건조하여 TEM에 의해 관찰된다[14,15].

UV-vis 분광기에 의한 흡수 edges(λ_{eg})를 측정하여 입자들의 크기와 분포를 결정할 수 있다[16]. 또한, 최대 흡광도와 흡광 edge 사이의 파장 폭(wavelength band), $d_{1/2}$, 은 입자들의 크기 분포에 대한 정보를 제공한다. 다시 말하면, $d_{1/2}$ 값이 작으면 작을수록, 제조된 입자들은 단분산이 좋다[17].

3. 결과 및 고찰

3.1. 층막구형체에 대한 전해질 농도의 영향

$CaCl_2$ 수용액의 농도를 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 M를 제조하여 여기에 OTAC와 ADS의 물분율을 3:7로 전체 농도가 10 mM이 되도록 첨가하였다. 이들에 대한 UV-vis 흡광도 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 전해질이 전혀 첨가되지 않은 10 mM OTAC/ADS=0.3 시료에 대한 흡광도는 파장이 700 nm 이상에서 계속 증가하여 280 nm에서는 그 값이 3에 이른다. 하지만 0.01 M의 가장 낮은 전해질 농도가 첨가되면 흡광도는 상당히 감소하여 700 nm에서 조금씩 서서히 증가되어 마지막은 0.5 정도로 나타난다. 농도를 조금씩 높이면 경향은 비슷하고 흡광도 값만 조금 증가하는 현상을 보인다. 이는 전해질이 소량이라도 첨가되면 층막구형체의 크기에 많은 영향

을 미친다. 즉, 전해질의 첨가는 흡광도 결과로 볼 때 형성되는 층막구형체의 크기를 줄이는 역할을 한다. 이는 첨가되는 전해질 $CaCl_2$ 수용액에서 Cl^- 이온이 양이온 계면활성제 OTAC의 반대이온으로 작용하여 계면활성제의 머리그룹 사이의 인력이 증가하여 더 촘촘히 모이는 결과로 인한 것이며, 농도가 계속 증가되면 이온들끼리의 반발력이 작용하여 머리그룹의 인력은 약간 감소시켜 크기는 거의 일정하지만 조금 증가되는 결과를 가져오는 것으로 해석할 수 있었다.

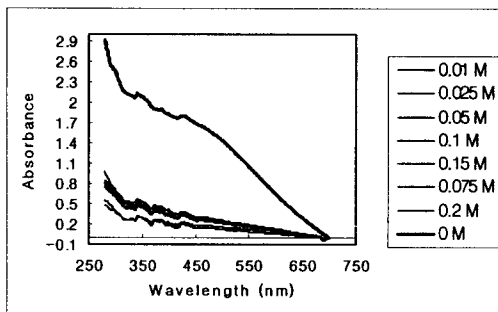


Fig. 3. Absorbance change of ADS/OTAC vesicle solution with concentration of $CaCl_2$.

$(NH_4)_2SO_4$ 수용액의 경우에도 같은 결과가 나타나는데 두 용액을 혼합하면 두 계면활성제의 반대이온이 각각 작용하여 크기는 더 작은 결과를 낳게 되는데 0.2 M에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

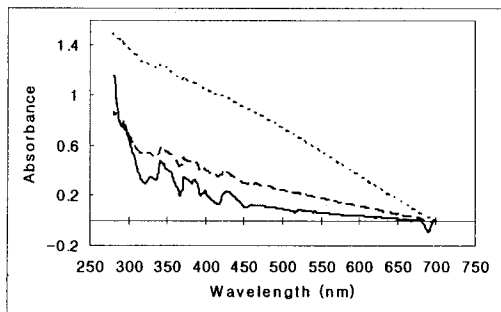


Fig. 4. Absorbance for 0.2 M $CaCl_2$ (dashed line), 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ (dotted line) and mixed solution (full line).

