(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월23일
(11) 등록번호 10-2627881
(24) 등록일자 2024년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 5/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2017.01)
C01G 11/00 (2006.01) *C07F 3/00* (2024.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01G 5/006 (2013.01)
B82B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0096711
(22) 출원일자 2022년08월03일
심사청구일자 2022년08월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2020500828 A
Europhysics Letters, 2017, 118(6), 68001
mall, 2020, 16(47), 2001529
ACS Appl. Nano Mater. 2022, 5, 3183-3187

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
구다휘
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

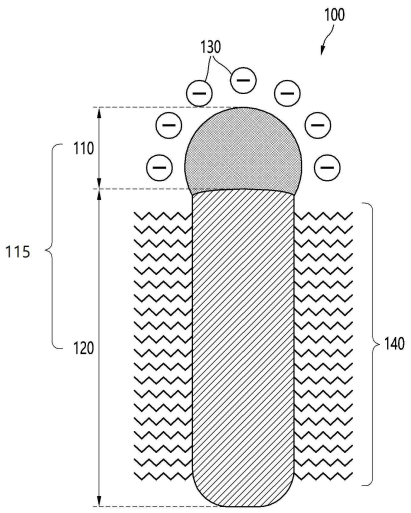
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **나노 계면활성제 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 나노 계면활성제 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 무기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 유기 리간드;를 포함하고, 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 유기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 무기 리간드;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 11/006 (2013.01)
C07F 3/00 (2024.01)
B82Y 30/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711148866
과제번호 2019R1A2C1087487
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 전-무기 나노입자 자가 조립체 프로그래밍을 통한 직접-나노리소그래피 원천 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱;

상기 헤드부의 표면에 캡핑된 무기 리간드; 및

상기 줄기부의 표면에 캡핑된 유기 리간드;

를 포함하는,

나노 계면활성제.

청구항 2

헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱;

상기 헤드부의 표면에 캡핑된 유기 리간드; 및

상기 줄기부의 표면에 캡핑된 무기 리간드;

를 포함하는,

나노 계면활성제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 헤드부는,

Ag_2S, ZnS, PbS, Cu_2S, SnS, SnS_2, MoS_2, In_2S, CuS, Bi_2S_3및 ReS_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

나노 계면활성제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 줄기부는,

ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, TlSb, PbS, PbSe 및 PbTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

나노 계면활성제.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 무기 리간드는,

염소 이온(Cl^-), 황 이온(S_2^-), 브롬 이온(Br^-), 티오시안산 이온(SCN^-), 아이오딘 이온(I^-), 이황화물 이온(HS^-), 텔루륨 이온(Te_2^-), 수산화 이온(OH^-), 사불화붕산 이온(BF_4^-) 및 육불화인산 이온(PF_6^-)을 포함하는 것인,

나노 계면활성제.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 리간드는,

올레일아민(oleylamine, OLAm), 올레익산(oleic acid, OA), 트리옥틸포스핀산(trioctylphosphineoxide; TOPO), 옥타데칸올(octadecanol), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실 아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid) 및 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

나노 계면활성제.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노 매치스틱은 길이가 20 nm 내지 70 nm인 것인,

나노 계면활성제.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 헤드부의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm이고,

상기 줄기부의 길이 방향에서의 절단면의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm인 것인,

나노 계면활성제.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노 매치스틱은 평균 종횡비가 1 내지 10인 것인,

나노 계면활성제.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 리간드는,

미셀, 실린더, 주름, 곡면 라멜라 및 평면 라멜라로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상으로 자가조립체가 형성되는 것인,

나노 계면활성제.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 나노 계면활성제는 양친매성인 것인,

나노 계면활성제.

청구항 12

시드 나노입자를 합성하는 단계;

상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계;

상기 헤드부 및 상기 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계; 및

상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계;

를 포함하는,

나노 계면활성제의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 시드 나노입자를 합성하여 헤드부를 형성하는 단계는,

콜로이드 화학법에 의해 수행되는 것인,

나노 계면활성제의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계는,

시드-매개 성장 방법(seed-mediated growth method)에 의해 수행되는 것인,

나노 계면활성제의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 헤드부 및 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계에서,

상기 유기 리간드로 캡핑된 헤드부 및 상기 줄기부는 소수성의 표면 특성을 가지는 것인,

나노 계면활성제의 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계에서,

상기 무기 리간드로 선택적으로 치환된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부는, 친수성 표면 특성을 가지는 것인,

나노 계면활성제의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 계면활성제 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 계면활성제는 한 물질안에 친수성 및 소수성을 보유하여 양친매성을 갖는 물질을 말한다. 이 구조적 특성으로 인해 계면활성제는 용매 간의 계면에 흡착하여 표면 에너지를 낮추고 계면을 활성화하는 효과를 보인다. 또한 단일 용매 내에서는 친화력이 낮은 부분을 숨겨 계면 에너지를 낮추는 방향으로 자가 조립이 진행되는 현상 또한 관측되는데, 이 때 형성되는 구조는 다양한 요인에 따라 다변화가 가능하다. 위와 같은 특성들을 이용하여 유화제, 세제 등의 다양한 분야에 응용된다.

[0004] 기존 계면활성제는 분자 구조의 유기물로 구성되어 있으며 기존에 알려진 탄화수소 계면활성제에서 나아가 양친매성 블록 공중합체에서도 유사한 특성을 관찰된 바 있다.

[0005] 최근에는 이를 이용하여 다양한 구조의 자가조립체를 형성하거나 계면을 활성화시키는 연구가 많이 보고되었다. 하지만 위와 같은 분자 구조 유기물은 그 자체의 기능성이 부족하여 자가 조립 구조체의 구조적 특성을 이용한 응용 분야 연구가 주로 이루어지고 있다.

[0006] 위와 같은 문제를 해결하기 위해 최근 기능성 입자에 양친매성을 도입하는 연구가 활발하게 진행되었다. 나노 및 마이크로 크기의 야누스 입자는 한 입자에 두개의 서로 다른 기능성을 갖기 때문에 각각 친/소수성을 도입하여 양친매성 물질로 만들기 수월하다는 장점을 갖고 있다.

[0007] 하지만 기존 연구들에서 사용한 야누스 입자들은 구형 및 덤벨 모양에 국한되어 있기 때문에 큰 종횡비를 갖는 기존 분자 구조 계면활성제의 자가조립 특성을 온전히 재현하는데 한계를 보이고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 큰 종횡비를 가져 분자 구조의 계면활성제와 비슷한 특성을 가지는 성냥개비 형태의 나노 계면활성제 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 무기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 유기 리간드;를 포함한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 유기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 무기 리간드;를 포함한다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부는, Ag_2S, ZnS, PbS, Cu_2S, SnS, SnS_2, MoS_2, In_2S, CuS, Bi_2S_3및 ReS_2로 이루

어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 줄기부는, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, TlSb, PbS, PbSe 및 PbTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 무기 리간드는, 염소 이온(Cl^-), 황 이온(S_2^-), 브롬 이온(Br^-), 티오시안산 이온(SCN^-), 아이오딘 이온(I^-), 이황화물 이온(HS^-), 텔루륨 이온(Te_2^-), 수산화 이온(OH^-), 사불화붕산 이온(BF_4^-) 및 육불화인산 이온(PF_6^-)을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드는, 올레일아민(oleylamine, OLAm), 올레익산(oleic acid, OA), 트리옥틸포스핀산(trioctylphosphineoxide; TOPO), 옥타데칸올(octadecanol), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid) 및 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드는, 미셀, 실린더, 주름, 곡면 라멜라 및 평면 라멜라로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상으로 자가조립체가 형성되는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 매치스틱은 길이가 20 nm 내지 70 nm인 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm이고, 상기 줄기부의 길이 방향에서의 절단면의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm인 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 매치스틱은 평균 종횡비가 1 내지 10인 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 계면활성제는 성냥개비 형상인 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 계면활성제는 양친매성인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 나노 계면활성제의 제조 방법은, 시드 나노입자를 합성하는 단계; 상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계; 상기 헤드부 및 상기 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계; 및 상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계;를 포함한다.

