

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 9월 19일 (19.09.2019)



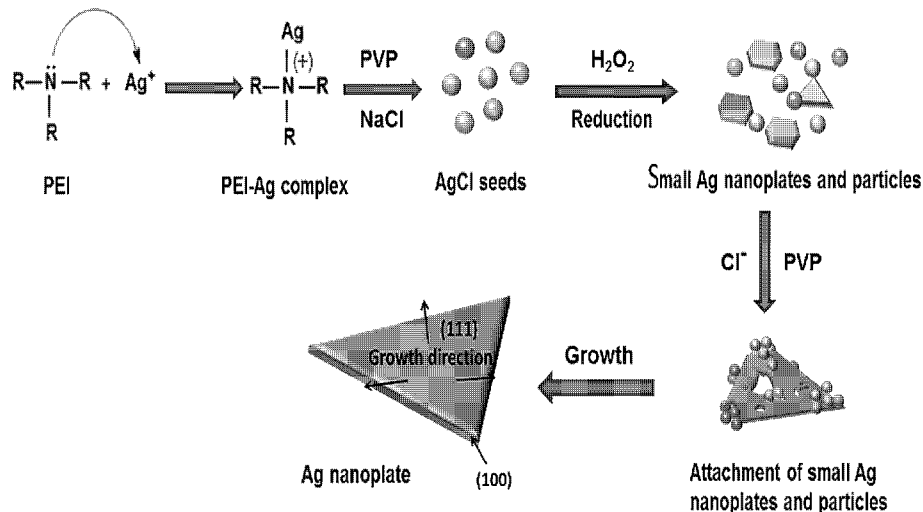
(10) 국제공개번호

WO 2019/177205 A1

- (51) 국제특허분류: *B22F 9/24* (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007654
- (22) 국제출원일: 2018년 7월 5일 (05.07.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0030428 2018년 3월 15일 (15.03.2018) KR
- (71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 유태경 (YU, Taekyung); 04158 서울시 마포구 마포대로 53, A동 701호, Seoul (KR). 김우식 (KIM, Woo-Sik); 05672 서울시 송파구 오금로32길 10, 2동 106호, Seoul (KR). 정지용 (CHUNG, Jiyong); 42002 대구시 수성구 들안로73길 50-7, 102동 2703호, Daegu (KR). 탕쟁민 (TANG, Zengmin); 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 05836 서울시 송파구 법원로 135 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ANISOTROPIC 2D SILVER NANO PLATES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 이방성 2D 은 나노 플레이트 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a large quantity of anisotropic Ag nano plates in a short time in mild reaction conditions. The method for manufacturing anisotropic Ag nano plates according to the present invention comprises a step of reducing AgCl nanoparticles into H₂O₂ in an aqueous phase in the presence of a capping agent promoting the lateral growth of plates, thereby producing Ag nano plates. The use of the manufacturing method of the present invention makes it possible to synthesize a large quantity of silver nanoplates in a short time, and thus the manufacturing method can be suitably used for mass-production, and the manufacturing method can form large-sized silver nano plates having a maximum edge length of 10μm or longer. Furthermore, the manufacturing method of the present invention is economical since the silver nano plates can be manufactured at one time through consecutive steps without passing through several steps. In addition, the manufacturing method can be applied so that various nano plates are consecutively synthesized.

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 온화한 반응 조건에서 빠른 시간 내에 이방성 Ag 나노 플레이트를 대량으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법은 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 존재하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법을 이용할 경우, 많은 양의 은 나노 플레이트를 짧은 시간동안 합성할 수 있어 대량 생산에 적합하게 이용될 수 있으며, 최장 가장자리 길이가 $10\mu m$ 이상인 대형 은 나노 플레이트를 형성할 수 있다. 또한, 여러 단계를 거치지 않고 연속적인 단계에 걸쳐 한번에 은 나노 플레이트를 제조할 수 있어 경제적이며, 같은 방식으로 다양한 나노 플레이트를 연속적으로 합성하도록 응용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 이방성 2D 은 나노 플레이트 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 온화한 반응 조건에서 빠른 시간 내에 이방성 Ag 나노 플레이트를 대량으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노 입자는 전자, 촉매, 광학 및 자기 특성을 포함한 벌크 물질과 비교하여 독특한 물리적, 화학적 특성으로 인해, 촉매, 연료 전지, 자기 데이터 저장 장치, 태양 전지, 디스플레이 및 생물 의약과 같은 혁신적인 응용 분야에 큰 잠재력을 가지고 있다.
- [3] 지난 20년 동안 많은 응용 분야에 적용하기 위해, 구형, 입방체, 막대형, 벨트형, 육각형 또는 삼각형 프로파일을 가진 박판 등 다양한 형태의 금속 나노 구조체들의 형상-의존성 특성들(shape-dependent properties)이 연구되어 왔다. 이들 금속 나노 구조체들은 에너지 변환, 태양 전지, 터치 스크린, 센서 및 기타 장치에 유용하다. 다양한 모양의 금속 나노 구조체들 중에서 특히 높은 종횡비를 갖는 이방성 Ag 나노 플레이트는 미래 세대의 나노 소자에서 필수적인 구성요소로서 놀라운 성능을 발휘하여 많은 관심을 받고 있다.

[4]

- [5] Ag 나노 플레이트는 광 유도 화학 반응법을 사용하여 Mirkin 등에 의해 처음으로 합성되었다. 이후 화학적 환원 합성, 템플릿 과정, 열적 프로세스, 초음파화학 경로, 시드 성장 과정을 포함한 다양한 솔루션 기반 합성 프로토콜이 개발되어 Ag 나노 플레이트를 합성하여 왔다. 그러나, 이전의 공정들은 복잡한 반응 단계, 긴 반응 시간, 높은 반응 온도, 비 수성 용매 또는 낮은 Ag 전구체 농도를 필요로 한다. 또한, 이전 합성 방법의 대부분은 1 μm 미만의 가장자리 길이(edge length)를 갖는 Ag 나노 플레이트를 합성하는데 제한되었다. 클리실 클리신 템플릿 법을 사용하여 평균 폭 및 두께가 각각 약 800 nm 및 50 nm인 Ag 나노 플레이트를 제조하였다. 그러나, 고압 및 고온 (160 $^{\circ}\text{C}$ 이상)에서 합성이 수행되었으며 24 시간 이상의 반응 시간이 필요했다. 한편, 고온의 유기 용매에서 3 ~ 8 μm 범위의 가장자리 길이를 갖는 마이크로미터 크기의 Ag 나노 플레이트가 제조되었다(hexane/oleylamine, 80 $^{\circ}\text{C}$, 24 h). 또한, 단계적인 시드-매개성 성장 프로세스(seed-mediated growth process)를 사용하여 Ag 나노 플레이트를 합성했다(평균 가장자리 길이는 총 7단계의 경우 ~ 4 μm , 총 9단계의 경우 ~ 4 μm 임). 시드 매개성 성장법을 통해 마이크로 크기의 Ag 나노 플레이트를 수득할 수 있지만, 금속 전구체의 농도가 낮기 때문에 매 단계마다 플레이트 크기를 조금씩 증가시키는 여러 단계들이 관여하므로, 프로세스 시간, 에너지 및 노동력 소비적이고, 이로 인해 스케일-업 생산에 있어서 매력적이지

않다. 따라서, 고도로 이방성인 마이크로 크기의 Ag 나노 플레이트를 합성하기 위한 간단하고 신속하며 경제적인 경로를 개발하는 것은 중요한 과제로 남아있다.

- [6] 한편, Ag 나노 플레이트 합성을 위한 수계 직접 화학적 환원 방법은 상당히 높은 수율과 간단한 절차로 인해 대규모 생산에 매력적이다. 화학환원법을 기반으로 질산은 (AgNO_3)을 환원시키는 온화한 환원제로 PVP (polyvinyl pyrrolidone)를 사용하여 Ag 나노 플레이트를 합성하는 간단한 수계 경로가 개발되었다. 그러나, 이 방법은 Ag 나노 플레이트의 크기가 $1\mu\text{m}$ 미만으로 나타났다. 또한, 합성 시 긴 반응 시간 (95°C , 12h)이 필요하다. 최근 산화력이 있는 부식제 (oxidative etchant)로서 과산화수소 (H_2O_2)를 사용하여 실온에서 구형 Ag 나노 입자들을 이방성 Ag 나노 플레이트로 신속히 변환시키는 보고가 있다. 이 경우 플레이트 형 시드들 (planar twinned defects / stacking faults)의 형성을 유도하고 덜 불안정한 변동하는 구조체들을 제거함으로써 500nm 미만의 크기를 갖는 Ag 나노 플레이트를 제조할 수 있다. 또한, H_2O_2 는 Ag 나노 플레이트 및 시트형 구조의 제조를 위한 알칼리 조건 하에서 환원제로서 작용할 수 있다고 보고되었다.

- [7] 나노 입자의 이방성 성장은 캡핑제, 예를 들어 시트르산 나트륨 (Na_3CA), 세틸 트리메틸암모늄브로마이드 (cetyltrimethylammoniumbromide, CTAB), PVP, 할로젠화물 이온 및 시안화물 이온의 선택적 화학 흡착에 의해 촉진될 수 있다. 이들은 특정한 결정면에 부착하고 이의 상대적인 성장 속도를 변화시켜서, 나노 입자의 이방성 성장을 유도한다. 본 발명자의 이전 연구에서, 수용액에서 폴리에틸렌이민(PEI)- Ag^+ 착물을 가열하여 (90°C , 3h) 약 50nm 크기의 작은 Ag 나노 플레이트의 형성을 관찰했으며, 이때 PEI가 또한 플레이트형 나노구조체들을 제작하는데 캡핑제로 작용할 수 있다는 것을 증명하였다.

[8]

- [9] 한편, 최근에 보고된 대부분의 합성 방법은 회분식 반응기(batch reactor)를 사용하여 나노 입자를 제조했다. 그러나, 전통적인 회분식 공정은 생산 수율이 낮고, 시간이 많이 소요되는 소모적인 공정으로서 소규모 합성에만 제한되어 이용되어 왔다. 따라서, 고도로 이방성인 2D Ag 나노 플레이트를 합성할 수 있으면서도, 간단하고 신속하게 진행되어 은 나노 플레이트의 대량 생산에 적용할 수 있는 제조방법이 필요한 실정이었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명은 온화한 조건 하에서 짧은 반응 시간에 Ag 나노 플레이트를 대량으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 제1양태는 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의

존재하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 제조하는 단계를 포함하는, 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법을 제공한다.

[12]

[13] 본 발명의 제2양태는 수성 상(aqueous-phase)에서 $AgNO_3$ 와 NaCl의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시키는 제1단계; 및 제1단계의 용액에 H_2O_2 를 첨가하여 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 존재하에 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 직접 환원시키는 단계로서, AgCl 나노입자의 Ag^+ 를 Ag^0 로 환원시켜 Ag 나노 입자를 형성시킴과 동시에 Ag 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 Ag 나노 플레이트를 형성하고 Ag 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 형성시키는 제2단계를 포함하는, 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법을 제공한다.

[14]

[15] 본 발명의 제3양태는 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 존재 하에 수성 상(aqueous-phase)에서 금속 전구체와 이의 침전제와 침전반응에 의해 금속염 나노 입자를 형성시키는 제1단계; 및 과산화수소 (H_2O_2)를 첨가하여 폴리비닐피롤리돈의 존재하에 PEI 로 안정화된 금속염 나노 입자들을 과산화수소 (H_2O_2)로 직접 환원시킴으로써, 금속 염의 금속 이온을 금속으로 환원시켜 금속 나노 입자를 형성시킴과 동시에 금속 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 금속 나노 플레이트를 형성하고 금속 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 금속 나노 플레이트를 형성시키는 제2단계를 포함하는, 이방성 금속 나노 플레이트의 제조방법을 제공한다.

[16] 이때, 금속은 Ag, Cu, Pd 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것일 수 있다.

[17]

[18] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[19] 본 발명은 나노스케일의 두께를 가지면서, 예컨대 1 ~ 17 μm 사이에서, 가장자리 길이(edge length)를 조절할 수 있는 고도의 이방성 2 차원 Ag 나노 플레이트를 합성하기 위한 간단하고 신속하며 상온의 수성 상 합성 경로를 개발한 것에 기초한 것이다.

[20]

[21] 이방성 또는 비등방성은 방향에 따라 물체의 물리적 성질이 다른 것이다. 예를 들어, 솔질이 된 알루미늄, 섬유, 옷감, 근육 등의 표면은 들어오는 빛의 방향에 따라 반사율이 다른 광학적 비등방성을 띤다.

[22] 본 명세서에서 이방성(anisotropic)은 특정 방향으로 입자 성장을 두드러지게 함으로써 구현될 수 있다. 1D 나노 와이어, 2D 나노 플레이트, 나노 시트 등 종횡비가 높은 이방성 나노 물질을 수득하기 위해, 합성 시 반응 속도를

제어하는 것은 중요한 요소로 작용한다. 일반적으로 반응 속도는 반응 시약 농도, 반응 온도, 첨가제 시약의 첨가량 및 반응 시약의 양을 포함하는 조건을 변화시켜 조절된다. 예를 들어, Ag 나노 와이어의 합성에서, 염화물 이온(Cl^-)의 첨가는 반응 속도를 감소시키므로, 높은 종횡비를 갖는 긴 Ag 나노 와이어의 형성을 유도한다. 그러나 이러한 방법은 종종 나노 물질의 대규모 합성과 응용에 불리할 수 있다. 낮은 시약 농도는 많은 양의 용매를 필요로 하고, 낮은 반응 온도는 긴 반응 시간을 초래하며, 나노 물질 표면의 첨가제는 촉매 활성을 감소시킬 수 있다. 기존의 합성법으로는 Ag 나노 플레이트의 수율이 높지 않으며 입자의 종횡비를 자유로이 조절하는 것이 용이하지 않았다. 또한, 나노 플레이트는 얇고 넓은 판상형 구조로 인해, 높은 자유에너지와 결정 내부에 존재하는 적층결함(stacking faults) 때문에 열역학적으로 선호되는 입자구조가 아니기 때문에, 환원 속도가 빠르게 일어나는 종래의 합성 공정으로는 제조되기가 어렵다.

[23]

[24] NaCl 의 부재하 AgNO_3 와 H_2O_2 사이의 반응은 매우 빠르므로 약 400 nm 크기의 구형 Ag 나노 입자만 합성된다(도 20). AgCl 은 Ag^+ 이온 (Ag^+/Ag 의 경우 0.7996)에 비해 표준 환원 전위가 낮기 때문에(AgCl/Ag 에 대해 0.2333V), Cl^- 이온의 첨가는 반응 속도를 제어하여, 2D 나노 플레이트의 형성을 유도할 것을 기대하고, 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 존재하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시킨 결과, 이방성 Ag 나노 플레이트가 형성될 수 있다는 것을 발견하였으며, AgNO_3 및/또는 상기 안정화제(캡핑제) 및/또는 H_2O_2 의 농도, 및/또는 $\text{AgNO}_3/\text{NaCl}$ 몰비, 및/또는 반응시 교반속도를 조절한 결과 이방성 Ag 나노 플레이트의 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능하고 형태를 쉽게 제어할 수 있다는 것을 발견하였다.