Fig. 4에서 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ 수용액에서 형성되는 층막구형체는 0.2 M $CaCl_2$ 수용액에서보다 더 크고 균일한 분포를 보임을 알 수 있고, 두 시료를 혼합하였을 경우에는 두 반대이온이 각각 층막구형체의 머리그룹에 작용하여 순수한 수용액에서 형성되는 층막구형체의 크기 (약 700-800 nm)를 감소시키는 역할을 함을 알 수 있었다.

3.2. 층막구형체에 의한 나노입자 제조

층막구형체 내부와 외부 모두에서 흰색 침전인 $CaSO_4$ 입자의 형성이 확인되었다. 외부에서 제조된 입자들은 층막구형체보다 더 큰 입자들로서 분리할 필요가 있다. 내부에서 제조된 입자들은 나노크기의 입자들이었다.

반응물로 첨가된 Ca^{+2} 와 SO_4^{-2} 이온들은 분산계에서 층막구형체의 내부와 외부 모두에 위치할 수 있다. 층막구형체 벽에 있는 소수성 층이 이온들의 투과와 이중층 막의 곡률 효과를 막아주므로 내부에 있는 이온들은 $CaSO_4$ 입자들의 생성과 성장에 제한을 주게 되어 더 작고 단분산의 입자들을 형성하는데 유용하게 된다.

수용액 분산상에서 형성된 $CaSO_4$ 입자들은 입자들 사이의 응집, 'Ostwald ripening' 효과로 인한 성장으로 인한 안정성을 잃게 된다. 층막구형체가 존재하여 안정하면 층막구형체의 내부와 외부 표면에 위치한 입자들 사이의 응집을 효과적으로 막을 수 있으므로 제한된 크기의 입자들을 형성할 수 있다[18]. OTAC/ADS 혼합 수용액에서 자발적으로 형성된 층막구형체는 2개월 이상 안정한 것을 확인하였다.

층막구형체에 의한 방법 A

전체 농도가 10 mM인 OTAC/ADS=0.3 시료를 기공 크기가 $1 \mu m$ 인 거름종이로 거르면 혼탁한 용액은 대부분 거름종이를 통과하고 거름종이를 통과한 용액은 혼탁한 상태로 있기 때문에 그 크기가 100 nm 이상 $1 \mu m$ 이하라고 예측되는 층막구형체는 통과됨을 알 수 있었다.

0.2 M $CaCl_2$ 수용액과 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ 수용액에 각각 전체 농도 10 mM OTAC/ADS=0.3을 용해하여 시료 I과 II를 제조

한다. 시료 I과 시료 II를 혼합하면, 총막구형체 내부와 외부에서 모두 반응이 일어나는데 벌크 상에서 제조된 흰색의 결정들은 눈으로 확인할 수 있었다. 이 결정들을 제거하기 위해 기공 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 인 거름종이를 사용하여 거르면 약간 혼탁한 용액만이 빠져 나가고 흰색 결정들은 위에 남는다. 거름종이를 빠져 나온 약간 혼탁한 용액을 취하였고 위에 남은 흰색 결정들을 건조시킨 후 SEM으로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.



Fig. 5. SEM image of CaSO_4 precipitates prepared at outer parts of vesicles ($\times 1,000$).

OTAC/ADS 수용액에서 자발적으로 형성되는 총막구형체 용액은 혼탁한데 거름종이를 빠져 나온 용액이 덜 혼탁한 것으로 보아 크기가 큰 총막구형체는 부피가 큰 침전물들 사이에 끼어 들어가 밖으로 나오지 못하여 침전물들 사이에 머물고 있으며 침전물들 사이를 빠져 나올 수 있는 크기를 가진 총막구형체들만 존재하여 수가 적어졌기 때문이라고 해석할 수 있다. 이 용액의 표면장력을 측정해 보면 $36.1\ \text{mN/m}$ 로서 계면활성제가 확실히 포함되어 있음을 알 수 있었다. 하지만, $0.2\ \text{M}\ \text{CaCl}_2$ 와 $0.2\ \text{M}\ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 수용액으로 형성된 흰 침전 (CaSO_4)이 생기고 거른 용액이나 상층액을 취하여 표면장력을 측정해 보면, $64.1707\ \text{mN/m}$ 이었다. 이는 수용액에 이온 (NH_4^+ , Cl^-)들만 있는 것으로 판명된다. 그래서 증류수에 가까운 표면장력 값($72\ \text{mN/m}$)이 된다.