[0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 시드 나노입자를 합성하여 헤드부를 형성하는 단계는, 콜로이드 화학법에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계는, 시드-매개 성장 방법(seed-mediated growth method)에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부 및 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계에서, 상기 유기 리간드로 캡핑된 헤드부 및 상기 줄기부는 소수성의 표면 특성을 가지는 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계에서, 상기 무기 리간드로 선택적으로 치환된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부는, 친수성 표면 특성을 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 성냥개비 형상의 나노 계면활성제는 기존 구형 및 덤벨 형상에 국한되었던 것에서 벗어나 넓은 범위에서의 수직방향 구조 조절이 가능이 하다는 점에서 중요한 가치를 지닌다. 또한, 이를 통해 기존 계면활성제 및 블록 공중합체에서 알려진 자가조립체의 구조를 재현하는데 이점을 가진다. 종횡비 뿐만 아니라 유기 리간드 조절을 통한 측면 상호작용을 조절하여 자가조립체 구조와 단위 소재간의 관계성에 대해서도 폭넓게 연구를 진행하였기 때문에 계면활성제 기반 자가조립체의 응용성을 극대화할 수 있을 것으로 기대된다.

[0031] 고분자 및 유기 소재군에 치중되어 있는 종래 계면활성제는 그 구조적 특성을 이용하여 응용되는 것에 국한되어 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노 계면활성제는 무기 리간드 및 콜로이드 나노입자를 이용하여 자가조립체의 구조적 장점에 소재군의 기능성을 더하여 더욱 폭넓은 분야에 대한 응용을 가능하게 할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제를 설명하기 위한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제의 제조 과정을 나타내는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Ag_2S-CdS 나노 매치스틱, Ag_2S 나노입자 및 CdS 줄기에 대한 기초 분석이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 선택적 리간드 치환 공정에 대한 분석이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 극성 및 무극성 용매 내 Ag_2S-CdS 나노 계면활성제 방울의 분석이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 나노매치스틱의 종횡비와 제작된 자가조립체 간의 관계에 대한 분석이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 나노매치스틱 줄기의 유기리간드와 제작된 자가조립체 간의 관계에 대한 분석이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0038] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0039] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0040] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0042] 이하, 본 발명의 나노 계면활성제 및 그의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 무기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 유기 리간드;를 포함한다.

[0045] 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부 및 상기 헤드부 일 측에 연결된 막대형의 줄기부를

포함하는 나노 매치스틱; 상기 헤드부의 표면에 캡핑된 유기 리간드; 및 상기 줄기부의 표면에 캡핑된 무기 리간드;를 포함한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 상기 헤드부 및 상기 줄기부 중 한 부분만 무기 리간드로 선택적으로 치환된 것일 수 있다.

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제를 설명하기 위한 개략도이다.

[0049] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제(100)는, 헤드부(110) 및 줄기부(120)를 포함하는 나노 매치스틱(115), 상기 헤드부(110)의 표면에 캡핑된 무기 리간드(130) 및 상기 줄기부(120) 표면에 캡핑된 유기 리간드(140)를 포함한다.

[0050] 도시되어 있지 않지만, 상기 헤드부(110)의 표면은 유기 리간드로 캡핑되어 있고, 상기 줄기부(120)의 표면은 무기 리간드로 캡핑될 수도 있다.

[0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부(110)는, 곡면, 구형 또는 타원형과 같이 구형에 가까운 것일 수 있다.

[0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부(110)는, Ag_2S, ZnS, PbS, Cu_2S, SnS, SnS_2, MoS_2, In_2S, CuS, Bi_2S_3및 ReS_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 상기 헤드부(110)는 Ag_2S인 것일 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부(110)의 표면에 캡핑된 무기 리간드(130)는, 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 일 실시형태에 있어서, 상기 무기 리간드(130)는, 염소 이온(Cl^-), 황 이온(S_2^-), 브롬 이온(Br^-), 티오시안산 이온(SCN^-), 아이오딘 이온(I^-), 이황화물 이온(HS^-), 텔루륨 이온(Te_2^-), 수산화 이온(OH^-), 사불화붕산 이온(BF_4^-) 및 육불화인산 이온(PF_6^-)을 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 바람직하게는, 상기 무기 리간드(130)는, 염소 이온(Cl^-)인 것일 수 있다.

[0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 줄기부(120)는, 나노 로드 형상인 것일 수 있다.

[0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 줄기부(120)는, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, TlSb, PbS, PbSe 및 PbTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 바람직하게는, 상기 줄기부(120)는 CdS인 것일 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드는, 올레일아민(oleylamine, OLAm), 올레익산(oleic acid, OA), 트리옥틸포스핀산(trioctylphosphineoxide; TOPO), 옥타데칸올(octadecanol), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid) 및 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 바람직하게는, 상기 유기 리간드(140)는, 올레일아민(OLAm)인 것일 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 매치스틱(115)은 길이가 20 nm 내지 70 nm; 20 nm 내지 60 nm; 20 nm 내지 50 nm; 20 nm 내지 40 nm; 20 nm 내지 30 nm; 30 nm 내지 70 nm; 30 nm 내지 60 nm; 30 nm 내지 50 nm; 30 nm 내지 40 nm; 40 nm 내지 70 nm; 40 nm 내지 60 nm; 40 nm 내지 50 nm; 50 nm 내지 70 nm; 또는 50 nm 내지 60 nm;인 것일 수 있다.

[0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부(110)의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm; 5 nm 내지 13 nm; 5 nm 내지 12 nm; 5 nm 내지 10 nm; 5 nm 내지 7 nm; 7 nm 내지 15 nm; 7 nm 내지 13 nm; 7 nm 내지 12 nm; 7 nm 내지 10 nm; 10 nm 내지 15 nm; 10 nm 내지 13 nm; 10 nm 내지 12 nm; 12 nm 내지 15 nm; 또는 12 nm 내지 13 nm;인 것일 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 상기 헤드부(110)의 평균 직경이 8 nm 내지 12 nm, 더 바람직하게는, 9 nm 내지 11 nm인 것일 수 있다.

[0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 줄기부(120)의 길이 방향에서의 절단면의 평균 직경이 5 nm 내지 15 nm; 5 nm 내지 13 nm; 5 nm 내지 12 nm; 5 nm 내지 10 nm; 5 nm 내지 7 nm; 7 nm 내지 15 nm; 7 nm 내지 13 nm; 7 nm 내지 12 nm; 7 nm 내지 10 nm; 10 nm 내지 15 nm; 10 nm 내지 13 nm; 10 nm 내지 12 nm; 12 nm 내지 15 nm; 또는 12 nm 내지 13 nm;인 것일 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 상기 헤드부(110)의 평균 직경이 8 nm 내지 11 nm, 더 바람직하게는, 8.5 nm 내지 10.5 nm인 것일 수 있다.