[25]

또한, 연속적 흐름 반응기에 AgCl 나노 입자 함유 수용액 및 H_2O_2 수용액을 각각 연속적으로 주입하여 Ag 나노 플레이트를 제조하여 배출하는 경우, 회분식 반응기와 달리, 나노 플레이트의 성장을 위한 AgCl 단량체가 반응기에 지속적으로 공급되므로, AgCl 나노 입자 함유 수용액의 농도를 낮게 유지하여 반응 속도를 감소시킬 수 있는 Cl^- 이온을 최소로 사용하면서 짧은 시간 내 큰 Ag 나노 플레이트를 제조할 수 있다는 것을 발견하였으며, AgCl 단량체 농도가 나노 결정의 이방성 성장에서 중요한 요소임을 발견하였다(실시예 4).

[26]

게다가, 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 없이도 수성 상(aqueous-phase)에서 AgNO_3 와 NaCl 의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성한 후 이를 H_2O_2 로 직접 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 형성할 수 있을 뿐만 아니라(실시예 3 및 실시예 4), 연속적 흐름 반응기의 경우 PEI이 없는 것이 훨씬 더 효율적으로 Ag 나노 플레이트를 대량생산 할 수 있다는 것을 발견하였다.

[27]

본 발명은 이에 기초한 것이다.

[28]

- [29] 나아가, 본 발명에 의해 제공되는 Ag 나노 플레이트는 Ag 나노 입자에 비해 세포 독성이 작다는 놀라운 효과를 발견하였다. 본 발명에 의해 제조되는 Ag 나노 플레이트의 세포 독성을 인간 지방 세포 유래 줄기세포로 시험한 결과, Ag 나노 플레이트는 50 μM / ml까지 세포 독성을 나타내지 않았고, 이는 5 μM / ml Ag 나노 입자 처리시 높은 세포 독성을 보인 것과 대조된다. 또한, Ag 나노 플레이트가 처리된 세포는 Ag 나노 입자 처리와 비교하여 더 높은 항-세포 사멸 유전자 (Bcl-xL) 발현을 보였다. 이러한 방식은 Ag 나노 플레이트를 기반으로 한 더 많은 생물학적 응용을 유도할 수 있다.
- [30] 따라서, 본 발명에 의해 제조되는 2차원 이방성 Ag 나노 플레이트는 Ag 나노 플레이트의 두께 크기에 대응되는 평균입경을 가진 1차원 Ag 나노 입자에 비해 낮은 세포 독성을 발휘할 수 있다.
- [31]
- [32] 본 발명은 실시예들을 통해, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 존재하 H_2O_2 를 사용하여 PEI 안정화된 AgCl 나노 입자를 환원시킴으로써, 1 ~ 17 μm 크기의 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 간단하고 신속하며 상온의 수성 상에서 합성할 수 있었다. 이때, 이방성 Ag 나노 플레이트는 FCC(face-centered cubic) 결정을 가졌다. 이때, AgCl 나노 입자 환원시 AgCl 나노 입자는 PEI에 의해 안정화된 것일 수도 있으며, PEI 안정화가 부재할 수도 있었다.
- [33] Ag 나노 플레이트의 일반적인 합성 방법과 비교하여, 본 합성에는 세 가지 장점이 있다. 반응 시간이 짧고, 반응 온도가 낮으며, 대형 Ag 나노 플레이트가 형성될 수 있다. 예컨대 합성은 실온에서 수행되며 고결정성을 갖는 Ag 나노 플레이트를 얻기 위해 단지 10 분이 필요하며, 합성된 Ag 나노 플레이트는 약 17 μm 의 큰 측면 치수를 가질 수 있다. 본 발명의 실시예들은 측면 크기가 15 μm 이상인 Ag 나노 플레이트의 one-pot 수성 상 합성의 첫 번째 보고이다. 이러한 장점은 Ag 나노 플레이트의 대량 생산에 유용하다. 따라서, 본 발명에 따른 합성 전략은 Cu 및 Pd를 포함하는 다른 금속 나노 플레이트의 합성으로 확장될 수 있다.
- [34]
- [35] 본 발명에 따라 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법은 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 존재하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 제조하는 것이 특징이다.
- [36] 본 발명은 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 존재하에 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 직접 환원시킴으로써, AgCl의 Ag^+ 를 Ag^0 로 환원시켜 Ag 나노 입자를 형성시킴과 동시에 Ag 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 Ag 나노 플레이트를 형성하고 Ag 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 형성시킬 수 있다(도 1).

- [37] Ag 나노 플레이트의 측면 성장을 촉진하기 위한 안정화제(캡핑제)의 비제한적인 예로 폴리비닐피롤리돈, 비스 2-에틸-헥실 술포숙시산에스터(bis(2-ethyl-hexyl)sulfosuccinate), 세틸트리메틸안모늄프로미드(cetyltrimethylammonium bromide), 구연산나트륨(sodium citrate)가 있다. 위의 언급된 안정화제는 반응에 있어서 용매에 용해되어 극성을 나타내는 유기물이며 특정 형태의 Ag 시드의 형성을 촉진할 수 있다는 공통점을 가진다.
- [38]
- [39] 이때, AgCl 나노 입자들은 수성 상에서 AgNO₃와 NaCl의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시킨 것일 수 있다.
- [40] 또한, 반응액의 동결 온도 (예, 0°C) ~ 40°C에서 AgCl 나노 입자들로부터 원하는 가장자리 길이의 이방성 Ag 나노 플레이트를 형성하는데 1분 ~ 1시간 소요될 수 있다.
- [41]
- [42] 본 발명에서 Ag 나노 플레이트는 다각형, 원형 또는 타원형 등의 판상형일 수 있다.
- [43] 본 발명의 제조방법은 이방성 Ag 나노 플레이트의 최장 가장자리 길이(edge length)를 1 ~ 17 μm 범위 내에서 조절할 수 있다. 원형 또는 타원형 Ag 나노 플레이트에서 최장 가장자리 길이(edge length)는 최장 직경으로 정의될 수 있다. 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 농도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절할 수 있다.
- [44]
- [45] 한편, 본 발명의 일양태에 따라 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법은
- [46] 수성 상(aqueous-phase)에서 AgNO₃와 NaCl의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시키는 제1단계; 및
- [47] 제1단계의 용액에 H₂O₂를 첨가하여 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제)의 존재하에 AgCl 나노 입자들을 H₂O₂로 직접 환원시키는 단계로서, AgCl 나노입자의 Ag⁺를 Ag⁰로 환원시켜 Ag 나노 입자를 형성시킴과 동시에 Ag 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 Ag 나노 플레이트를 형성하고 Ag 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 형성시키는 제2단계를 포함할 수 있다.
- [48]
- [49] 제1단계는 염기성 용액으로 최종 용액의 pH를 8~11로 조절할 수 있다.
- [50] 제1단계는 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 없이 수성 상(aqueous-phase)에서 AgNO₃와 NaCl의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시키는 것일 수 있다.

- [51] Ag 나노 플레이트의 신속한 합성을 위해 PEI 안정화 된 AgCl 나노 입자들을 사용할 수 있으며, PEI를 대신하여 옥틸아민(octylamine), 헥실아민(hexylamine) 등과 같은 작용기를 포함하는 다른 유기물을 사용할 수 있다.
- [52] 예컨대, 제1단계는 폴리에틸렌이민 수용액에 질산은 수용액을 첨가하고 폴리비닐피롤리돈 수용액과 NaCl 수용액을 순차적으로 첨가할 수 있다.
- [53] 예컨대, 제2단계는 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI)로 안정화된 AgCl 나노 입자들을 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone: PVP)의 존재하에 수성 상에서 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 형성시킬 수 있다.
- [54]
- [55] 한편, 제1단계에서 $AgNO_3$ 의 농도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절할 수 있다. 따라서, 제1단계에서 $AgNO_3$ 수용액의 농도는 2.5mM 내지 10mM인 것이 바람직하다. 또한, 또는 $AgNO_3/NaCl$ 몰비를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절할 수 있다.
- [56] 또한, 제2단계에서 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 안정화제(캡핑제) 및/또는 H_2O_2 의 농도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절할 수 있다.
- [57]
- [58] 본 발명은 미세조정 가능한 모폴로지 및 조성을 가진 Ag / AgCl 나노 입자들을 수성 상 (aqueous phase)에서 신속하게 제작할 수 있다.
- [59] 따라서, 제1단계와 제2단계는 one-pot 수성 상에서 수행할 수 있다.
- [60]
- [61] 본 발명에 따른 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법은 회분식 반응기뿐만 아니라, 연속적 흐름 반응기에서도 수행할 수 있다.
- [62] 본 발명은 연속적 흐름 반응기에 AgCl 나노 입자 함유 수용액 및 H_2O_2 수용액을 각각 연속적으로 주입하여 Ag 나노 플레이트를 제조하여 배출하는 것이 나노 입자의 대량 생산을 위한 효과적인 접근법으로 바람직하다.
- [63] 예컨대, 연속식 교반-탱크 반응기(Continuous stirred-tank reactor)에 AgCl 나노 입자들이 포함된 공급 수용액 1과 환원제로 H_2O_2 가 함유된 공급 수용액 2를 주입하여 수행할 수 있다.
- [64] 연속적 흐름 반응기의 비제한적인 예로는 연속적 교반 탱크 반응기(Continuous stirring tank reactor, CSTR), 쿠에트-테일러 반응기(Couette-Taylor reactor, CT), 연속적 관형 마이크로 반응기 및 연속적 방사 디스크 반응기 등이 있다. 각 반응기는 서로 다른 특성을 가지고 있다(예, 반응 중 시약 농도 프로파일).
- [65] 연속적 교반 탱크 반응기 (CSTR)의 경우 반응물은 반응기에 연속적으로 도입되고 생성물은 반응기로부터 연속적으로 제거된다.
- [66] 본 발명은, 회분식 반응기 및 연속적 교반 탱크 반응기(CSTR)를 포함한 다양한 유형의 반응기가 Ag 나노 플레이트의 합성에 미치는 영향을 조사한 결과, 동일한 반응 조건을 사용하였지만, 회분식 반응기와 CSTR을 사용하여 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께는 반응기 종류에 따른 반응 시약 농도

프로파일의 차이로 인해 달라졌다. 또한, 교반 속도와 시약의 물비를 포함한 반응 조건을 변화시켜 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께 변화를 유도할 수 있었다.

- [67] CSTR을 사용하여 합성한 Ag 나노 플레이트는 반응기 타입에 좌우되는 반응 중 시약 농도 프로파일의 차이로 인해, 회분식 반응기를 사용하여 합성한 나노 플레이트보다 컸다. 또한, CSTR을 사용하여 최소량의 Cl⁻ 이온으로 큰 Ag 나노 플레이트를 제조할 수 있었다.
- [68] CSTR에서, 반응물 농도는 빠르게 떨어지고 저농도로 유지되는 반면, 회분식 반응기와 관형 반응기(plug flow reactor, PFR)에서는 반응이 진행됨에 따라 반응물 농도는 서서히 떨어진다. CSTR의 농도 프로파일을 사용하여, 다른 반응 조건을 변화시키지 않고 단순히 반응기의 유형을 조정함으로써 이방성 나노 물질의 합성에서 긍정적인 결과를 얻을 수 있다.
- [69] 연속 공정을 갖는 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 적용하여 주위 온도에서 짧은 평균 체류 시간으로 두 공급 용액(Ag 전구체 용액과 H₂O₂ 용액) 사이의 반응을 통해 큰 크기의 Ag 나노 플레이트를 합성할 수 있다. CSTR은 전반적인 반응 환경을 변화시키지 않으면서 낮은 시약 농도 조건을 만들기 때문에 이방성 Ag 나노 플레이트의 성장에서 우수한 이점이 있다.
- [70] 따라서, 대형 Ag 나노 플레이트의 합성을 위한 CSTR의 사용은 회분식 반응기에 비해 3가지 장점이 있다. 첫째, 연속적 반응이기 때문에 반응물의 도입 및 생성물 회수가 용이하여 대량 생산에 적합하다. 둘째, 낮은 시약 농도 조건으로 인해 전반적인 반응 환경을 변화시키지 않고 이방성 나노 구조를 만드는 것이 쉽다. 마지막으로, 반응 속도를 제어하는 또 다른 요소인 연속적 주입으로 인해, Ag 나노 플레이트의 후속 적용을 방해할 수 있는 Cl⁻ 이온의 사용을 최소화할 수 있다. 따라서, CSTR을 사용하는 나노 입자의 생산이 종횡비가 높은 다른 이방성 나노 구조의 대량 생산에 유리하다. 또한, 본 발명은 나노 입자의 대량 생산 공정을 용이하게 최적화할 수 있다.

발명의 효과

- [71] 본 발명의 제조방법을 이용할 경우, 많은 양의 은 나노 플레이트를 짧은 시간동안 합성할 수 있어 대량 생산에 적합하게 이용될 수 있으며, 평균 직경이 10 μ m 이상인 대형 은 나노 플레이트를 형성할 수 있다. 또한, 여러 단계를 거치지 않고 연속적인 단계에 걸쳐 한번에 은 나노 플레이트를 제조할 수 있어 경제적이며, 같은 방식으로 다양한 나노 플레이트를 연속적으로 합성하도록 응용할 수 있다.
- [72] 또한, 본 발명에 따라 제조된 2D Ag 나노 플레이트는 1차원 Ag 나노 입자에 비해 세포 독성이 작기 때문에, 본 발명에 따라 제조된 2D Ag 나노 플레이트를 기반으로 한 더 많은 생물학적 응용을 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [73] 도 1은 본 발명의 Ag 나노 플레이트 제조방법의 반응공정을 도식적으로 도시한 모식도이다.
- [74] 도 2는 실시예 1에서 제조된 Ag 나노 플레이트의 (a) 저배율 SEM 이미지, (b) 고배율 SEM 이미지 및 Ag 나노 플레이트의 가장자리 길이 분포, (c) TEM 이미지 및 SAED 패턴(삽입그림) 및 (d) 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [75] 도 3는 (a) 과산화수소를 첨가하기 이전, (b) 과산화수소 첨가 1초 후, (c) 5초 후, (d) 10초 후, (e) 30초 후, 및 (f) 3분 후의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [76] 도 4은 반응 진행 중 수득한 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [77] 도 5는 (a)-(b) 과산화수소 첨가 전 은 나노 입자, (c)-(d) 과산화수소 첨가 3분 후 은 나노 플레이트의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [78] 도 6는 (a)-(c) 과산화수소 첨가 전 은 나노 입자, (d)-(f) 과산화수소 첨가 30초 후 은 나노 플레이트, (g)-(i) 과산화수소 첨가 3분 후 은 나노 플레이트의 TEM 이미지, EDS 맵핑, 및 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [79] 도 7은 실시예 2에 따라 AgNO_3 농도를 (a) 2.5 mM, (b) 5.0 mM, (c) 15.0 mM, 및 (d) 20.0 mM로 변화시켜 제조된 Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [80] 도 8은 실시예 2에 따라 폴리비닐피롤리돈 농도를 (a) $0\mu\text{M}$, (b) $20\mu\text{M}$, (c) $50\mu\text{M}$, (d) $130\mu\text{M}$, (e) $180.0\mu\text{M}$, 및 (f) $900\mu\text{M}$ 로 변화시켜 제조된 Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [81] 도 9는 실시예 2에 따라 폴리비닐피롤리돈 농도 $0\mu\text{M}$, $900\mu\text{M}$ 에서 제조된 Ag 나노 플레이트의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [82] 도 10은 실시예 2에서 합성이 H_2O_2 가 없는 상태에서 수행되었을 때 XRD 패턴이다.
- [83] 도 11은 실시예 2에 따라 H_2O_2 의 부피 a) 1.0 mL, b) 2.0 mL, c) 4.0 mL, 및 d) 5.0 mL 에서 제조한 Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지이다.
- [84] 도 12(a)는 실시예 1의 Ag 나노 플레이트 및 비교예 1의 Ag 나노 입자 처리 및 배양 24시간 후 hADSC의 생존 가능성을 나타낸 그래프(비처리 hADSC에 비해 * $p < 0.05$)이다. 도 12 (b)는 다양한 Ag 나노 플레이트로 처리 및 배양 24 시간 후 hADSC의 생존력 (다른 모든 그룹과 비교하여 * $p < 0.05$)을 도시한 그래프이다.
- [85] 도 13은 실시예 1의 Ag 나노 플레이트 및 비교예 1의 Ag 나노 입자 처리 및 배양 24 시간 후 hADSCs의 광학 현미경 이미지이다.
- [86] 도 14는 비처리, Ag 나노 플레이트 또는 Ag 나노 입자로 처리된 hADSCs에서 나온 항-아포토시스성 mRNA (anti-apoptotic mRNA, Bcl-xL)를 도시한 것이다.
- [87] 도 15는 실시예 3의 회분식 반응기를 구성하는 합성 탱크 및 교반기를 도시한 모식도 및 사진이다.
- [88] 도 16a 및 b는 각각 실시예 4의 CSTR 반응기 및 CT 반응기를 사용한 작동 시스템을 도시한 것이다.
- [89] 도 17은 연속식 교반-탱크 반응기에서 교반 속도 (A) 100rpm, (B) 200rpm, (C)

500rpm, (D) 1000rpm, 및 (E) 1500rpm로 제조된 Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지, (F) Ag 나노 플레이트의 크기와 두께 분포를 나타낸 것이다.