거름종이를 빠져 나온 약간 혼탁한 용액을 물로 희석하면 투명한 용액으로 변화되는데 이 수용액에는 NH_4^+ , Cl^- 이온과 총막구형체가 파괴되어 내부에 있던 CaSO_4 입자들이 빠져나와 수용액 중에 함께 분산되어 있다. 이 용액의 투과 전자현미경 이미지는 Fig. 6에 나타내었다.

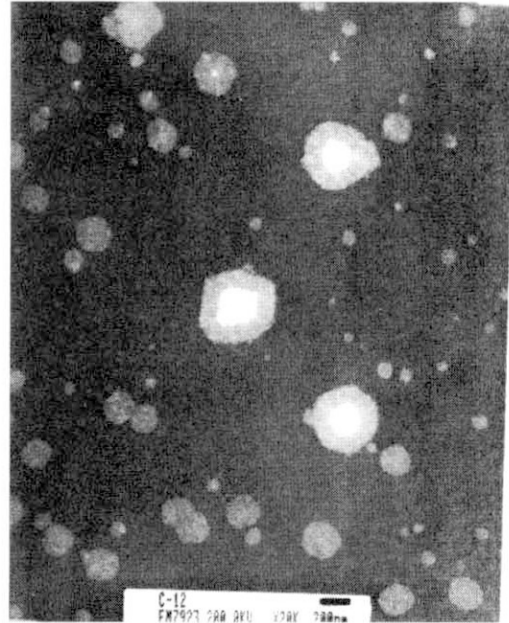
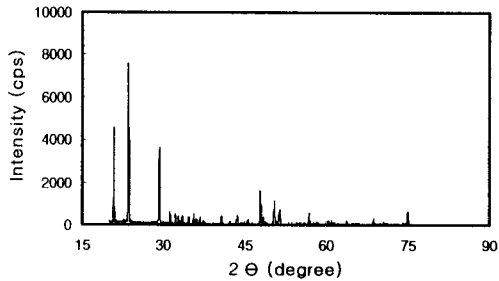
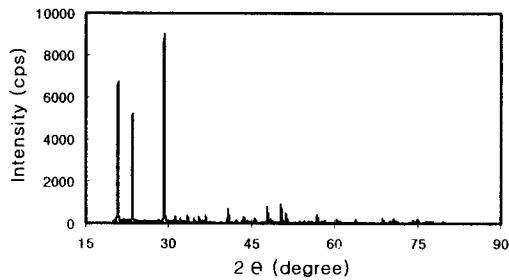


Fig. 6. TEM image for transparent solutions after filtering of vesicle samples.

Fig. 6에서 크기가 $500\ \text{nm}$ 인 이중층을 가진 총막구형체가 형성되므로 첨가된 전해질에 의해 크기가 감소하였고, 총막구형체 내부에 약 $200\ \text{nm}$ 구형 입자들이 형성된 것과 수용액 상에 독립적으로 존재하는 구형 입자들이 관찰되었다. 이들은 Fig. 5에서 총막구형체 외부에서 만들어진 것에 비해 총막구형체가 그 내부가 나노반응기를 작용해서 크기 및 모양을 조절하는 매체로서 작용했음을 설명해 주고 있다. 또한, 이 용액을 물로 더 희석한 후에 원심분리하여 건조시켜 분말을 얻은 후 XRD 분석을 하면 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 얻은 데이터를 순수한 CaSO_4 입자들의 데이터와 비교하여 볼 때 매우 잘 일치함을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 7. X-ray diffractogram of pure CaSO_4 (a) and CaSO_4 nanoparticles prepared at the core of vesicles.