[0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 매치스틱(115)은 평균 종횡비가 1 내지 10; 1 내지 8; 1 내지 7; 1 내지 5; 1 내지 3; 2 내지 10; 2 내지 8; 2 내지 7; 2 내지 5; 2 내지 3; 5 내지 10; 5 내지 8; 5 내지 7; 7 내지 10; 7 내지 8; 8 내지 9; 또는 9 내지 10;인 것일 수 있다.

[0068] 바람직하게는, 평균 종횡비가 2 내지 7인 것일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 매치스틱은 큰 종횡비를 갖기 때문에 분자 계면활성제의 구조적 특성을 재현할 수 있다는 장점을 가진다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 매치스틱(115)는, 성냥개비(matchstick) 형상인 것일 수 있다. 상기 헤드부(110)가 구형 형상을 띄고, 상기 줄기부(120)가 나노로드 형상을 띄고 있어 성냥개비 형상인 것일 수 있다.

[0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드는, 미셀, 실린더, 주름, 곡면 라멜라 및 평면 라멜라로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상으로 자가조립체가 형성되는 것일 수 있다.

[0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 계면 활성제(100)의 종횡비에 따른 다양한 구조의 자가조립체 제조가 가능한데, 예를 들어, 라멜라, 주름, 실린더 구조의 자가조립체로 제조되는 것일 수 있다.

[0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 계면 활성제 줄기부(120)의 유기 리간드(140)에 따른 다양한 구조의 자가조립체 제조가 가능한데, 예를 들어, 라멜라, 곡면 라멜라, 실린더, 미셀 구조의 자가조립체로 제조되는 것일 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 성냥개비 형상의 나노 계면활성제는 종래 구형 및 덤벨 형상에 국한되었던 것에서 벗어나 넓은 범위에서의 수직방향 구조 조절이 가능이 하다는 점에서 중요한 가치를 지닌다.

[0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노 계면활성제(100)는 양친매성인 것일 수 있다.

[0076] 일 실시예에 따른 양친매성 나노 계면활성제는 용매 환경에 따라 형성되는 자가조립체의 구조가 바뀌는데, 극성 및 무극성 용매가 공존할 때 나노 계면활성제는 그 계면에 위치하여 표면을 활성화시킬 수 있다. 또한, 극성 용매 내에서는 친/소수성 상호작용을 통해 자가조립체로 제조될 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 성냥개비 형상의 나노 계면활성제는 기존 구형 및 덤벨 형상에 국한되었던 것에서 벗어나 넓은 범위에서의 수직방향 구조 조절이 가능이 하다는 점에서 중요한 가치를 지닌다. 또한, 이를 통해 기존 계면활성제 및 블록 공중합체에서 알려진 자가조립체의 구조를 재현하는데 이점을 가진다. 종횡비 뿐만 아니라 유기 리간드 조절을 통한 측면 상호작용을 조절하여 자가조립체 구조와 단위 소재간의 관계성에 대해서도 폭넓게 연구를 진행하였기 때문에 계면활성제 기반 자가조립체의 응용성을 극대화할 수 있을 것으로 기대된다.

[0078] 고분자 및 유기 소재군에 치중되어 있는 종래 계면활성제는 그 구조적 특성을 이용하여 응용되는 것에 국한되어 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 나노 계면활성제는 무기 리간드 및 콜로이드 나노입자를 이용하여 자가조립체의 구조적 장점에 소재군의 기능성을 더하여 더욱 폭넓은 분야에 대한 응용을 가능하게 할 것으로 기대된다.

[0080] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 나노 계면활성제의 제조 방법은, 시드 나노입자를 합성하는 단계; 상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계; 상기 헤드부 및 상기 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계; 및 상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계;를 포함한다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제는, 헤드부만 친수성을 띄게 하여 양친매성을 갖는 나노 계면활성

제를 제조하였다. 나노계면활성제의 특성과 제조되는 자가조립체 간의 상관관계에 대해 연구하기 위해 나노 계면활성제의 종횡비 및 줄기부에 캡핑되어 있는 유기 리간드의 종류에 변화를 주었으며 이에 따라 미셀, 실린더, 주름, 곡면 라멜라, 평면 라멜라 등의 다양한 구조의 자가조립체가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제의 제조 과정을 나타내는 모식도이다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 계면활성제의 제조 방법은, 헤드부 형성 단계, 줄기부 합성 단계, 유기 리간드 캡핑 단계 및 무기 리간드로 선택적 치환 단계를 포함한다.

[0084] 일 실시형태에 있어서, 시드 나노입자를 합성하는 단계는, 콜로이드 화학법에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0085] 콜로이드 화학법은 최근 20년간 활발히 연구가 진행된 연구 분야로 이를 통해 다양한 크기, 형상, 조성 및 소재군의 무기 나노입자를 합성할 수 있다. 해당 방법을 통하여 합성된 나노입자는 각각의 요인에 따라 서로 다른 물성을 보일 뿐만 아니라 그 크기로 인해 기존 벌크 소재와 차별화된 특성을 보일 수 있다.

[0086] 일 실시형태에 있어서, 상기 시드 나노입자는, Ag_2S, ZnS, PbS, Cu_2S, SnS, SnS_2, MoS_2, In_2S, CuS, Bi_2S_3및 ReS_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0087] 도 2에서, 시드 나노입자는, Ag_2S를 합성한 것을 도시하였다.

[0088] 일 실시형태에 있어서, 상기 시드 나노입자로부터 줄기부를 합성하여 헤드부 및 줄기부를 포함하는 나노 매치스틱을 형성하는 단계는, 시드-매개 성장 방법(seed-mediated growth method)에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0089] 구체적으로, 콜로이드 화학법을 통해 합성한 시드 나노입자를 기반으로 비균질 핵생성 공법을 통해 줄기부를 합성하여, 나노 매치스틱을 합성할 수 있다.

[0090] 일 실시형태에 있어서, 상기 줄기부는, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, TlSb, PbS, PbSe 및 PbTe로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0091] 도 2에서, 시드 나노입자 Ag_2S로부터 줄기부로서 CdS를 합성한 것을 도시하였다.

[0092] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드로 캡핑하는 단계는, 상기 헤드부 및 상기 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계이다.

[0093] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드는, 올레일아민(oleylamine, OLAm), 올레익산(oleic acid, OA), 트리옥틸포스핀산(trioctylphosphineoxide; TOPO), 옥타데칸올(octadecanol), 미리스트산(Myristic acid), 라우르산(Lauric acid) 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), n-옥틸 아민(n-octyl amine), 헥사데실아민(Hexadecyl amine), 헥실포스포닉산(Hexyl phosphonic acid), n-옥틸 포스포닉산(n-octyl phosphonic acid), 테트라데실 포스포닉산(Tetradecyl phosphonic acid) 및 옥타데실 포스포닉산(Octadecyl phosphonic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0094] 도 2에서, 유기 리간드로서 올레일아민(OLAm)으로 캡핑한 것을 도시하였다.

[0095] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤드부 및 줄기부 각각의 표면 상에 유기 리간드로 캡핑하는 단계에서, 상기 유기 리간드로 캡핑된 헤드부 및 상기 줄기부는 소수성의 표면 특성을 가지는 것일 수 있다.