[90] 도 18은 회분식 반응기에서 교반 속도 (A) 100rpm, (B) 200rpm, (C) 500rpm, (D) 1000rpm, 및 (E) 1500rpm로 제조된 은 나노 플레이트의 SEM 이미지, (F) Ag 나노 플레이트의 크기와 두께 분포를 나타낸 것이다.

[91] 도 19는 (A) 회분식 반응기, (B) 연속식 교반-탱크 반응기에서의 반응물 농도, (C) Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지, 및 (D) 크기 분포를 나타낸 것이다.

[92] 도 20는 회분식 반응기에서 염화나트륨 부재 하에 제조된 Ag 나노 입자의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[93] 도 21는 질산은/염화나트륨 몰비 1.5에서 제조된 Ag 나노 플레이트의 (A) SEM 이미지, 및 (B) XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[94] 도 22는 회분식 반응기에서 교반 속도 200rpm로 질산은/염화나트륨 몰비 (A) 10, (B) 20, 및 (C) 40로 제조된 은 나노 플레이트의 SEM 이미지, (D) 크기 분포를 나타낸 것이다.

[95] 도 23은 연속식 교반-탱크 반응기에서 교반 속도 200rpm로 질산은/염화나트륨 몰비 (A) 10, (B) 20, 및 (C) 40로 제조된 은 나노 플레이트의 SEM 이미지, (D) 크기 분포를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[96] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[97]

[98] [재료]

[99] 폴리에틸렌이민(MW = 750,000, 10중량% 수용액), 폴리비닐피롤리돈(MW = 55,000), 질산은(순도 $\geq$ 99 %) 및 염화나트륨(순도 99-100 %)은 Aldrich에서 구입하였다. 과산화수소(30-35.5중량% 수용액) 및 수산화암모늄(28-30중량% 수용액)을 삼천 화학에서 구입하였다.

[100]

[101] 실시예 1: AgCl 나노입자들의 과산화수소 환원을 통한 Ag 나노 플레이트의 합성

[102] 5mg의 폴리에틸렌이민을 자기 교반(500 rpm)하에 70mL의 탈이온수에 용해시켰다. 상기 반응 용액에 1M 질산은 수용액 1.0mL를 첨가하였다. 그 후, 상기 반응 용액에 피펫을 사용하여 4.5×10^{-4} M 폴리비닐피롤리돈 수용액(20ml)과 1M NaCl 수용액(0.5 ml)을 순차적으로 첨가하였다. 수산화암모늄 용액 0.4 mL을 첨가하여 최종 용액의 pH를 10.6으로 조절하였다. 2분간 혼합한 후, 상기 반응 용액에 과산화수소 3.0mL를 첨가하여, 용액의 최종 부피를 100mL로 조정하였다. 그 결과 용액의 색은 유백색(milky white)으로부터

금속 빛을 동반한 뿌연 회색(whitish gray)으로 빠르게 변화하였으며, 이는 Ag 나노 플레이트가 형성되었다는 것을 보여준다. 상기 반응 용액을 자기 교반(250rpm)하에 8분 동안 추가로 반응시켜 확실히 완전하게 반응시켰다.

[103] 콜로이드성 현탁액을 50ml 튜브에 옮기고 3000rpm에서 10분간 원심 분리하였다. 원심 분리 및 탈이온수로 세척을 3회 반복하여 잔류물을 제거하여 최종 생성물을 회수하였다. 수득한 Ag 나노 플레이트를 물에 재분산시켰다.

[104]

[105] 분석 및 고찰 1: Ag 나노 플레이트의 합성

[106] 실시예 1에서, PEI로 안정화된 AgCl 나노 입자들을 실온에서 10 분간 PVA의 존재하에 수성 상에서 H₂O₂로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 합성하였다.

[107] 먼저, 안정제인 PEI의 존재 하에 AgNO₃와 NaCl 사이의 침전 반응에 의해 AgCl 나노 입자들을 합성하였다. PEI-안정화된 AgCl 나노 입자들 및 PVP를 함유한 수용액에 H₂O₂를 첨가한 후, 용액의 색이 유백색에서 희끄무레 한 회색으로 빠르게 변하여 Ag 나노 플레이트가 형성되었음을 알 수 있었다. Ag 나노 플레이트의 저배율 및 고배율 스캐닝 전자 현미경 (SEM) 이미지(도 2a, b)는 균일한 형태 및 매끄러운 표면을 갖는 대량의 육각형 및 삼각형 Ag 나노 플레이트의 형성을 보여준다. Ag 플레이트는 두께가 30 nm 이고 평균 모서리 길이가 $6.13 \pm 1.4 \mu\text{m}$ 이다 (도 2b). 단일 Ag 나노 플레이트의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지와 해당 선택된 전자 회절 (SAED) 패턴은 나노 플레이트가 fcc (face-centered cubic) 결정임을 보여준다 (도 2c). 원과 사각형으로 둘러싸인 스폿들은 금지된 1/3 {422}와 {220} 반사로 인덱싱될 수 있는데 이는 Ag 나노 플레이트가 단결정이고 상부와 하부 표면이 (111) 평면들로 둘러싸여 있음을 나타낸다. 일반적으로 fcc 격자에 의해 금지되는 1/3 {422} 브래그 반사의 모양은 (111) 평면들에 평행한 구조 결함의 존재와 일치한다. 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지는 1/3 {422} 평면에 해당하는 프린지 간격이 약 2.50 Å인 격자 줄무늬를 보여 주었으며 이는 SAED 패턴과 일치한다. 샘플에서 추출한 분말 X 선 회절 (XRD) 패턴은 fcc Ag의 (111) 및 (222)면에 각각 해당할 수 있는 38.1° 및 81.6°에서의 회절 피크의 존재를 보여준다(*Fm3m*, *a* = 4.086 Å, 분말 회절 표준에 관한 공동위원회 (JCPDS) 파일 번호 04-0783) (도 2d). 흥미롭게도, 합성된 Ag 나노 플레이트의 주요 집중 XRD 특징은 (111) 격자면에 해당하며, 이는 기초면이 (111)면이어야 함을 더 확인한다.

[108]

[109] 분석 및 고찰 2: Ag 나노 플레이트 성장 메커니즘

[110] 다양한 반응 단계에서 TEM과 XRD에 의한 Ag 나노 플레이트의 형태학적 변화를 조사했다. 도 3은 H₂O₂를 추가하기 전과 H₂O₂를 주입 한 직후(0s, 5s, 10s, 30s 및 3min) Ag 나노 플레이트의 대표적인 TEM 이미지를 보여준다. 실시예 1의 합성에서, AgCl 나노 입자로부터 이방성 2D Ag 나노 플레이트로의 형태학적 진화는 3 개의 반응 단계로 나뉠 수 있다. I 단계에서 100nm 이하의 크기의 AgCl

나노 입자가 상온 수성상(aqueous-phase)에서 합성되었다(도 3a). II 단계에서는 300nm 이하의 크기와 상이한 형상을 가진 입자들과 작은 Ag 나노 플레이트들의 빠른 형성, 부착 및 융합이 Ag^+ 을 Ag^0 로 빠르게 환원시키는 H_2O_2 주입 직후 관찰되었다(반응 10 초 이내, 도 3b-d). 반응 후 30 초, TEM 이미지는 2-3 μm 의 Ag 나노 플레이트의 형성을 보여준다(도 2e). 흥미롭게도, 이 단계의 나노 플레이트는 몇 개의 구멍들을 가지고 있다. 전반적인 환원 및 부착 프로세스가 매우 빠르기 때문에, 융합 프로세스 중에 일부 구멍이 남아있었다. 그 결과, 작은 Ag 나노 플레이트는 II 단계에서 완벽하게 일치하지 않았다. III 단계(반응 3 분 후)에서 TEM 이미지는 6 μm 보다 큰 측면 크기를 가진 완벽한 마이크론 크기의 Ag 나노 플레이트 형성을 보여준다(도 3f). II 단계와 III 단계의 후반기에 Ostwald 숙성이 명확하게 관찰되었는데, 이는 Ag 나노 플레이트들의 거친 모서리들 모두를 매끄럽게 하고 구멍들을 Ag 원자로 채워 완벽한 Ag 플레이트들을 형성하였다.

- [111] Ag 나노 플레이트의 성장 메커니즘을 더 잘 이해하기 위해, XRD 측정을 수행하였다(도 4).
- [112] H_2O_2 를 첨가하기 전에 AgCl 나노 입자의 XRD 패턴은 fcc AgCl 의 (111), (200) 및 (220)면에 해당할 수 있는 27.9°, 32.3° 및 46.3°에서 주요 회절 피크의 존재를 보여준다(도 4, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.5491\text{\AA}$, JCPDS 파일 번호 31-1238). H_2O_2 의 첨가 후, XRD 패턴은 fcc Ag의 (111) 및 (222)면에 해당될 수 있는 38.1° 및 81.6°의 새로운 회절 피크의 출현을 확실히 보여주고 있다. 흥미롭게도, AgCl의 회절 피크는 강도가 서서히 감소하고, 반응 후 3 분에 AgCl의 (111) 평면 유래의 피크는 사라지면서, 38.1°(111)에서의 Ag의 피크는 $t = 0 \sim 3$ 분에서 주로 상승했다. 이는 X 선 광전자 분광학 (XPS), 에너지 분산 X 선 (EDX) 원소지도 작성 및 에너지 분산 X 선 분광법 (EDS) 조사에 의해도 확인되었다. 도 5a에서 볼 수 있듯이, $\text{Ag}3d_{5/2}$ 및 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 코어 수준의 결합 에너지에 상응하는 2 개의 뚜렷한 피크 367.1 및 373.4eV 가 AgCl 나노 입자들에서 관찰되었다. 이 결과는 이온 Ag^+ 가 주성분임을 나타낸다. Cl 에 해당하는 $\text{Cl}2p$ 코어 수준 스펙트럼은 197.6에서 $\text{Cl}2p_{3/2}$ 피크 및 199.2eV에서 $\text{Cl}2p_{1/2}$ 피크를 포함한다(도 5 b). 반면, 반응 3 분 후 Ag 나노 플레이트의 Ag 3d XPS 코어 레벨 스펙트럼은 두 가지 성분의 존재를 나타내는 피팅된 피크가 있다(도 5c). 한 세트는 367.3 및 373.5eV에서 각각 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 및 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 피크들을 가지며, 이는 Ag^+ 에 대응한다. 다른 세트는 368.1eV에서 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 피크 및 374.1eV에서 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 피크를 포함하는데, 이는 확실하게 금속 Ag의 존재를 의미한다. 또한, Cl의 낮은 강도 피크는 Ag 나노 플레이트의 기저면(basal planes) 상에 Cl 이온의 화학 흡착을 입증하였다(도 5d).
- [113] 도 6는 EDX 맵핑 및 EDS 분석을 사용하여 샘플의 조성과 함께 원소 분포(elemental distribution)를 보여준다. 도 6a ~ 도 6c는 AgCl 나노 입자의 결과를 도시한다. 맵핑 데이터는 각각 89.54 및 10.46 %의 원자 백분율을 갖는 Ag 및 Cl 원소의 양호한 분포를 나타낸다. 도 6d ~ 도 6f는 H_2O_2 첨가 $t = 30$ s 후의 Ag 나노

플레이트의 결과를 도시한다. 맵핑 데이터는 Ag 및 Cl 원소가 플레이트들의 모든 영역에 걸쳐 퍼져 있음을 보여주며 특히 Ag의 원자 퍼센트가 96.42 %로 증가하고 Cl이 3.58 %로 감소하여, 이는 AgCl이 금속 Ag⁰로 환원됨을 나타낸다. 반응 3 분 후, 원소 맵핑 및 조성 분석에서 볼 수 있듯이 거의 100 %의 AgCl가 Ag⁰로 환원되었다 (도 6g - i). 검출 한계 내에서 EDX, EDS 및 XRD에서 Cl 신호가 식별되지 않았으며, 이는 Ag 나노 플레이트에서 Cl 양이 적음을 나타내는 것이며 이는 XPS 결과와도 일치한다 (도 5d). 이러한 관찰에 따르면, 초기에 AgCl 나노 입자 (종자)가 형성되고, H₂O₂의 첨가 후에 AgCl 중의 Ag⁺가 Ag⁰로 환원되어 작은 Ag 나노 입자 및 나노 플레이트가 수득되었다. 이어서, 작은 Ag 나노 입자들과 플레이트들의 부착과 융합을 통해 불완전하나 더 큰 Ag 나노 플레이트가 형성되었다. 마지막으로, H₂O₂ 환원 및 Cl⁻와 PVP의 선택적 화학 흡착에 의해 촉진되는 적절한 반응 조건 하에서 측면을 따라 이방성 성장이 일어나, 매끄러운 표면을 갖는 완벽한 2D Ag 나노 플레이트를 형성하였다 (도 1).