4. 결론

양이온 octadecyltrimethyl ammonium chloride(OTAC)/음이온 ammonium dodecyl sulfate(ADS) 계면활성제 혼합 수용액에서 자발적으로 형성되는 층막구형체는 두 계면활성제의 비가 0.3/0.7인 경우에 순수 수용액에서 형성되는 크기(빛 산란에 의해 약 700-800 nm)에 비해 나노입자 형성을 얻기 위해 반응물로 첨가되는 전해질에 의해 크기(TEM 결과 약 400-500 nm)가 조금 감소함을 알 수 있었다. 이렇게 형성된 층막구형체의 내부는 구형으로 크기가 약 200 nm이므로 그 크기를 갖는 CaSO_4 나노입자를 만드는 반응기로 작용될 수 있음을 알 수 있었다. 외부 벌크 용액에서도 결정성이 없는 큰 입자들이 형성되므로 내부에서 형성된 크기가 잘 조절된 나노입자를 얻기 위해서는 외부에서 형성된 입자들을 걸러서 제거하거나 이온교환법을 통해 외부에서 입자가 형성되지 못하도록

록 해야한다. 얻은 입자는 추출한 후 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비(과제번호 : R01-2001-00308) 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. P. Pileni, "Structure and Reactivity in Reverse Micelles", Elsevier, Amsterdam (1989).
2. M. P. Pileni, Reverse Micelles as Microreactors, *J. Phys. Chem.*, **97**(27), 6961 (1993).
3. M. P. Pileni, Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
4. P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. Reddy, and L. Salvati, Controlled Growth of Microporous Crystals Nucleated in Reverse Micelles, *Nature*, **374**, 44 (1995).
5. A. Arcoleo, M. Goffredi, and V. Turco Liveri, Physicochemical Properties of Copper(II) Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Reversed Micelles, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 216 (1998).
6. J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, and R. H. Heenan, Structures of Metal bis(2-ethylhexylsulfosuccinate) Aggregates in Cyclohexane, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1459 (1993).
7. J. C. Ravey, M. Bruzquier, and C. Picot, Micellar Structures of Nonionic Surfactants in Apolar Media, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 9 (1984).
8. U. Olsson, K. Nakamura, H. Kunieda, and R. Strey, Normal and Reverse Vesicles with Nonionic Surfactant : Solvent Diffusion and Permeability, *Langmuir*, **12**, 3045 (1996).

9. S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, and S. K. Haram, Some Aspects of the Role of Surfactants in the Formation of Nanoparticles, *Colloid Surf. A*, **133**, 69 (1998).
10. K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, and N.-H. Jeong, Mixed Micelles of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**(9), 1009 (2001).
11. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
12. I. I. Yaacob, A. C. Nunes, and A. Bose, Magnetic Nanoparticles Produced in Spontaneous Cationic-Anionic Vesicles : Room Temperature Synthesis and Characterization, *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 73 (1995).
13. A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. D. Monica, L. Manna, and L. Vasanelli, Synthesis and Structural Characterisation of CdS Nanoparticles Prepared in a Four-components "Water-in-oil" Microemulsion, *Micron*, **31**, 253 (2000).
14. L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, Preparation of BaSO₄ Nanoparticles in Non-ionic W/O Microemulsions, *Colloid Surf. A*, **108**, 117 (1996).
15. O. V. Vassil'tsova, A. L. Chuvilin, and V. N. Parmon, Control of the Size and Photochemical Properties of Q-CdS Particles Attached to the Inner and/or Outer Surface of the Lecithin Vesicle Bilayer Membrane by the Nature of Its Precursors, *J. Photochem Photobiol. A*, **125**, 127 (1999).
16. H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, and E. Dieman, Photochemistry of Colloidal Semiconductors. Onset of Light Absorption as a Function of Size of Extremely Small CdS Particles, *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 557 (1986).
17. H. J. Watzke and J. H. Fendler, Quantum Size Effects of in situ Generated Colloidal Cadmium Sulfide Particles in Dioctadecyldimethylammonium chloride Surfactant Vesicles, *J. Phys. Chem.*, **91**, 854 (1987).
18. W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, and G. X. Zhao, Formation of CdS Nanoparticles in Mixed Cationic-Anionic Surfactant Vesicle System, *Mater Chem. Phys.*, **49**, 87 (1997).