[0096] 콜로이드 화학법을 통해 합성된 나노 매치스틱은 합성 직후 표면에 유기 리간드로 캡핑되어 있어 헤드부 및 줄기부 표면 모두 소수성의 표면 특성을 가지는 것일 수 있다.

[0097] 일 실시형태에 있어서, 상기 무기 리간드로 선택적 치환 단계는, 상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계이다.

[0098] 일 실시형태에 있어서, 상기 무기 리간드는, 염소 이온(Cl^-), 황 이온(S_2^-), 브롬 이온(Br^-), 티오시안산 이온(SCN^-), 아이오딘 이온(I^-), 이황화물 이온(HS^-), 텔루륨 이온(Te_2^-), 수산화 이온(OH^-), 사불화붕산 이온(BF_4^-) 및 육불화인산 이온(PF_6^-)을 포함하는 것일 수 있다.

[0100] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 리간드로 캡핑된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부 표면을 무기 리간드로 선택적으로 치환하는 단계에서, 상기 무기 리간드로 선택적으로 치환된 상기 헤드부 또는 상기 줄기부는, 친수성 표면 특성을 가지는 것일 수 있다.

[0101] 일 실시형태에 있어서, 상기 선택적 리간드 치환 공정은, 하드 소프트 산 염기(hard-soft acid-base; HSAB)-기반 리간드 교환 반응인 것일 수 있다.

[0102] 음이온 기반 무기 리간드는 유기 리간드를 효과적으로 대체하여 나노입자 표면에 음전하를 부여할 수 있다. 이를 통하여 나노 매치스틱에 친수성 특성을 부여하는 것일 수 있다.

[0103] 도 2에서, 헤드부를 무기 리간드로 치환하는 것으로 도시하였지만, 헤드부 및 줄기부 중 한 부분만 무기 리간드로 치환하는 선택적 리간드 치환 공정으로, 상기 줄기부의 유기 리간드를 무기 리간드로 치환하는 것일 수 있다.

[0104] 이렇게 제조된 양친매성 나노 계면활성제는 용매 환경에 따라 형성되는 자가조립체의 구조가 바뀔 수 있다. 극성 및 무극성 용매가 공존할 때 나노 계면활성제는 그 계면에 위치하여 표면을 활성화시킬 수 있다. 또한, 극성 용매 내에서는 친/소수성 상호작용을 통해 자가조립체로 제조될 수 있다. 이 때 계면활성제의 요인을 조절함에 따라 다양한 형태의 자가조립체를 제조될 수 있다.

[0105] 도 2에 도시된 바와 같이, Cl^- 음이온 무기 리간드는 CdS 줄기보다 Ag_2S 머리와 더 높은 친화도를 보인다. 이를 이용하여 Ag_2S 머리만 친수성을 띄게 하여 양친매성을 갖는 나노계면활성제를 제조할 수 있다. 나노 계면활성제의 특성과 제조되는 자가조립체 간의 상관관계에 대해 연구하기 위해 나노 계면활성제의 종횡비 및 줄기에 캡핑되어 있는 유기 리간드의 종류에 변화를 주었으며 이에 따라 미셀, 실린더, 주름, 곡면 라멜라, 평면 라멜라 등의 다양한 구조의 자가조립체가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0108] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0110] **[실시예]**

[0111] **재료**

[0112] 질산은($AgNO_3$, ≥99%), 올레산(OA, 기술 등급, 90%), 올레일아민(OlAm, 70%), 황(S, 99.99%), 카드뮴 아세틸아세토네이트($Cd(acac)_2$, ≥99.9%)), 트리옥틸포스핀(TOP, 90%), 테트라데실아민(95%), 도데실아민(98%), 데실아민(95%), 옥틸아민(99%), 헵틸아민(99%), 헥실아민(99%), 및 N-메틸포름아미드 (NMF, 99%)는 Sigma-Aldrich에서 구입했다. KCl(99%) 및 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$, 30%)은 삼천화학에서 구입했다.

[0114] **특성화 방법 및 기기**

[0115] 200kV에서 작동되는 JEOL-2100 기기를 사용하여 다양한 기울기 각도에서 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy; TEM) 이미지를 얻었다. 주사 투과 전자 현미경(Scanning transmission electron microscopy; STEM) 이미지와 자기 조립의 원소 매핑 이미지는 JEM-2100F, JEOL 기기로 에너지 분산 X선 분광법(X-ray spectroscopy; EDS)을 사용하여 얻었다. 전송 모드에서 670/620 Varian FT-IR 분광기를 사용하여 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FT-IR) 스펙트럼을 얻었다. 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 이미지는 20 kV에서 작동되는 SU7000 FE-SEM 기기(Hitachi High-Tech)를 사용하여 얻었다. 핵 자기 공명(Nuclear magnetic resonance; NMR) 측정은 400MHz NMR AVANCE III HD 콘솔(Bruker)에서 수행되었다. Olympus BX51M 현미경을 사용하여 광학 현미경 이미지를 얻었다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2600 분광광도계를 사용하여 기록되었다.

[0117] **시드 나노입자의 합성**

[0118] Ag_2S 시드 나노입자(NPs, 10nm)는 Dong et al. (Dong, Y.; Su, Y.; Hu, Y.; Li, H.; Xie, W. Ag_2S-CdS p-n nanojunction-enhanced photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes. Small 2020, 16, 2001529.)의 보고된 방법에서 약간 수정하여 합성되었다. $AgNO_3$(1 mmol), OA(0.5 ml) 및 OlAm(20 ml)을 3구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 혼합물을 진공 하에 30 분 동안 180 ℃로 가열하고 N_2 분위기에서 1 시간 동안 반응시켰다. 1

시간 숙성 후 용액을 100℃로 냉각하고 황 용액 (톨루엔 3 ml에 녹인 S 1 mmol)을 주입하고 5 분간 더 교반하였다. 반응 혼합물을 실온(RT)으로 냉각시켰다. 합성된 Ag_2S 종자 나노입자를 과량의 에탄올로 세척하고 클로로포름(10 ml)에 재분산시켰다.

[0120] **나노 성냥개비의 합성**

[0121] Ag_2S-CdS 나노 성냥개비는 Dong et al.에 의해 보고된 방법에서 약간 수정하여 합성되었다. Ag_2S 종자 NP (12 mg/ml, 1 ml), $Cd(acac)_2$ (0.2 mmol), OA(2 ml) 및 OlAm (10 ml)을 3구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. N_2 분위기에서. 진공 하에 1 시간 동안 탈기한 후, 혼합물을 N_2 분위기 하에 140 ℃로 가열하였다. 그런 다음, 시린지 펌프를 이용하여 황 용액 (0.2 mmol의 S가 2 ml의 OlAm에 용해됨)을 1 시간에 걸쳐 천천히 주입하고 140 ℃에서 1 시간 동안 더 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 과량의 에탄올로 세척하였다. 침전물을 헥산 (10 ml)에 분산시켰다. OlAm 캡핑을 포화시키기 위해 합성된 나노 성냥개비를 크기 선택 전에 과량의 OlAm과 함께 교반했다. 구체적으로, Ag_2S-CdS 나노 성냥개비 (1 ml), 헥산 (5 ml) 및 OlAm (1ml)을 10ml 바이알에 넣고 밤새 격렬하게 교반하였다. 반응 혼합물을 과량의 에탄올로 세척하고 헥산 (1 ml)에 재분산시켰다. 종횡비가 10보다 큰 나노 성냥개비는 위에서 설명한 것과 동일한 절차로 합성되었지만 더 적은 양의 Ag_2S 시드 NP (1 ml 대신 0.5)를 사용했다.