[114]

[115] 실시예 2: 반응물의 농도에 따른 Ag 나노 플레이트의 변화 관찰

[116] Ag 나노 플레이트의 크기 및 모폴로지에 대한 반응물의 농도의 영향을 알아보기 위해, 반응물의 함량을 변화시켰다. 도 7은 Ag 나노 플레이트 합성 시 AgNO₃ 농도의 영향을 보여준다. 2.5 및 5.0 mM의 낮은 AgNO₃ 농도에서 SEM 이미지는 각각 약 16.7 ± 6.1 및 $13.5 \pm 1.9 \mu\text{m}$ 의 측면 크기와 각각 254 및 85 nm의 두께를 갖는 큰 Ag 나노 플레이트의 형성을 보여준다 (도 7a, b). AgNO₃ 농도를 10 mM로 증가시켰을 때 Ag 나노 플레이트의 크기는 $6.13 \pm 1.4 \mu\text{m}$ 로 감소했다 (도 2b). AgNO₃ 농도를 15 및 20 mM로 더 증가시키면 SEM 이미지에 따르면 소량의 Ag 나노 입자들을 가진 작은 2 μm 크기의 Ag 나노 플레이트가 형성되었다 (도 7c, d). 2.5 및 5.0 mM의 낮은 AgNO₃ 농도에서, 반응은 천천히 진행되고, Ag 나노 플레이트의 침전이 완료되는 데 약 20 내지 30 분이 걸리며, 이들 반응에서 AgNO₃ / PVP 몰비는 각각 28 및 56이었다. 대조적으로, AgNO₃ / PVP 몰비가 111, 166 및 122 인 10, 15 및 20 mM의 높은 AgNO₃ 농도에서, 침전 반응은 상대적으로 빠르며 H₂O₂의 첨가 후 10 분 이내에 완료되었다. 반응이 느릴수록 큰 Ag 나노플레이트를 성장시키는데 유리한데, 이는 초기에 형성된 Ag 핵의 수가 적고 Ag 나노 플레이트의 성장에 기여하는 잔여 모노머가 있었기 때문이다. 그러나 높은 모노머 농도에서 반응은 빠르고 높은 과포화로 인하여 많은 Ag 핵이 형성되어, Ag 나노 플레이트의 성장에 유리할 정도로 단량체 공급이 충분하지 않았다.

[117]

[118] Ag 플레이트의 합성 시 PVP는 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 온화한 환원제 및 안정제로 작용할 수 있다. PVP의 역할을 정교화하기 위해 이의 농도를 변화시켰다 (도 8). PVP의 부재하에 합성을 수행하였을 때, 500nm 미만의 크기를 갖는 작은 Ag 나노 플레이트와 많은 수의 나노 입자가 관찰되었고, 대응하는

XRD 패턴은 거의 모든 AgCl이 Ag⁰로 환원되었음을 보여주었다 (도 9 및 도 8a). 20 μM의 낮은 PVP 농도에서 $2.11 \pm 0.98 \mu\text{m}$ 크기의 Ag 나노 플레이트가 합성되었다 (도 8b). PVP 농도를 50 μM로 증가시킴으로써 Ag 나노 플레이트의 크기는 $3.12 \pm 0.91 \mu\text{m}$ 로 증가했다 (도 8c). 최적화된 PVP 농도 90 μM에서 6 μm보다 큰 크기의 Ag 나노 플레이트를 얻었다 (도 2b). 그러나 130, 180 μM의 높은 PVP 농도에서 합성을 수행했을 때, 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기는 각각 1.98 ± 0.73 과 $1.61 \pm 0.62 \mu\text{m}$ 로 감소했다 (도 8d, e). 낮은 PVP 농도에서, 안정제의 양이 충분하지 않아 작은 Ag 나노 플레이트가 합성되었다. 그러나 높은 PVP 농도에서는 안정화제가 성장하는 결정 면(crystal facets)을 덮는 정도가 증가하여, Ag 나노 플레이트의 성장을 제한하여, 상대적으로 작은 Ag 나노 플레이트가 형성된다. 이러한 관찰은 PVP가 Ag 나노 플레이트의 측면 성장을 촉진하기 위한 안정화제로 작용하는 것을 제시한다.

[119] 또한, 900 μM의 매우 높은 PVP 농도에서 실험을 수행한 결과, SEM 이미지에 따르면, 작은 구형 나노 입자, 입방체 및 300 nm 미만의 크기를 가진 플레이트를 비롯한 다양한 형태의 나노 입자들이 형성하였다 (도 8f). 상응하는 XRD 패턴은 AgCl이 주 생성물이고 38.1°에서의 약한 회절 피크가 생성물 내 Ag⁰이 작은 부분으로 존재한다는 것을 나타내며, 이는 고농도의 PVP로 인한 AgCl의 불완전한 환원을 의미한다 (도 1).

[120]

[121] 본 합성에서, H₂O₂는 AgCl을 Ag 금속으로 전환시키는 환원제로서 작용할 것이다. 합성이 H₂O₂가 없는 상태에서 수행되었을 때, XRD 패턴(도 10)에 나타난 것처럼 AgCl만이 생성물에서 발견되었다. 적은 양의 H₂O₂ 1.0 mL에서 SEM 이미지는 200 nm 미만의 작은 AgCl 나노 입자와 약 $1.15 \pm 0.37 \mu\text{m}$ 크기의 Ag 나노 플레이트의 존재를 보여준다(도 11a). H₂O₂의 양을 2.0 mL로 증가시키면, SEM 이미지에 따르면 측 방향 치수(lateral dimensions)가 $2.40 \pm 0.63 \mu\text{m}$ 로의 증가와 함께 나노 플레이트가 주로 형성되었다 (도 11b). 최적화된 양인 3.0 mL에서, 6 μm보다 큰 대형 Ag 나노 플레이트가 얻어졌다 (도 2b). H₂O₂의 함량이 4.0 및 5.0 mL로 증가함에 따라 Ag 나노 플레이트의 형태는 크게 변하지 않았지만 Ag 나노 플레이트의 크기는 각각 3.12 ± 0.99 및 $1.80 \pm 0.45 \mu\text{m}$ 로 감소했다 (도 11c, d). H₂O₂의 양이 적으면 AgCl의 불완전한 환원으로 인해 더 작은 Ag 나노 플레이트가 형성되었다. 대조적으로, 높은 양의 H₂O₂에서, 환원제의 첨가시 많은 수의 종자가 생성되었기 때문에 Ag 나노 플레이트의 성장에 사용 가능한 단량체가 더 적었다.

[122]

[123] 비교예 1: Ag 나노 입자의 합성

[124] Ag 나노 입자는 이전에 보고된 방법을 사용하여 준비하였다(Shahzad, A.; Chung, M.; Yu, T.; Kim, W.-S. A Simple and Fast Aqueous-Phase Synthesis of Ultra-Highly Concentrated Silver Nanoparticles and Their Catalytic Properties. *Chem.*

An Asian J. **2015**, 10, 2512-2517.). PEI 0.84g을 함유한 수용액 3mL를 90 °C로 가열하였다. 그 용액에 0.2M AgNO₃ 수용액 (1mL)과 1M 아스코르빈산 수용액 (0.2mL)을 순서대로 첨가 하였다. 5 분간 가열한 후, Ag 나노 입자를 원심 분리에 의해 분리하고 DI 수를 사용하여 3 회 세척하여 남아있는 잔류물을 제거하였다. 합성된 Ag 나노 입자를 DI 수 5 mL에 재분산시켰다.

[125]

[126] 실험 예 1: 세포독성 시험

[127] 인간 지방 줄기 세포 (hADSCs)는 Lonza Inc. (Rockland, ME, USA)에서 구입하여 37 °C의 5 % CO₂와 함께 가습 된 배양기에서 10 %(v/v) 태아 소 혈청(FBS, Gibco-BRL), 페니실린(Gibco-BRL) 100 units/mL 및 스트렙토마이신 (Gibco-BRL) 100 µg / mL로 보충한 Dulbecco의 Modified Eagle 's Medium (DMEM, 고 포도당, Gibco-BRL, Gaithersburg, MD, USA) 에서 배양하였다. 실험을 위해 모든 세포는 여섯 번째 계대배양에서 사용되었습니다. Ag 나노 플레이트와 Ag 나노 입자의 세포 독성을 세포 계수 키트-8 (CCK-8, Sigma-Aldrich)을 사용하여 시험하였다. 간략하게, hADSC를 24-웰 세포 배양 플레이트 (1.5 x 10⁴ 세포 / 웰)에 접종 하였다. 세포 접종 1일 후, hADSC를 Ag 나노 플레이트 (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 및 80 µM / mL)와 Ag 나노 입자 (0, 1, 2, 5 및 10 µM / mL). 처리 24 시간 후, hADSC를 인산 완충 식염수 (PBS, Sigma-Aldrich)로 3 회 세척하고 혈청 함유 배양 배지 (DMEM 중 10 % (v / v) FBS) 1 mL를 첨가하였다. 배지 교환 후, CCK-8 용액 100µL를 각 웰에 첨가하고 37 °C에서 3 시간 동안 배양하였다. 각 웰에 대해 450 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 그 값은 대조군(비처리 hADSCs)의 수준으로 정규화하였다. Ag 나노 플레이트와 Ag 나노 입자 처리된 세포는 광학 현미경 (모델 CKX53, Olympus, Tokyo, Japan)으로 검사하여, 살아있는 세포와 죽은 세포 사이의 형태 학적 차이를 구별하였다.

[128]

[129] 실험 예 2: qRT-PCR(Quantitative real-time polymerase chain reaction)

[130] qRT-PCR을 사용하여 Bcl-xL의 상대적 유전자 발현 수준을 정량화하였다. 총 리보 핵산 (RNA)은 Trizol 시약 1 mL와 클로로포름 200 µL를 사용하여 시료에서 추출하였다. 용해된 시료를 4 °C에서 12,000 rpm으로 10 분간 원심분리하였다. RNA 펠렛을 75 % (v / v) 에탄올로 세척하고 건조시켰다. 건조시킨 후, 시료를 RNase가 없는 물에 녹였다. qRT-PCR을 위해 iQTM SYBR Green Supermix 키트 (Bio-Rad, Hercules, CA, USA)와 MyiQTM 단색 실시간 PCR 검출 시스템 (Bio-Rad)을 사용했다.

[131]

[132] 분석 및 고찰 3: Ag 나노 플레이트의 세포 독성

[133] Ag는 컴퓨터, 휴대폰, 진공 청소기 및 섬유 제품과 같은 일상적인 제품에 널리 사용된다. 따라서, Ag 나노 플레이트의 세포 독성을 평가했다. 인간의 지방 줄기 세포 (hADSCs)에 서로 다른 용량으로 Ag 나노 플레이트를 처리하고 그 결과를

Ag 나노 입자 처리와 비교했다. 저농도 ($5\mu\text{M} / \text{mL}$)의 Ag 나노 입자 처리와 달리, Ag 나노 플레이트 처리는 농도가 $40\mu\text{M} / \text{ml}$ 로 증가 할 때까지 세포 독성을 유의하게 감소시켰다 (도 12). Ag 나노 입자 및 Ag 나노 플레이트가 처리된 hADSC의 형태를 현미경으로 관찰 하였다 (도 13). Ag 나노 입자가 처리 된 세포는 저농도 ($5\mu\text{M} / \text{ml}$)에서 이의 부피를 잃고 수축되었는데, 이는 세포 아포토시스를 나타내는 것이다. Ag 나노 플레이트가 처리 된 세포의 경우, $50\mu\text{M} / \text{ml}$ 처리 시 아포토시스에 의한 세포 형태 변화를 유도했다. 또한, Ag 나노 입자 또는 나노 플레이트가 처리된 세포에서 항-세포 사멸 유전자 발현을 조사하여 세포 독성 결과를 확인했다. Ag 나노 플레이트가 처리된 세포에서, Bcl-xL의 발현은 어떠한 처리도하지 않은 세포 또는 Ag 나노 입자 처리에 비하여 상향 조절되었다 (도 14).

[134]

[135] 실시예 3: 회분식 반응기에서의 은 나노 플레이트의 합성

[136] Ag 나노 플레이트의 합성은 도 15에 도시된 회분식 반응기(80 mL 유리 병)에서 교반하면서 수행하였다. 먼저, 0.4 mmol의 AgNO_3 및 0.2 g의 PVP로 이루어진 수용액 36 mL를 제조하였다. NH_4OH 용액을 사용하여 용액의 pH 값을 10.6으로 고정시켰다. 그 다음, 0.2 mmol NaCl을 용액에 첨가하여 AgCl 나노 입자를 제조하였다. 용액이 탁해진 후에, 4 mL의 H_2O_2 (9 %로 희석된 수용액)를 반응 용액에 주입하였다. 표준 조건에서, AgNO_3 와 NaCl의 몰비는 2였다. 반응 용액을 실온에서 20분 동안 숙성시키고, 생성물을 원심 분리에 의해 수집하고 탈 이온(DI) 수로 여러 번 세척하였다.

[137]

[138] 실시예 4: 연속식 교반-탱크 반응기에서의 은 나노 플레이트의 합성

[139] 도 16a에 도시된 CSTR을 사용하여 Ag 나노 플레이트를 합성하기 위해 2개의 공급 용액을 준비하였다.

[140] 공급 용액 1은 물 400 mL에서 PVP 2 g 및 0.6 mL의 NH_4OH 의 존재하에, 4 g의 AgNO_3 와 2 mmol의 NaCl을 혼합함으로써 제조한 AgCl 나노 입자 현탁액이다. 표준 조건에서, AgNO_3 와 NaCl의 몰비는 2였다.

[141] 공급 용액 2는 9 % H_2O_2 수용액 50 mL이다.

[142] 이 2 개의 공급 용액을 펌프를 사용하여 반응기에 주입하였다. 회분식 조작과 등가 체적을 유지하기 위해 먼저 반응기를 물 40ml로 채웠고, 공급 용액 1 ($7.2\text{ml}/\text{min}$)과 공급 용액 2 ($0.8\text{ml}/\text{min}$) 간의 유속 비는 9:1였다. 반응기로부터 $8\text{ mL}/\text{분}$ 의 유속으로 펌핑하여 생성물을 수집하였다. 평균 체류 시간(τ)은 5 분이었고 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께는 AgNO_3 와 NaCl 사이의 몰비와 교반 속도를 변화시킴으로써 조절하였다.

[143]

[144] 분석 및 관찰 4

[145] 2D 나노 구조의 제조에 대한 여러 유형의 반응기의 영향을 조사하기 위해, Ag

나노 플레이트의 동일한 합성 방법을 회분식 반응기(실시예 3)와 CSTR 반응기(실시예 4)에 적용했다.