[0123] **CdS 줄기부의 제조**

[0124] Dong et al.이 보고한 방법에서 약간 수정한 방법에 따라 분리된 CdS 줄기를 준비했다. CdS 줄기의 독립적인 표면 반응성을 조사하기 위해 Ag_2S-CdS 나노 성냥개비에서 Ag_2S 헤드를 제거했다. 합성된 나노 성냥개비 (1 ml)를 3구 둥근 바닥 플라스크에서 OA (2 ml) 및 OlAm (10 ml)과 합했다. 혼합물을 진공 하에 1시간 동안 탈기하고 N_2 분위기 하에 160 ℃로 가열하였다. 반응혼합물에 TOP (10 ml)를 주입하고 노란색이 될 때까지 10 시간 이상 더 반응시켰다. 160 ℃에서 밤새 숙성시킨 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음 과량의 에탄올로 세척하였다. 침전물을 헥산에 재분산시켰다.

[0126] **사이즈 선택 공정**

[0127] Ag_2S-CdS 나노 성냥개비의 크기 선택은 원심분리 과정에서 아세톤 함량을 조절하여 수행되었다. 먼저, 헥산 (1 ml) 중의 Ag_2S-CdS 용액에 아세톤 (0.1 ml)을 첨가하고 7500 RPM에서 원심분리하였다. 침전물을 분리한 후 상등액에 아세톤 0.1 ml를 넣고 같은 회전속도로 원심분리를 한 번 더 하였다. 각각의 원심분리 후, 침전물을 1 ml의 헥산에 재분산시키고, 상등액을 더 높은 역용매 함량으로 원심분리하였다. 아세톤 함량이 1 ml가 될 때까지 이 과정을 10 회 반복하였다.

[0129] **아민 교환 공정**

[0130] 크기 선택 공정 후, 나노 성냥개비의 아민 유형은 아민 교환 과정에 따라 더 다양할 수 있다. 헥산 (5 mg/ml, 1ml), 추가 헥산 (1 ml) 및 아민 (0.5 ml) 중 Ag_2S-CdS 나노 성냥개비를 밤새 함께 교반했다. 이어서, 반응 혼합물을 과량의 에탄올로 세척하고 헥산 (1 ml)에 분산시켰다. 사용된 아민은 올레일아민 (18개 탄소, C18), 테트라데실라민(C14), 도데실아민(C12), 데실아민(C10), 옥틸아민(C8), 헵틸아민(C7) 및 헥실아민(C6)이었다.

[0132] **나노 계면활성제의 제조 및 자기조립**

[0133] 성냥개비 모양의 나노계면활성제는 선택적 리간드 교환 공정을 사용하여 제조되었다. 나노 성냥개비 (헥산 1 ml 중 1 mg)와 무기 리간드 (KCl 또는 $(NH_4)_2CO_3$, 5 mg, NMF 1 ml에 용해됨)를 볼텍스 믹서로 1분 동안 혼합했다. 선택적 리간드 교환 과정 후, 나노 성냥개비를 헥산과 NMF 사이의 중간층으로 옮겼다. 과잉 무기 리간드 및 잔류 아민은 이소프로필 알코올(1.5 ml)로 세척하여 제거하였다. 생성된 나노계면활성제를 극성 용매인 NMF 0.2ml에 분산시켰다.

[0134] 성냥개비 모양의 나노 계면 활성제 어셈블리를 수집하고 탄소 그리드에서 몇 시간 동안 숙성하여 열역학적으로 안정적인 구조를 형성했다. 그런 다음, 공기 건조가 비점이 높은 용매를 제거하기에 충분하지 않았기 때문에 추가 특성화 전에 진공 건조로 샘플을 고정했다.

[0136] **나노 계면활성제의 물방울 안정성**

[0137] 성냥개비 모양의 나노계면활성제의 표면 활성화는 비극성 및 극성 액체상의 조합 (예: 헥산/NMF, 디클로로벤젠/DI 물과 에틸렌 글리콜의 1:1 (v/v) 혼합물)을 사용하여 수행되었다. 나노 계면활성제를 비극성 용매 (0.5 mg/ml, 0.5 ml)에 녹인 용액을 극성 용매 (0.5 ml)와 합하고 볼텍스 믹서를 이용하여 1 분간 (3000 RPM) 교반하였다. 이 생성된 물방울은 광학 현미경으로 측정한 직경 200-500 ㎛이다.

[0139] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Ag_2S-CdS 나노 매치스틱, Ag_2S 나노입자 및 CdS 줄기에 대한 기초 분석이다.

[0140] 도 3을 참조하면, 유기 리간드로 캡핑된 (a) Ag_2S-CdS, (b) Ag_2S, (c) CdS 나노 입자의 투과 전자 현미경 사진, 유기 리간드로 캡핑된 Ag_2S-CdS, Ag_2S, CdS 나노 입자의 (d) 사진 및 (e) UV-Vis 흡수 스펙트럼 그래프이다.

[0141] 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 10nm 크기의 구형 Ag_2S 헤드와 9nm 직경의 막대 모양 CdS 줄기로 구성된 성냥개비 모양의 나노구조를 보여준다.

[0143] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 선택적 리간드 치환 공정에 대한 분석이다.

[0144] 도 4를 참조하면, (a) 클로라이드 음이온/올레일아민 캡핑된 Ag_2S-CdS (좌), 클로라이드 음이온 캡핑된 Ag_2S (중), 올레일아민 캡핑된 CdS 나노입자의 사진 및 모식도. (b) Ag_2S 나노입자 및 (c) Ag_2S-CdS 나노매치스틱의 선택적 리간드 치환 공정 전·후의 푸리에 변환 적외선 분광학 그래프이다.

[0146] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 극성 및 무극성 용매 내 Ag_2S-CdS 나노 계면활성제 방울의 분석이다.

[0147] 도 5를 참조하면, 교반 후 (a) 1분, (b) 2시간 경과 시의 Ag_2S-CdS 나노계면활성제 방울의 광학 현미경 사진 (에틸렌글리콜+증류수/다이클로로벤젠), (c) 교반 후 1분 경과 시의 Ag_2S-CdS 나노 계면활성제 방울의 광학 현미경 사진 (N-메틸포름아미드/헥산), 교반 후 1분 경과 시의 (d) 나노입자가 없는, (e) Ag_2S 나노입자 용액, (f) CdS 나노입자 용액의 광학 현미경 사진 (N-메틸포름아미드/헥산)이다.

[0149] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 나노매치스틱의 종횡비와 제작된 자가조립체 간의 관계에 대한 분석이다.

[0150] 도 6을 참조하면, 크기 선택 과정에 의해 분류된 (a) 7, (b) 4, (c) 3, (d) 2의 종횡비를 갖는 Ag_2S-CdS 나노 계면활성제의 투과 전자 현미경 사진. 라멜라 구조 자가조립체의 (e) 주사 전자 현미경 사진, (f) 투과 전자 현미경 사진, (g) 단면 투과 전자 현미경 사진, (h) 단면 투사 주사 전자 현미경 사진, (i) 원소 매핑 이미지. 주름 구조 자가조립체의 (j) 주사 전자 현미경 사진, (k) 투과 전자 현미경 사진, (l) 단면 투사 주사 전자 현미경 사진, (m) 원소 매핑 이미지, 실린더 구조 자가조립체의 (n) 주사 전자 현미경 사진, (o) 투과 전자 현미경 사진이다.

[0152] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 나노매치스틱 줄기의 유기리간드와 제작된 자가조립체 간의 관계에 대한 분석이다.

[0153] 도 7을 참조하면, (a) 다른 종류의 유기리간드로 줄기 부분이 캡핑된 무기 나노계면활성제의 모식도, 곡면 구조 자가조립체의 (b,c) 주사 전자 현미경 사진, (d) 투과 전자 현미경 사진, 실린더 구조 자가조립체의 (e,f) 주사 전자 현미경 사진, (g) 투과 전자 현미경 사진, 미셀 구조 자가조립체의 (h,i) 주사 전자 현미경 사진, (j) 투과 전자 현미경 사진이다.

[0155] **결론**

[0156] 높은 양친매성을 가진 유기 계면 활성제-모방 성냥개비 모양의 나노 계면 활성제를 합성하기 위해 선택적 HSAB 리간드 교환 반응을 설계했다. 나노계면활성제의 기하학적 구조와 표면 상태를 주의 깊게 엔지니어링함으로써 다양한 거시적 상부구조 (평면, 곡선, 주름진 라멜라, 원통형 및 미셀)가 자가 조립에 의해 형성되었다. 이러한 상부 구조는 자체 조립품의 곡률, 개별 나노 성냥개비의 형상 및 계면 장력 측면에서 추가로 논의되었다.

[0158] 본 발명의 실시예의 접근 방식은 무기 나노 입자에 분자 양친매성 수준 프로그래밍 가능성을 부여하여 거시적 순서로 복잡한 자체 조립 구조를 대상으로 하는 새로운 방법을 제공하였다.

[0159] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 설계 전략은 자기 조립에 구조화된 특성뿐만 아니라 다중 기능을 제공할 수 있는 자기, 발광 및 플라즈몬 재료와 같은 다른 종류의 기능성 무기 하이브리드 나노입자로 확장될 수 있다. 계면활성제의 또 다른 두드러진 기능인 표면 안정화는 이러한 무기 나노계면활성제에 의해 안정화된 액적에서도

관찰되었으며 이는 다른 거시적 문제로 확장될 수도 있다. 이러한 무기 나노계면활성제가 양친매성의 기본적인 자기조립을 이해하기 위한 이상적인 모델 시스템으로 간주된다.

[0161] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0162] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