- [146] 실시예 3(회분식 반응기)에서, AgNO_3 와 NaCl 사이의 침전 반응에 의해 AgCl 나노 입자를 합성하였다. 그 후, AgCl 나노 입자를 H_2O_2 에 의해 환원하여 캡핑제로서 PVP의 존재하에 Ag 나노 플레이트를 형성하였다.
- [147] 실시예 4(CSTR을 이용한 합성 과정)에서 AgCl 나노 입자가 포함된 공급 용액 1과 환원제로 H_2O_2 가 함유된 공급 용액 2의 두 가지 공급 용액을 제조했다. 2개의 공급 용액을 반응기로 펌핑하고 생성물을 반응기에서 펌핑한 후 수집하였다(도 16a). 회분식 반응기를 이용한 합성에서의 성장 메커니즘 연구에 기초하여, 평균 체류 시간(τ)은 5 분이었다. 또한, 회분식 조작과 등량 부피를 유지하기 위해 40ml의 물을 먼저 채웠으므로 정상 상태를 달성하는데 약 50 분이 걸렸다. 모든 CSTR 조작에서 50 분 후에 얻은 샘플을 사용하여 분석을 수행했다. XRD 측정을 통해 회분식 반응기와 CSTR 모두에서 합성된 생성물이 금속성 Ag 임을 확인했다($\text{Fm}3\text{m}$, $a = 4.086\text{\AA}$, 분말 회절 표준에 관한 공동위원회 (JCPDS) 파일 번호 04-0783).
- [148] AgNO_3 와 NaCl 의 교반 속도와 물비를 변화시켜 두 개의 반응기를 사용하여 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께 변화를 조사하였다.
- [149] <교반 속도>
- [150] 도 17A 내지 17E는 각각 100, 200, 500, 1000 및 1500rpm의 상이한 교반 속도에서 CSTR을 사용하여 합성된 Ag 나노 플레이트의 SEM 이미지를 도시한다. 모든 Ag 나노 플레이트의 크기는 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 로서, 큰 변화가 없음을 확인하였다. 교반 속도를 100 rpm에서 1500 rpm으로 증가시킴으로써 Ag 나노 플레이트의 두께가 260에서 180 nm으로 약간 감소했다(도 17F).
- [151] CSTR 결과와 비교할 때, 회분식 반응기에서 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께의 변화는 인상적으로 다르다(도 18). 교반 속도가 100에서 1500 rpm으로 증가하면, Ag 나노 플레이트의 크기가 7.3에서 $4.6\text{ }\mu\text{m}$ 로 급격히 감소하였다. Ag 나노 플레이트의 크기와 마찬가지로 두께도 교반 속도가 증가함에 따라 326에서 70nm로 감소했다(도 18F).
- [152] 회분식 반응기를 사용하는 나노 입자의 합성에서, 높은 교반 속도는 용액에서 핵 형성 과정을 가속화시켜 작은 나노 입자를 형성하게 한다. 회분식 반응기를 사용할 때 Ag 나노플레이트의 크기와 두께는 교반 속도가 증가함에 따라 감소하였다.
- [153] CSTR에서는, Ag 전구체(AgCl 나노입자)가 지속적으로 주입되기 때문에, 모노머 농도에 큰 변화는 기대할 수 없었다. 따라서 크기와 두께가 유지되거나 약간 줄어들었다.
- [154] 흥미롭게도, CSTR을 사용하여 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기는, 모든 범위의 교반 속도에서 회분식 반응기를 사용하여 합성된 Ag 나노 플레이트의 크기보다 컸다. 단량체 농도가 나노 결정의 이방성 성장에서 중요한 요소임을 알

수 있다.

[155] 낮은 시약 농도 하에서는, 반응 속도가 감소하여 고도의 이방성 구조의 성장에 유리하다. 회분식 반응의 시약 농도는 화학 반응 동안 높은 값에서 낮은 값으로 지수 함수적으로 감소했다(도 19A). CSTR 조작에서 반응물 농도는 반응 동안 낮게 유지되었다(도 19B). 따라서, 회분식 반응기와 CSTR 사이의 상이한 농도 조건이 Ag 나노 플레이트의 크기 및 두께 변화를 유도한다고 가정하였다.

[156] 본 발명의 합성에서 단량체 농도의 효과를 확인하기 위하여, 회분식 반응기에서 낮은 시약 농도로 실험을 수행하였다. 도 19C 및 도 19D에 도시된 바와 같이, 모든 시약 농도가 10 배 희석될 때, 16.62 μm 의 큰 크기를 갖는 Ag 나노 플레이트가 합성되었다. 이러한 관찰은 회분식 반응기 대신에 CSTR을 사용했을 때 높은 시약 농도를 유지하면서 이방성이 강한 나노 구조를 만들 수 있음을 보여준다.

[157] <AgNO₃/NaCl 몰비>

[158] 본 합성에서 Ag 나노 플레이트는 AgCl 나노 입자를 환원시킴으로써 합성되었다. AgCl은 Ag⁺ 이온 (Ag⁺/Ag의 경우 0.7996)에 비해 표준 환원 전위가 낮기 때문에(AgCl/Ag에 대해 0.2333V), Cl⁻ 이온의 첨가는 반응 속도를 제어하여, 2D 나노 플레이트의 형성을 유도할 것으로 기대된다. NaCl의 부재하에 합성이 수행되었을 때, AgNO₃와 H₂O₂ 사이의 반응은 매우 빠르므로 약 400 nm 크기의 구형 Ag 나노 입자만 합성되었다 (도 20). 대조적으로, 높은 Cl⁻ 이온 농도 하에서, 생성물의 SEM 이미지는 회분식 반응기에서 입자 크기가 약 8.24 μm 이고 입자가 큰 나노 플레이트가 형성되었음을 보여 주었다(도 21A). XRD 결과(도 21B)는 금속성 Ag(JCPDS 파일 번호 31-1238)와 AgCl(JCPDS 파일 번호 04-0783)의 혼합물의 형성을 나타냈다. 이러한 관찰로부터 Cl⁻ 이온량이 회분식 반응에서 반응 속도를 제어하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

[159] 반응기 유형에 따른 Cl⁻ 이온의 영향을 조사하기 위해 회분식 반응기와 CSTR 모두에서 AgNO₃와 NaCl의 몰비를 변화시켰다. 회분식 반응기에서 AgNO₃/NaCl 몰비가 2에서 40으로 증가함에 따라 Ag 나노 플레이트의 크기와 두께는 각각 7.2에서 1.9 μm 로, 315에서 85 nm로 감소했다(도 18B 및 도 16a). 이러한 결과는 AgCl과 Ag⁺ 이온의 반응 속도가 다르기 때문으로 설명할 수 있다. 높은 AgNO₃/NaCl 몰비에서, Ag⁺ 이온의 많은 부분이 빠른 반응을 일으켜 많은 수의 Ag 핵을 형성하게 된다. 따라서 AgCl 단량체의 양은 Ag 나노 플레이트의 성장에 불충분했다.

[160] 회분식 반응에서 Cl⁻ 이온의 양은 큰 Ag 나노 플레이트의 형성에 매우 중요하며, 이는 나노 플레이트의 크기를 유지하면서 Cl⁻ 이온의 양을 줄이는 방법이 거의 없음을 나타낸다. 그러나 CSTR을 사용하여 합성을 수행한 경우, 몰비가 2에서 40으로 증가함에 따라 Ag 나노 플레이트의 크기는 약 250 nm의 두께를 유지하면서 8.92에서 16.75 μm 로 증가했다(도 17B 및 도 23). 회분식 작업과 비교하여 CSTR 작업에서 Ag 전구체 (AgCl)가 반응기에 지속적으로

주입되어, 나노 플레이트의 성장을 위한 AgCl 단량체가 꾸준히 공급되었기 때문이다. 이러한 관찰은 CSTR을 사용함으로써, 촉매 반응에 영향을 줄 수 있는 Cl⁻ 이온을 최소로 사용하면서 큰 Ag 나노 플레이트를 제조할 수 있다.

[161]

[162] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 존재하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 제조하는 단계를 포함하는, 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 존재하에 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 직접 환원시킴으로써, AgCl 나노 입자의 Ag^+ 를 Ag^0 로 환원시켜 Ag 나노 입자를 형성시킴과 동시에 Ag 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 Ag 나노 플레이트를 형성하고 Ag 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 형성시키는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 연속적 흐름 반응기에 AgCl 나노 입자 함유 수용액 및 H_2O_2 수용액을 각각 연속적으로 주입하여 Ag 나노 플레이트를 제조하여 배출하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항 또는 제3항에 있어서, 수성 상(aqueous-phase)에서 $AgNO_3$ 와 NaCl의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시키는 제1단계; 및 제1단계의 용액에 H_2O_2 를 첨가하여 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 존재하에 AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 직접 환원시키는 단계로서, AgCl 나노입자의 Ag^+ 를 Ag^0 로 환원시켜 Ag 나노 입자를 형성시킴과 동시에 Ag 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 Ag 나노 플레이트를 형성하고 Ag 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 Ag 나노 플레이트를 형성시키는 제2단계를 포함하는, 나노스케일의 두께를 가진 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항 또는 제3항에 있어서, 이방성 Ag 나노 플레이트의 최장 가장자리 길이(edge length)를 1 ~ 17 μm 범위 내에서 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI)로 안정화된 AgCl 나노 입자들을 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone: PVP)의 존재하에 수성 상에서 H_2O_2 로 환원시켜 Ag 나노 플레이트를 형성시킨 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항 또는 제3항에 있어서, AgCl 나노 입자들을 H_2O_2 로 환원시 교반속도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 두께 및 크기를 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 또는 제3항에 있어서, 반응액의 동결 온도 ~ 40°C에서 AgCl 나노

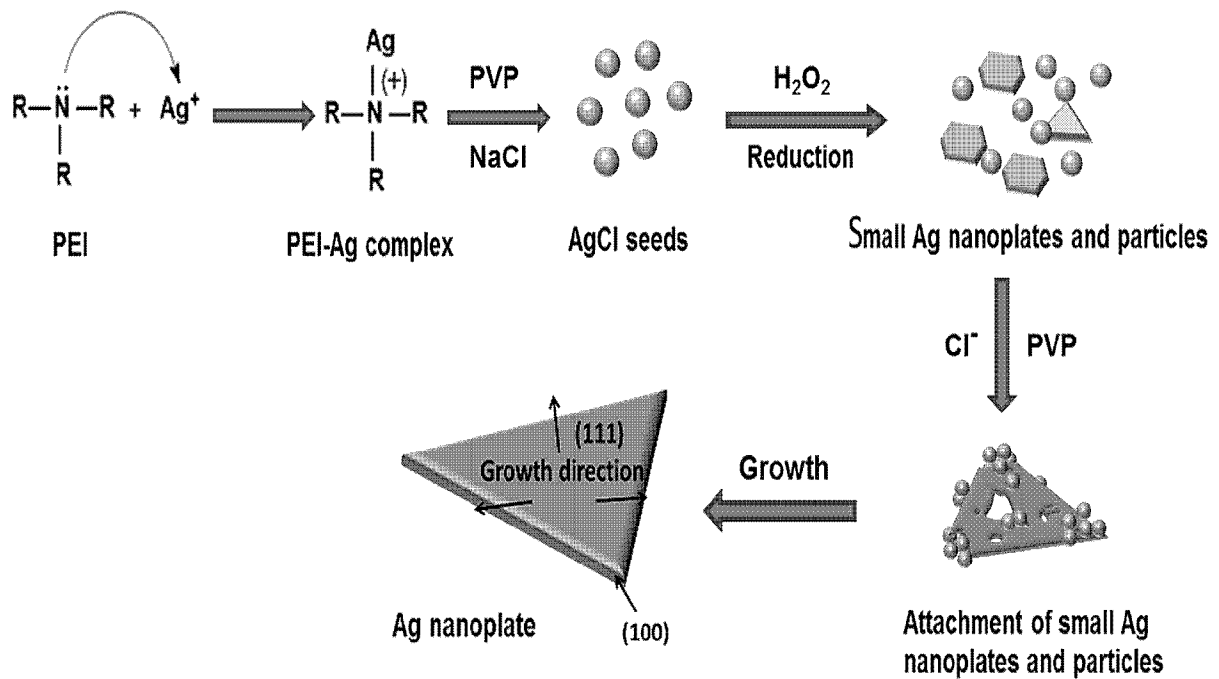
입자들로부터 원하는 가장자리 길이의 이방성 Ag 나노 플레이트를 형성하는데 1분 ~ 1시간 소요되는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.

- [청구항 9] 제1항 또는 제3항에 있어서, 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 농도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항 또는 제3항에 있어서, 이방성 Ag 나노 플레이트는 FCC(face-centered cubic) 결정을 가진 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 또는 제3항에 있어서, Ag 나노 플레이트의 두께 크기에 대응되는 평균입경을 가진 1차원 Ag 나노 입자에 비해 낮은 세포 독성을 나타내는 2차원 이방성 Ag 나노 플레이트를 제조하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 12] 제4항에 있어서, 제1단계는 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 없이 수성 상(aqueous-phase)에서 AgNO_3 와 NaCl 의 침전반응에 의해 AgCl 나노 입자를 형성시키는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 13] 제4항에 있어서, 제1단계는 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 존재 하에 수성 상(aqueous-phase)에서 AgNO_3 와 NaCl 의 침전반응에 의해 PEI 로 안정화된 AgCl 나노 입자를 형성시키는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 14] 제4항에 있어서, 제1단계와 제2단계는 one-pot 수성 상에서 수행하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 제1단계는 폴리에틸렌이민 수용액에 질산은 수용액을 첨가하고 폴리비닐피롤리돈 수용액과 NaCl 수용액을 순차적으로 첨가하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 16] 제4항에 있어서, 제1단계는 염기성 용액으로 최종 용액의 pH를 8~11로 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 17] 제4항에 있어서, 제1단계에서 AgNO_3 의 농도 또는 $\text{AgNO}_3/\text{NaCl}$ 몰비를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 18] 제4항에 있어서, 플레이트의 측면 성장을 촉진시키는 캡핑제의 농도를 조절하여 Ag 나노 플레이트의 크기를 조절하는 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 19] 제4항에 있어서, 제1단계의 질산은 수용액의 농도는 2.5mM 내지 10mM인 것이 특징인, 이방성 Ag 나노 플레이트의 제조방법.
- [청구항 20] 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine, PEI) 존재 하에 수성 상(aqueous-phase)에서 금속 전구체와 이의 침전제의 침전반응에 의해 금속염 나노 입자를 형성시키는 제1단계; 및

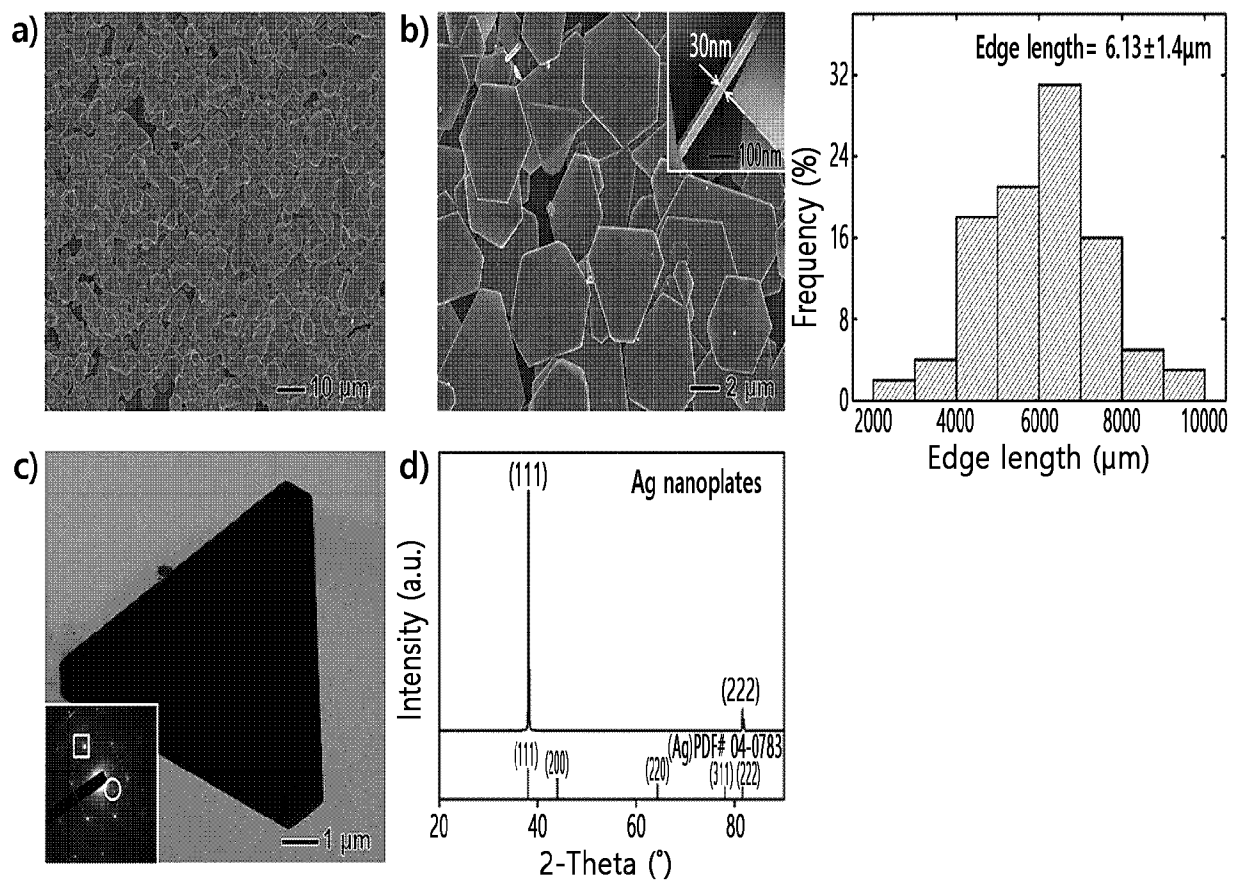
과산화수소 (H_2O_2)를 첨가하여 폴리비닐피롤리돈의 존재하에 PEI로 안정화된 금속염 나노 입자들을 과산화수소 (H_2O_2)로 직접 환원시킴으로써, 금속 염의 금속 이온을 금속으로 환원시켜 금속 나노 입자를 형성시킴과 동시에 금속 나노 입자들의 부착(attachment)과 융합(fusion)을 통해 금속 나노 플레이트를 형성하고 금속 나노 플레이트의 성장에 의해 가장자리 길이(edge length) 조절이 가능한 금속 나노 플레이트를 형성시키는 제2단계를 포함하는, 이방성 금속 나노 플레이트의 제조방법.

[청구항 21] 제20항에 있어서, 금속은 Ag, Cu, Pd 및 이의 합금으로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인, 이방성 금속 나노 플레이트의 제조방법.

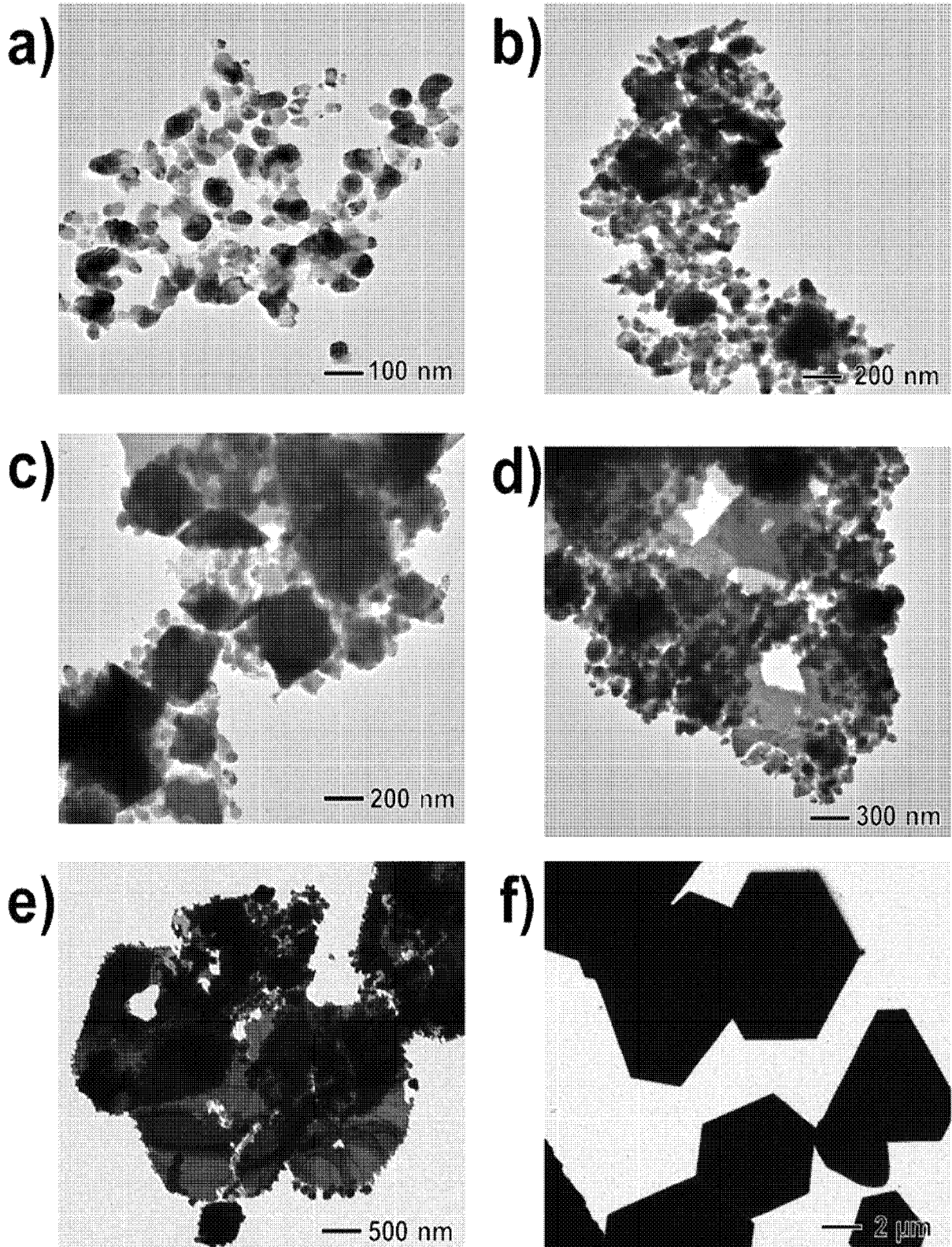
[도1]



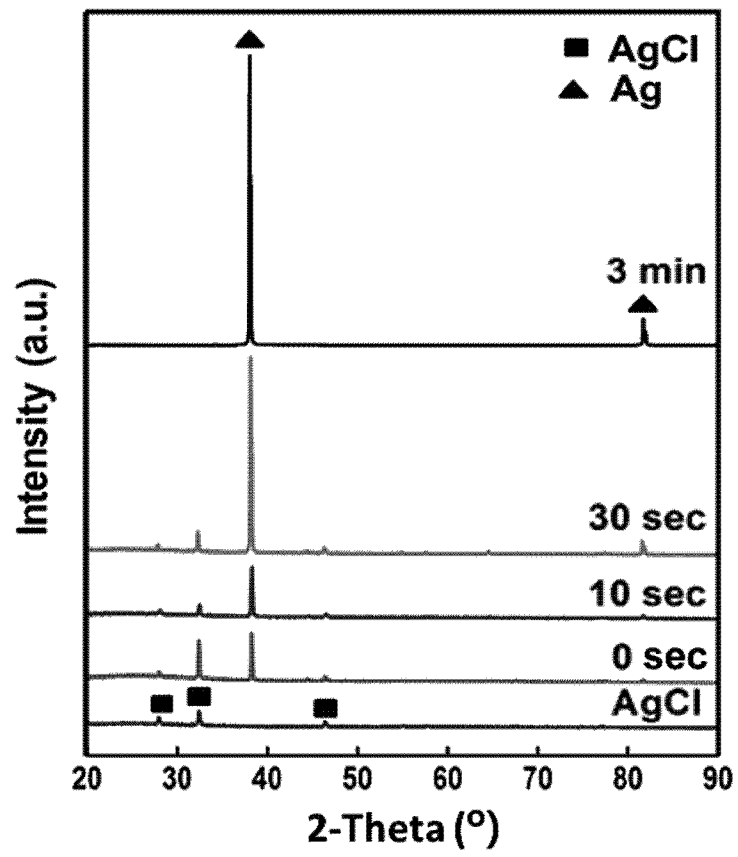
[도2]



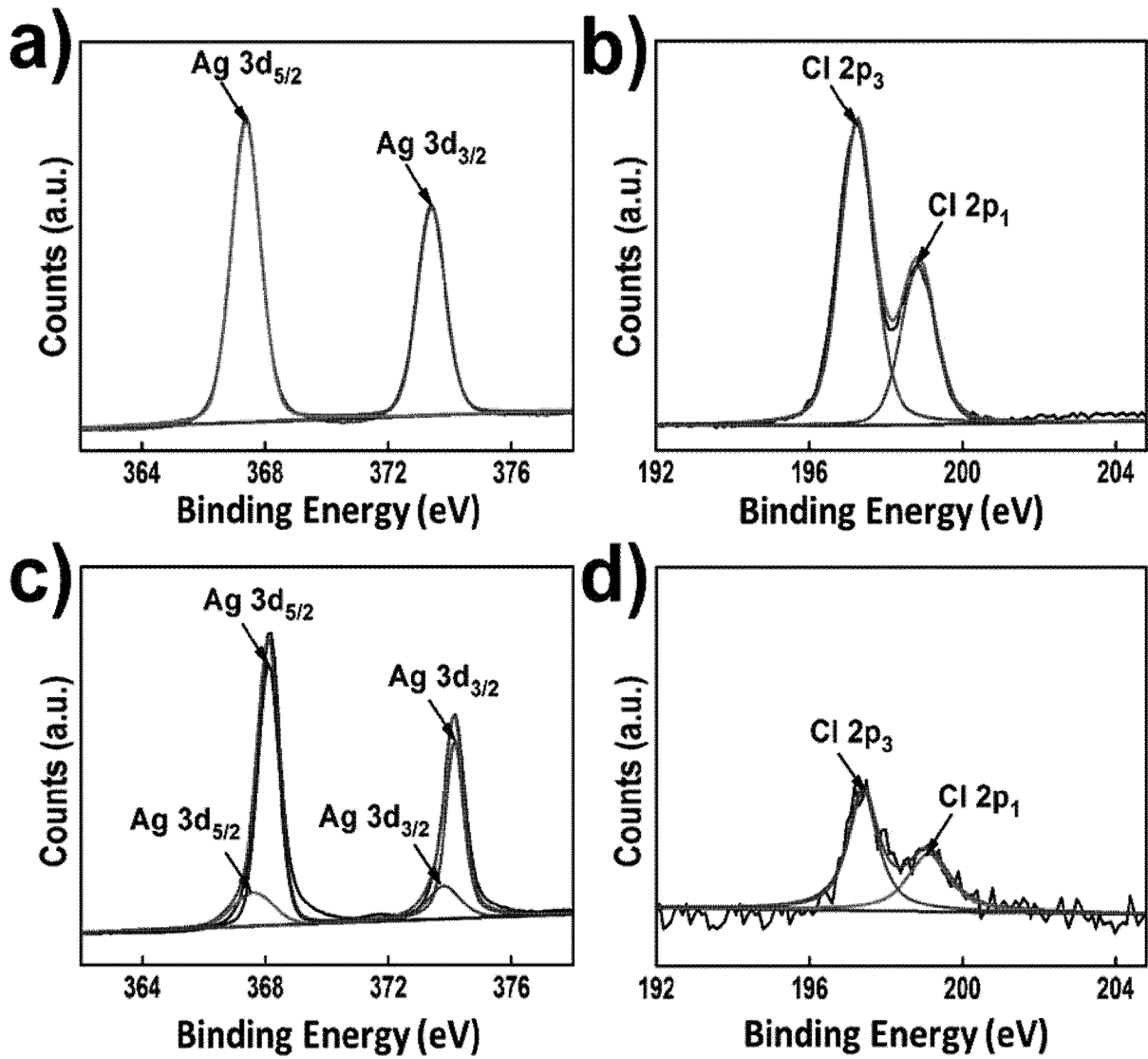
[도3]



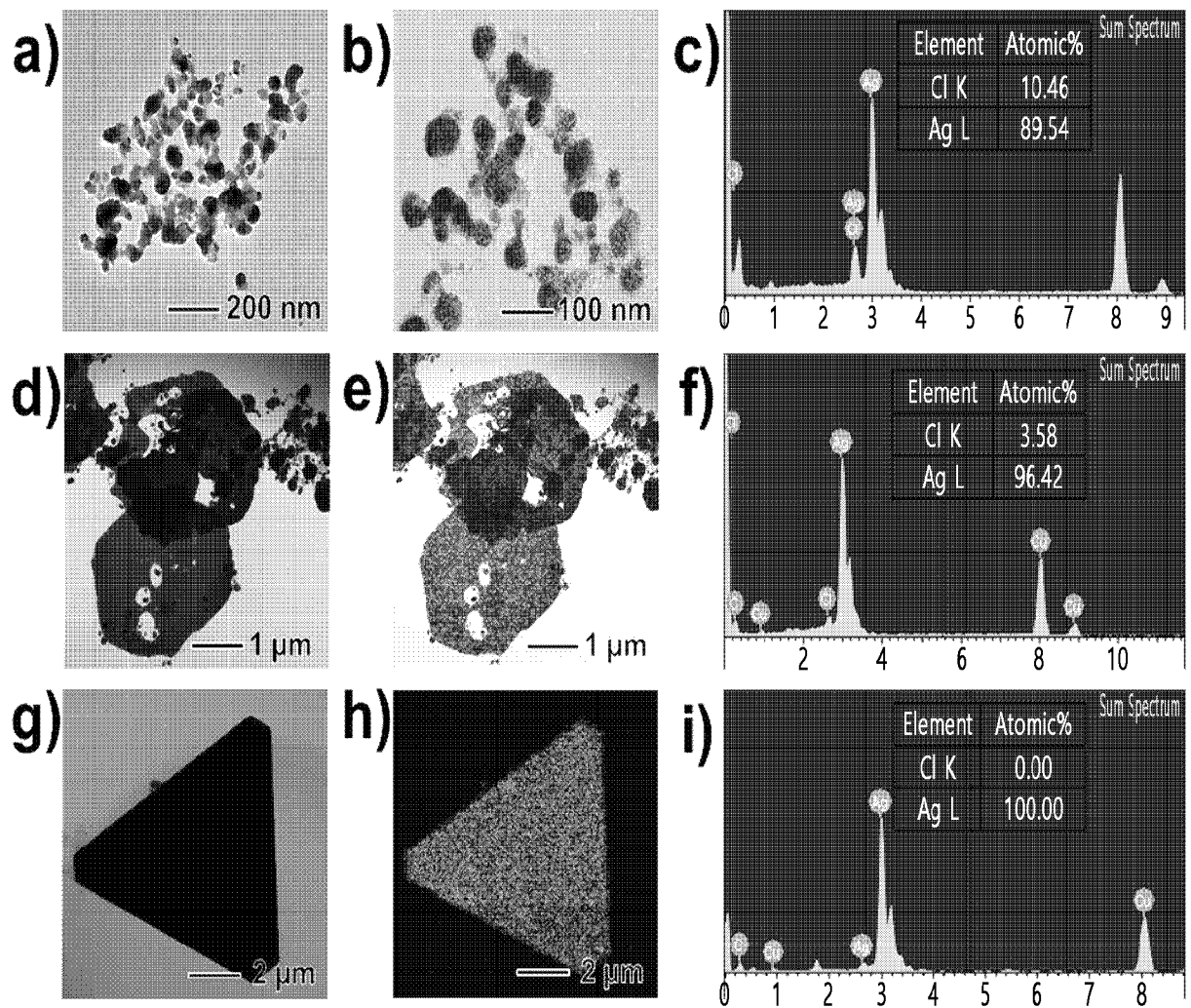
[도4]