[0164] 100: 나노 계면활성제

110: 헤드부

115: 나노 매치스틱

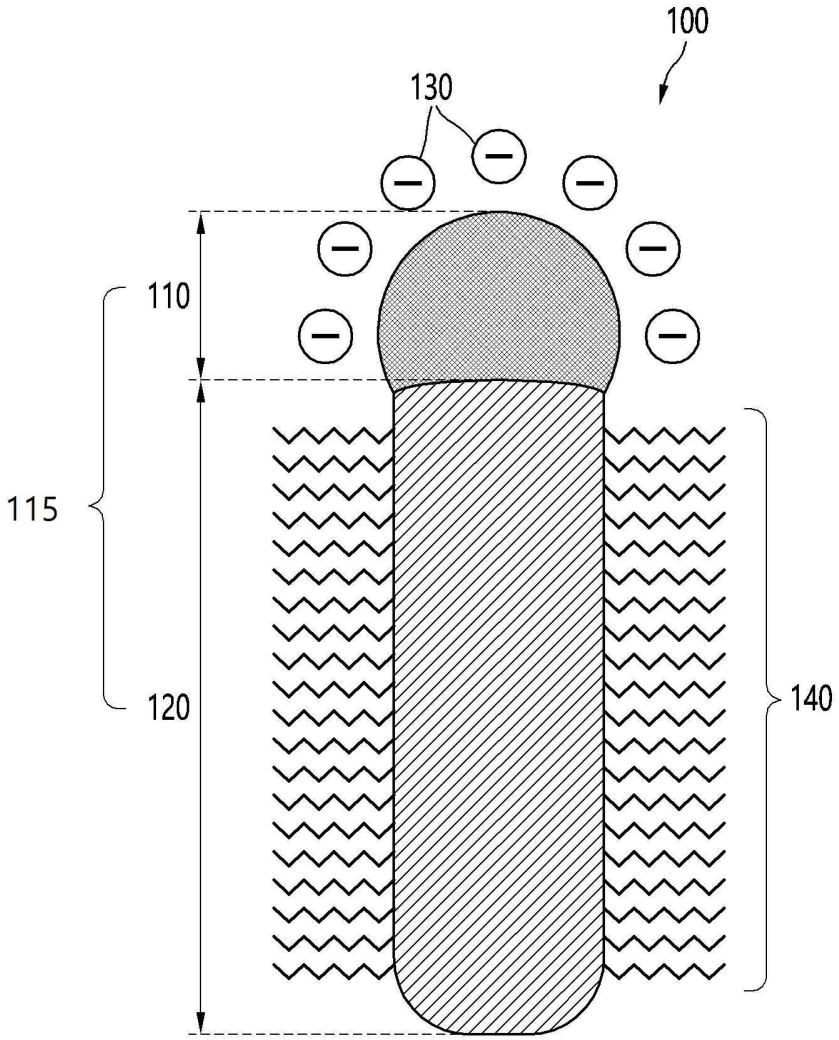
120: 줄기부

130: 무기 리간드

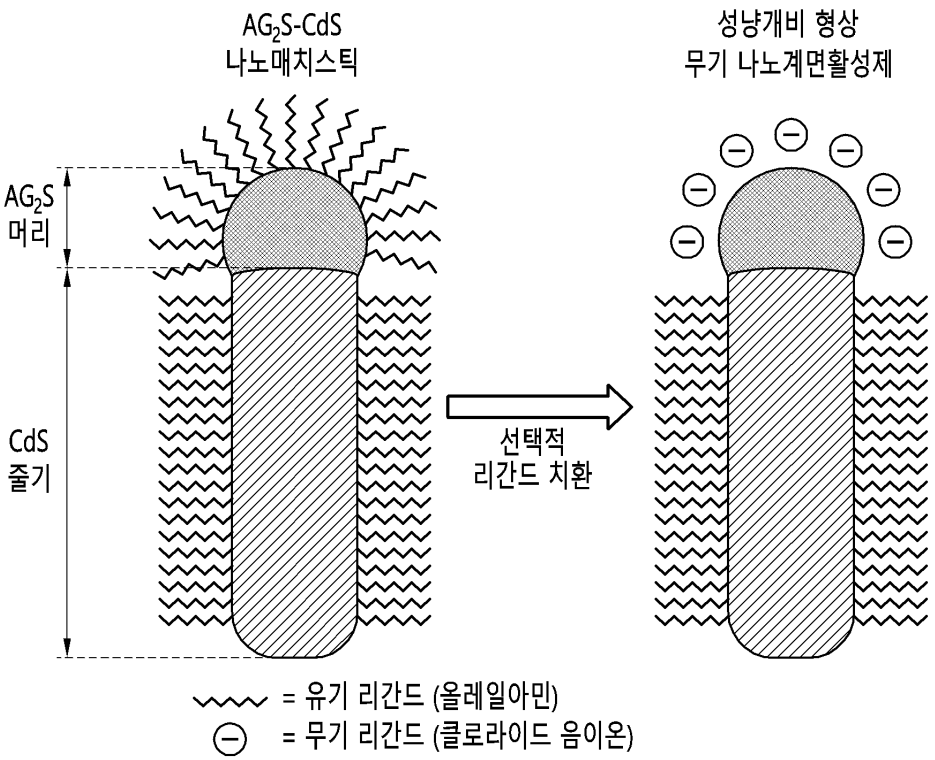
140: 유기 리간드

도면

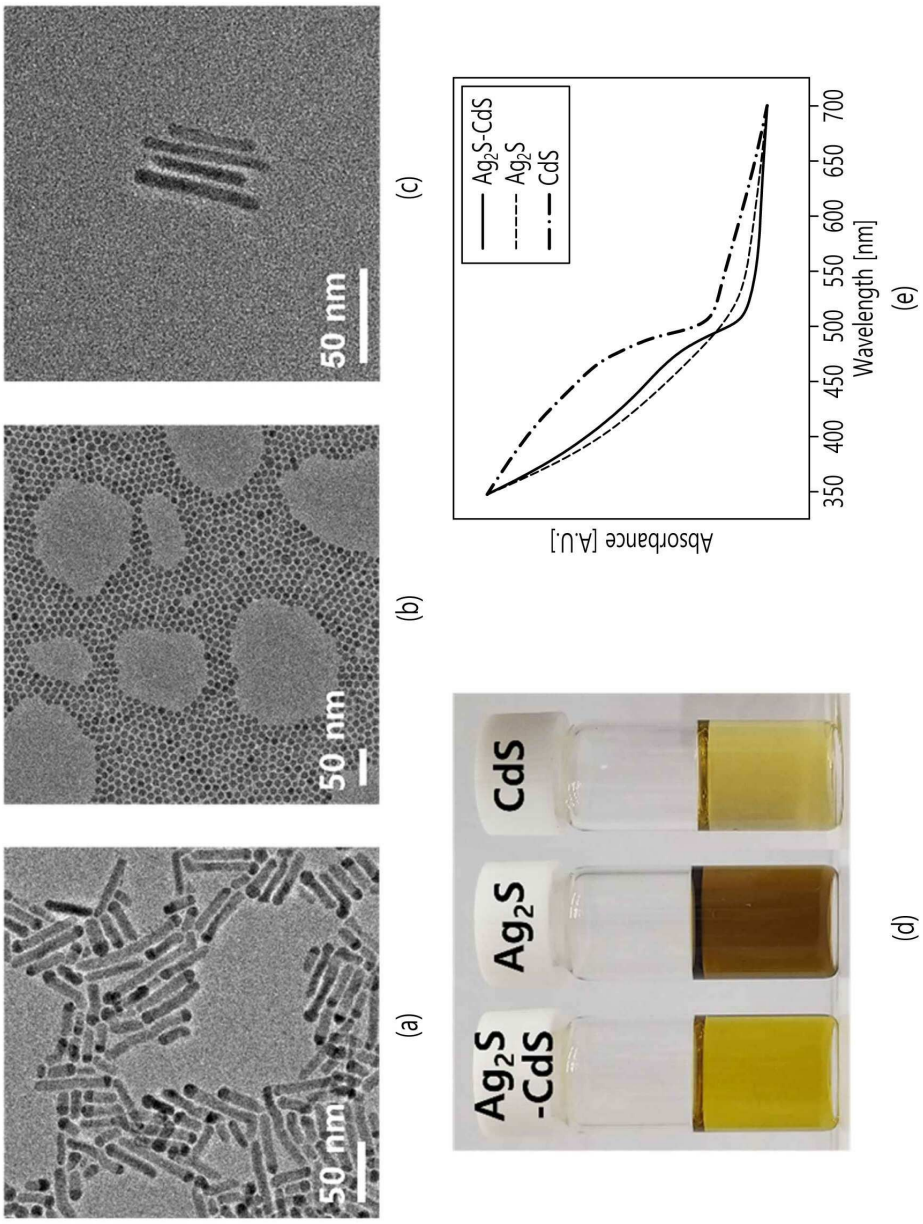
도면1



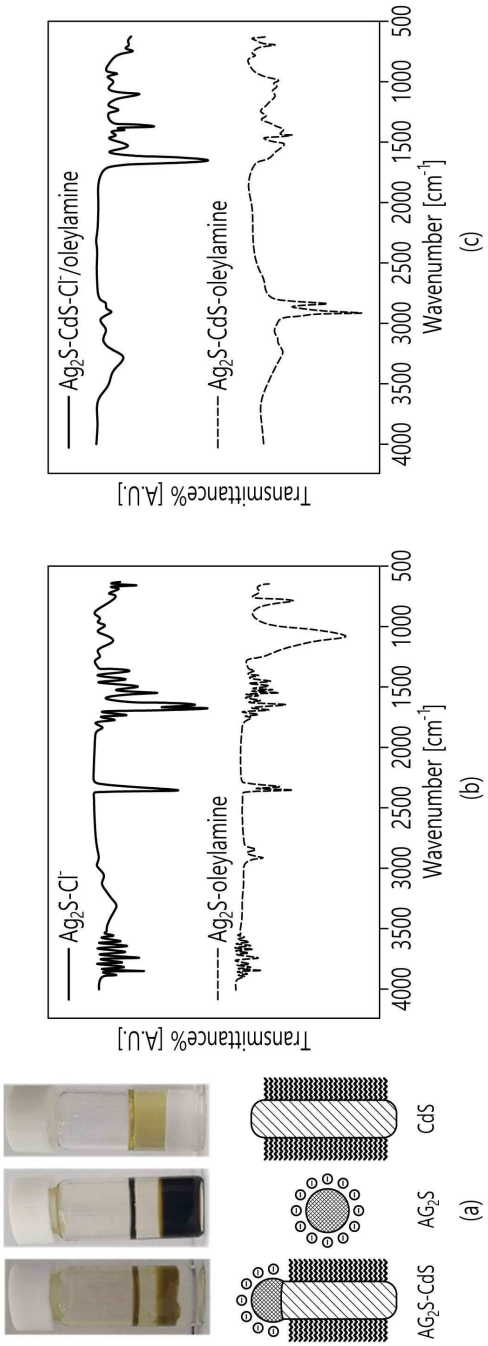
도면2


AG2S-CdS
나노매치스틱
성냥개비 형상
무기 나노계면활성제
AG2S
머리
CdS
줄기
선택적
리간드 치환
= 유기 리간드 (올레일아민)
= 무기 리간드 (클로라이드 음이온)