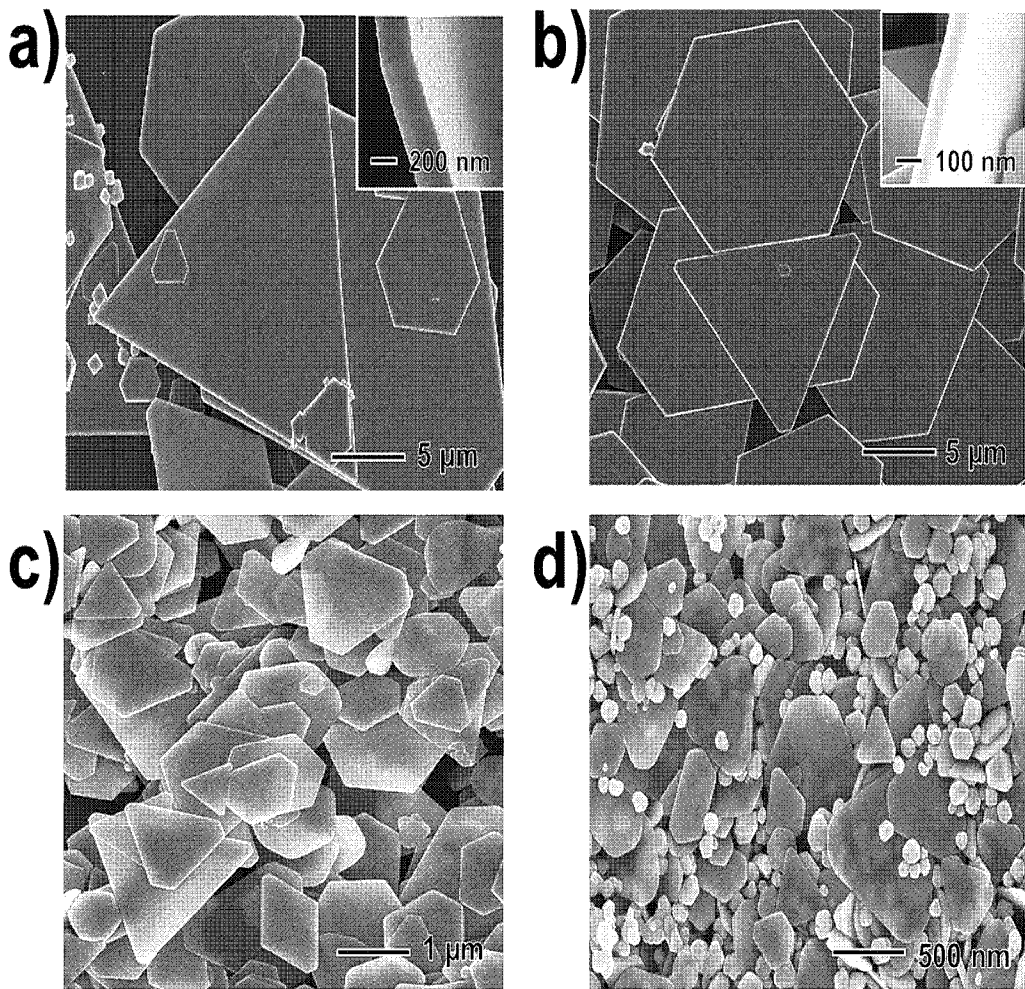
[도5]



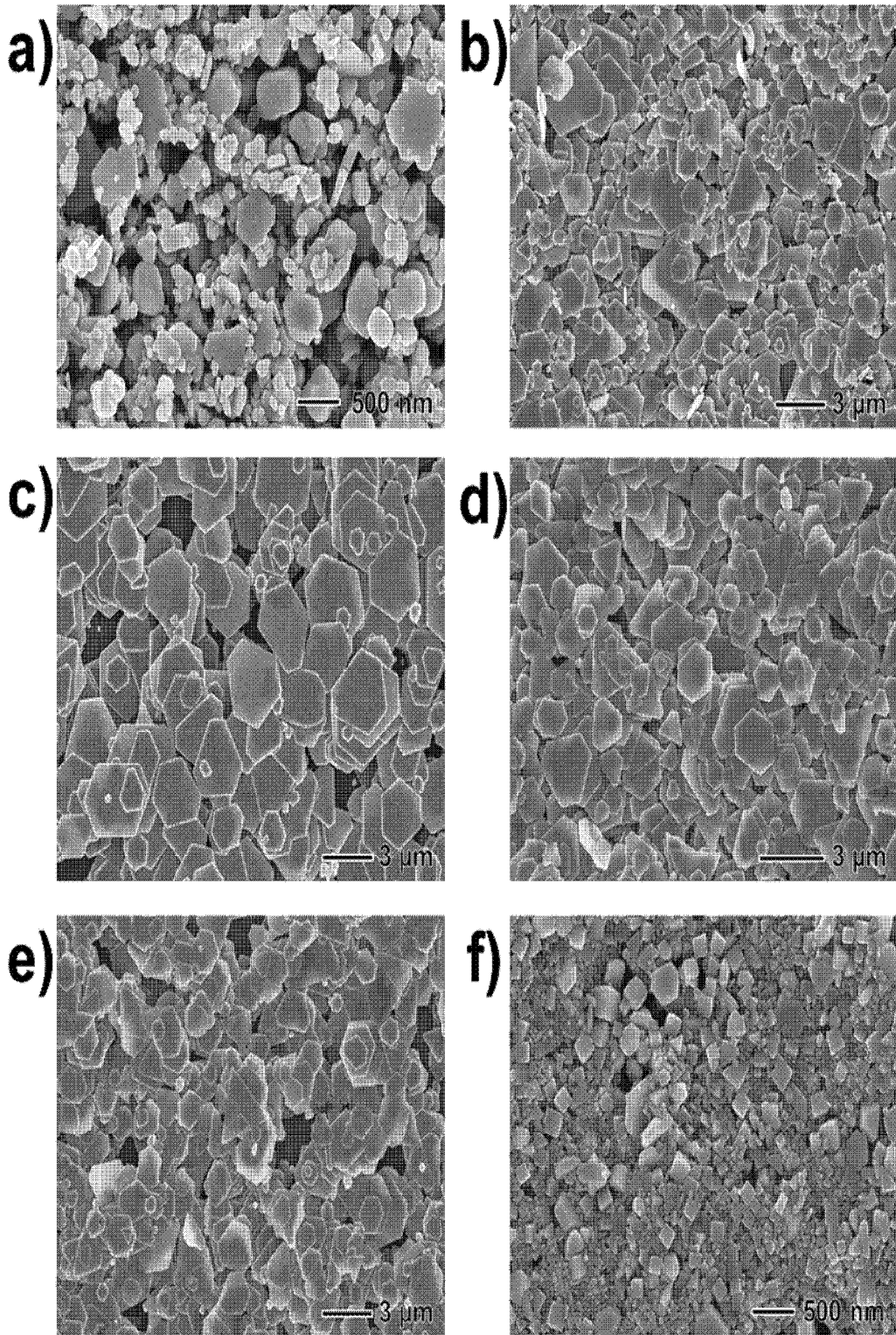
[도6]



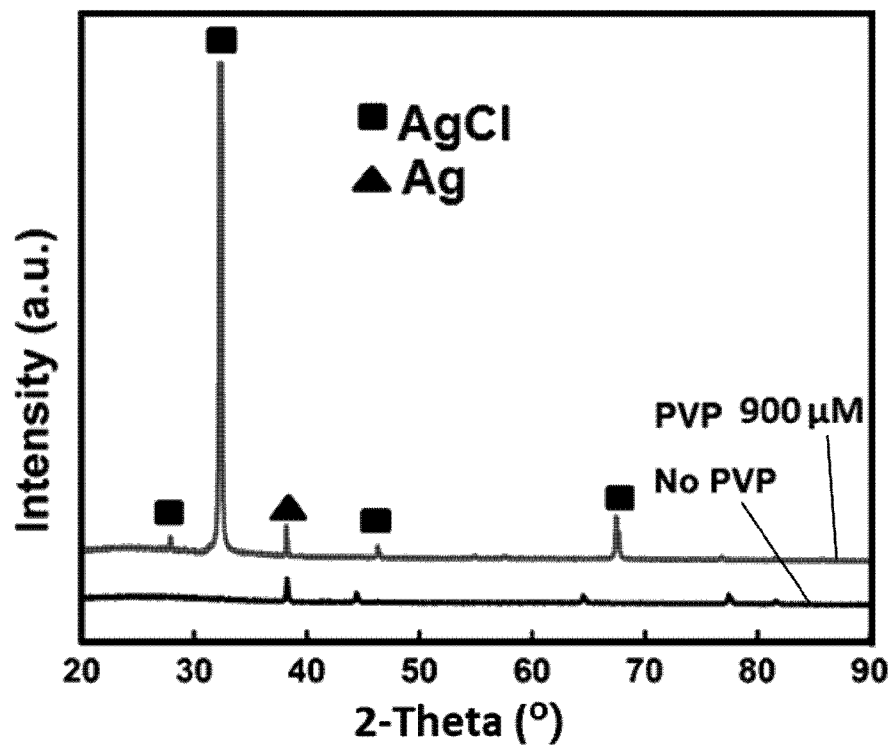
[도7]



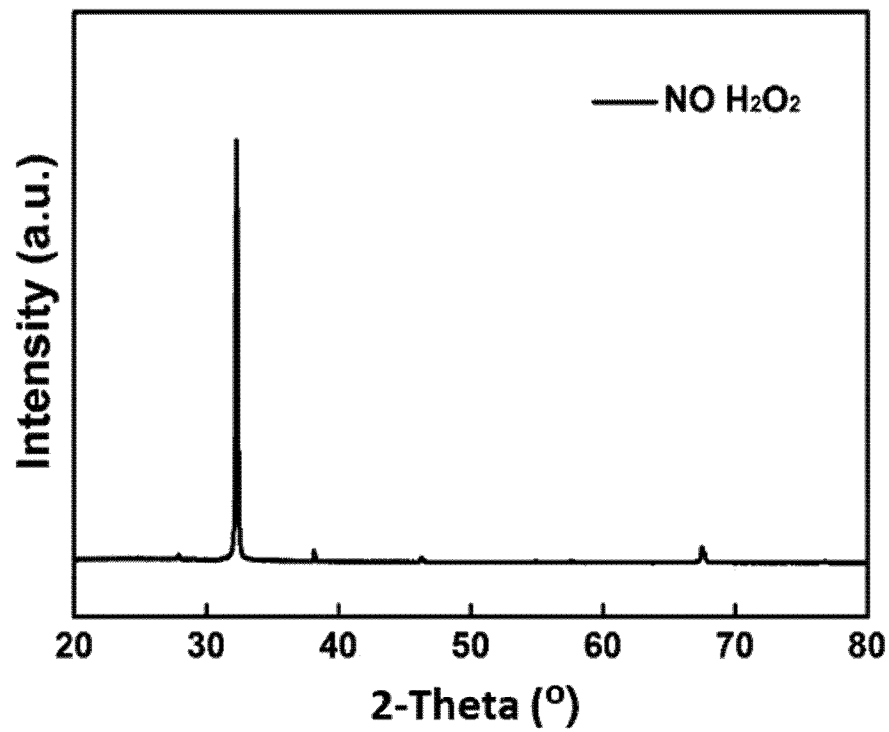
[도8]



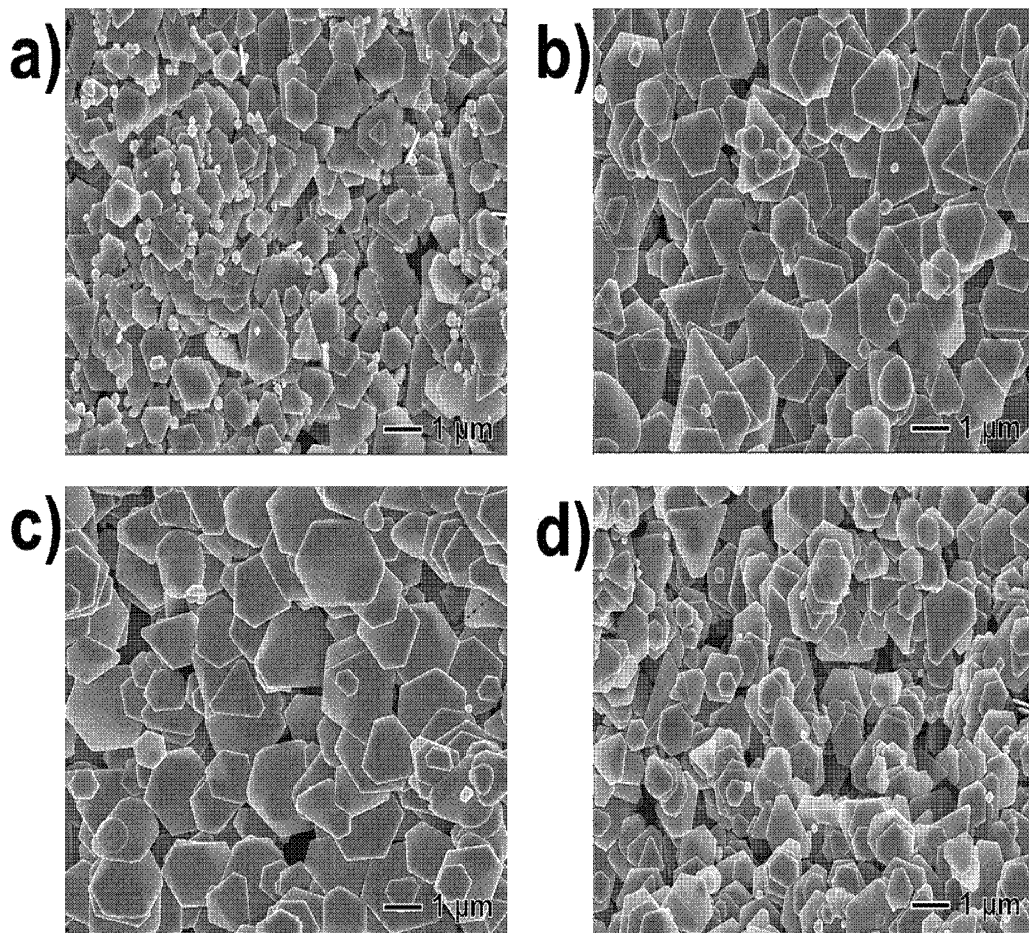
[도9]