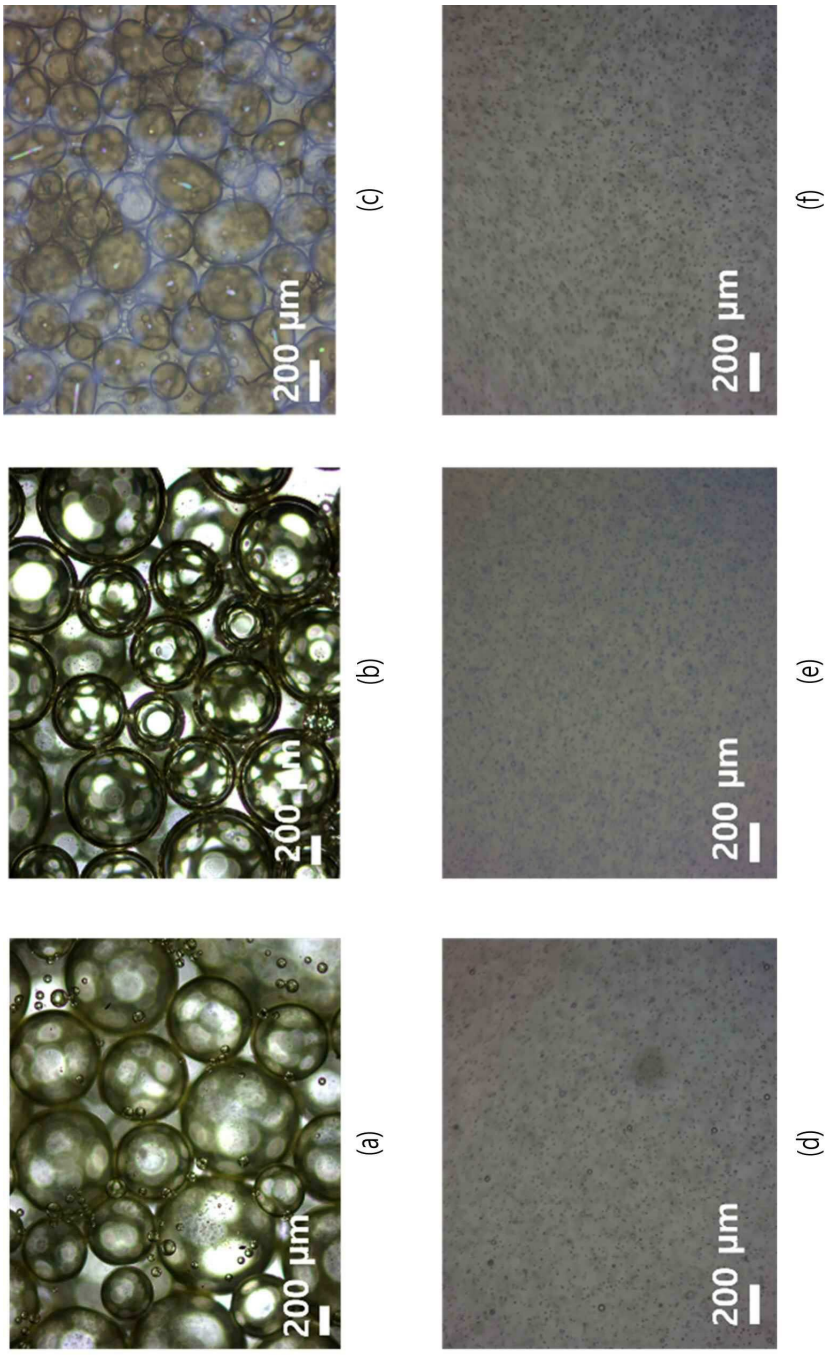
도면3


50 nm
(a)
50 nm
(b)
50 nm
(c)
Ag2S -CdS
Ag2S
CdS
(d)
Absorbance [A.U.]
Ag2S-CdS
Ag2S
CdS
350
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength [nm]
(e)

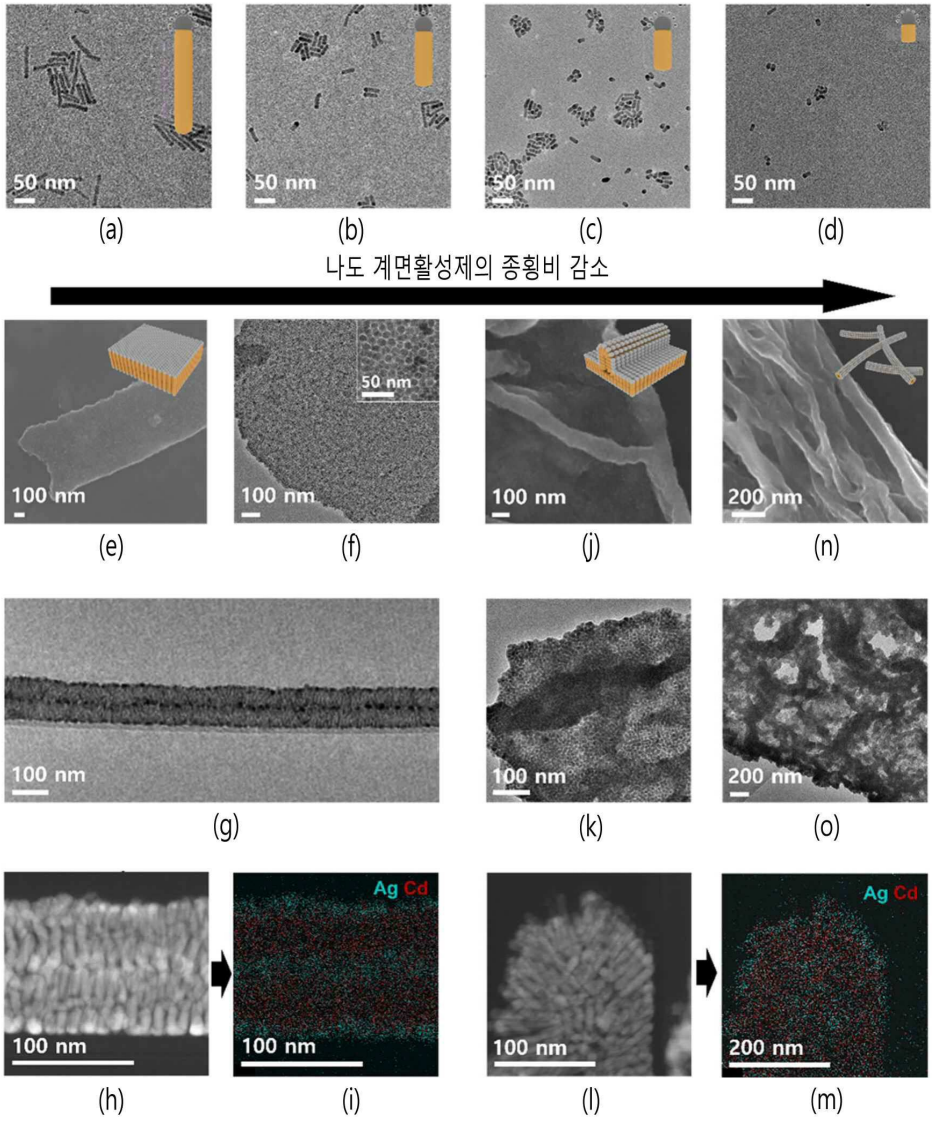
도면4


Ag2S-Cl-/oleylamine
Ag2S-CdS-oleylamine
Transmittance% [A.U.]
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber [cm-1]
(c)
Ag2S-Cl-
Ag2S-oleylamine
Transmittance% [A.U.]
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber [cm-1]
(b)
AG2S-CdS
AG2S
CdS
(a)

도면5



도면6


50 nm
50 nm
50 nm
50 nm
(a)
(b)
(c)
(d)
나도 계면활성제의 종횡비 감소
100 nm
50 nm
100 nm
100 nm
200 nm
(e)
(f)
(j)
(n)
100 nm
100 nm
200 nm
(g)
(k)
(o)
100 nm
Ag Cd
100 nm
100 nm
Ag Cd
200 nm
(h)
(i)
(l)
(m)

도면7