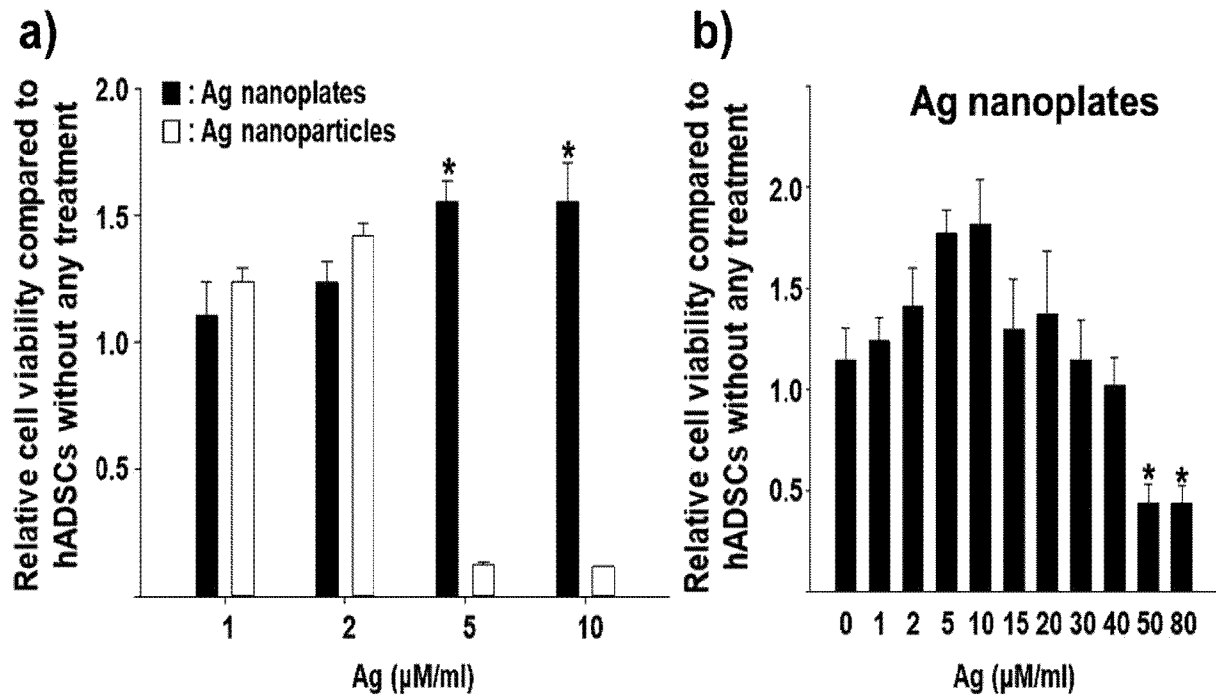
[도10]



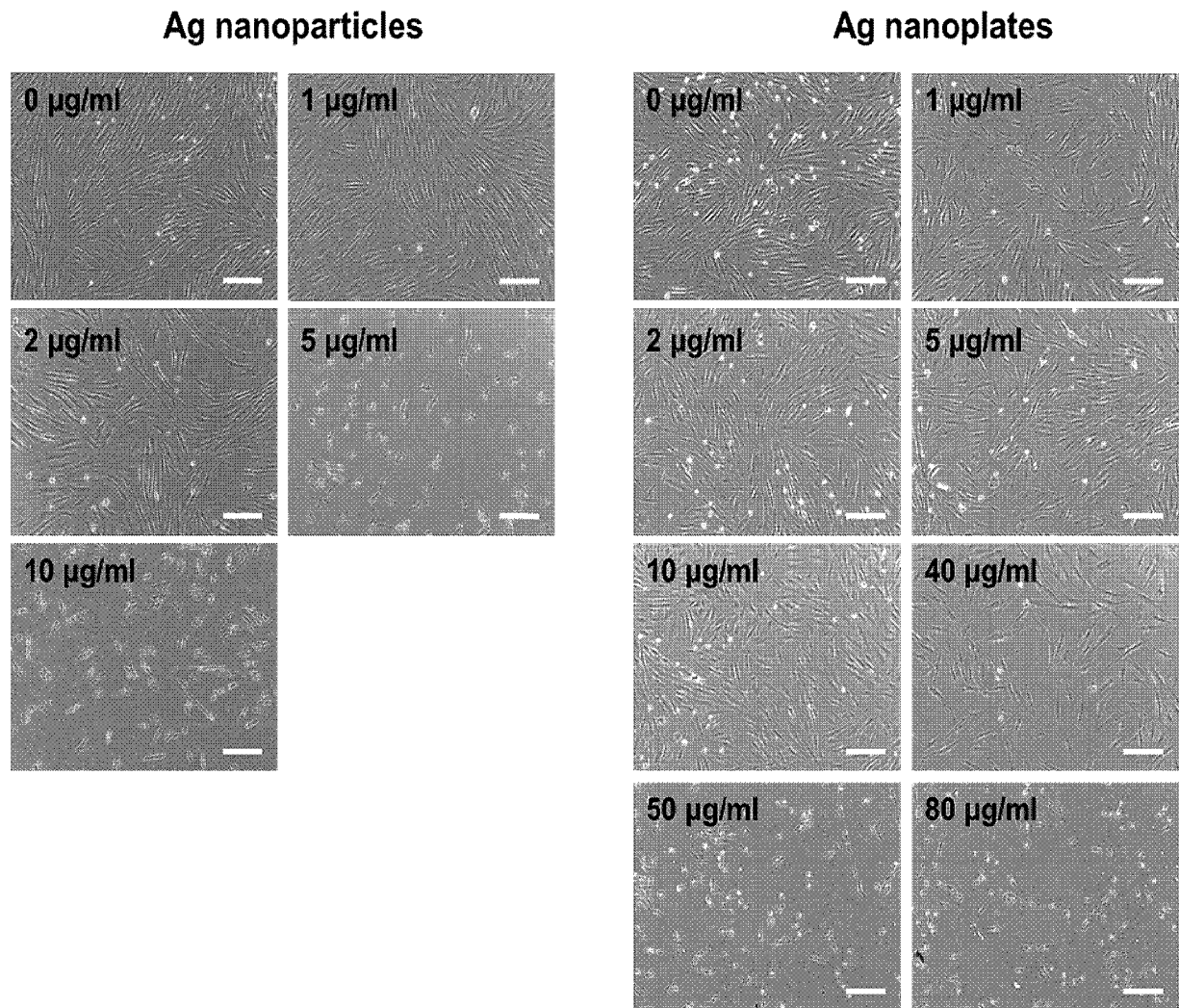
[도11]



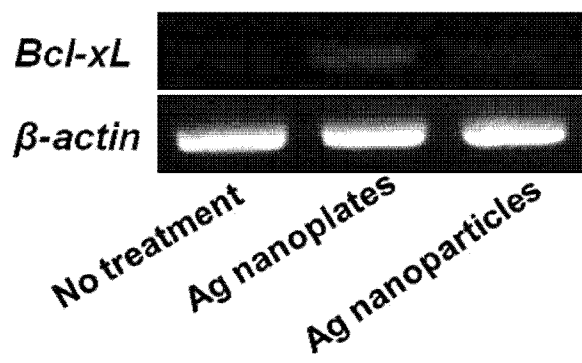
[도12]



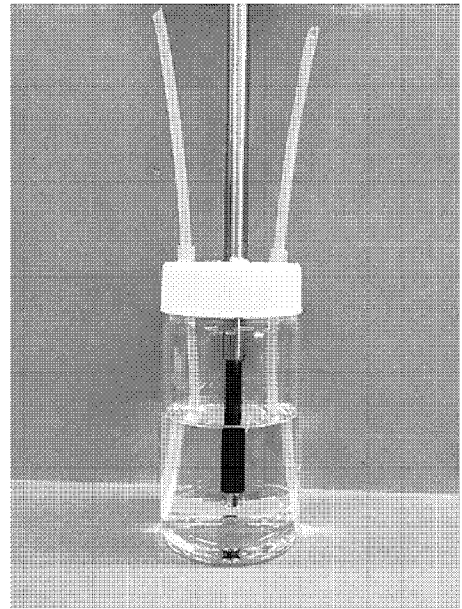
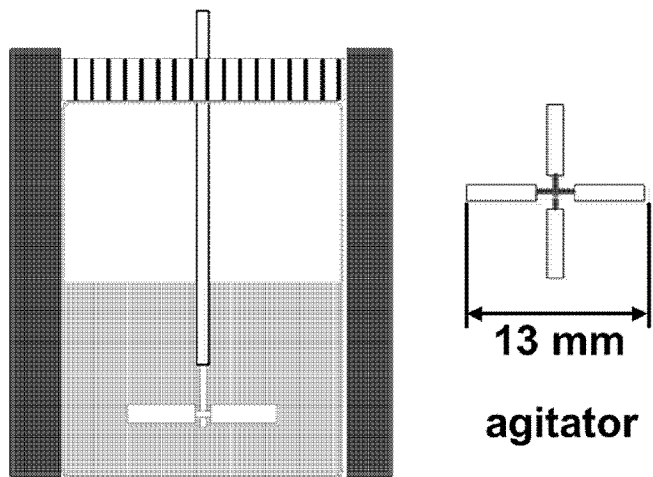
[도13]



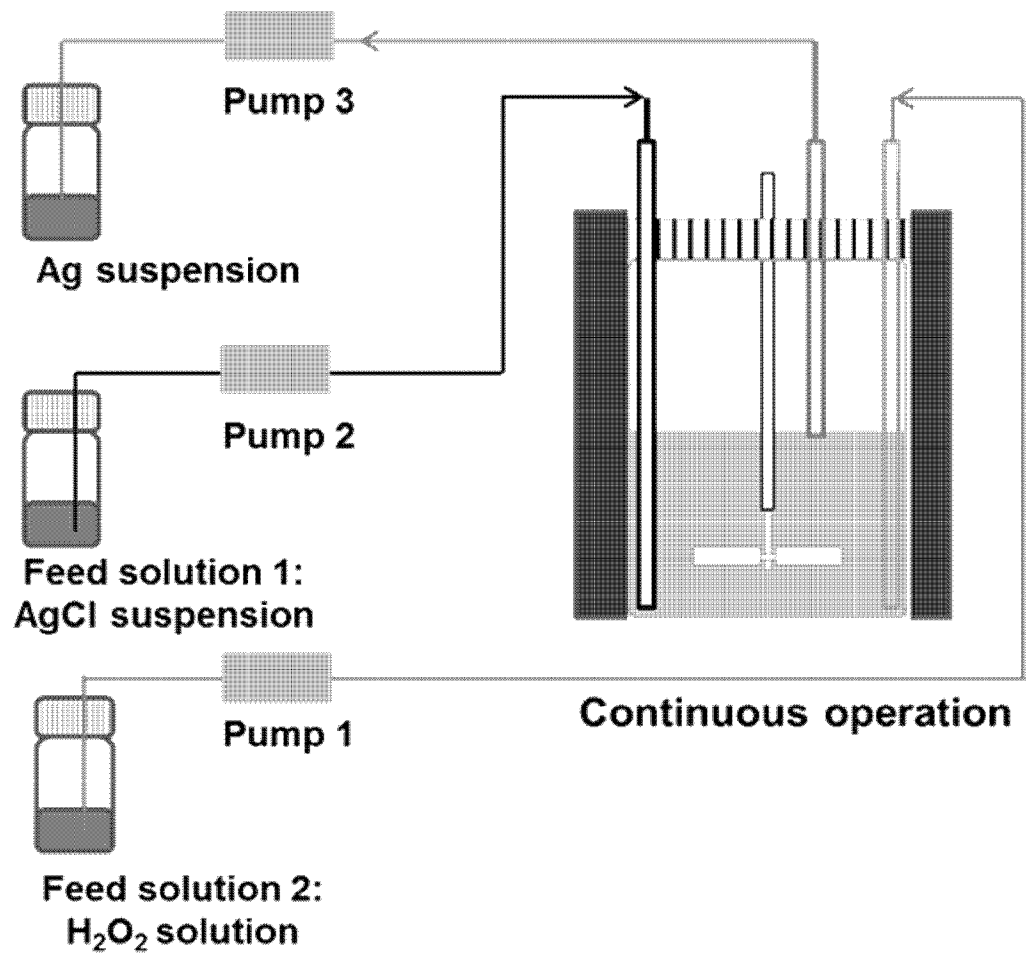
[도14]



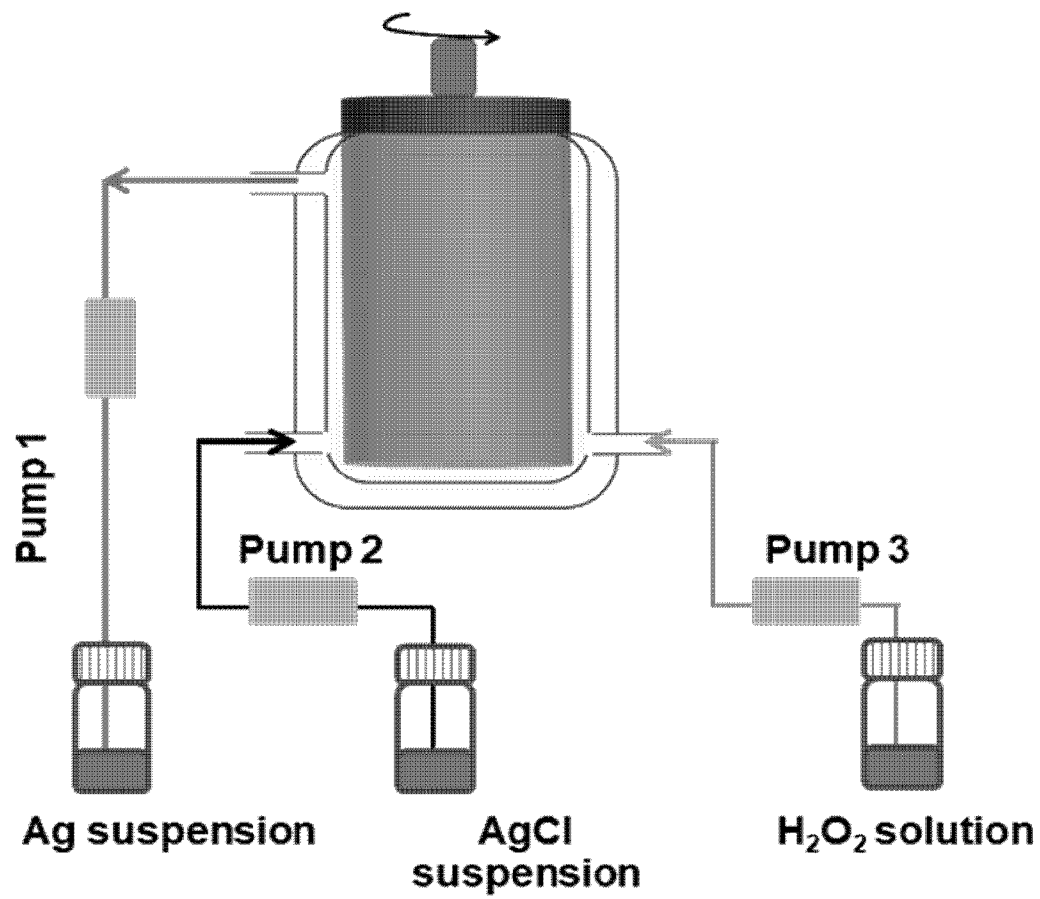
[도15]



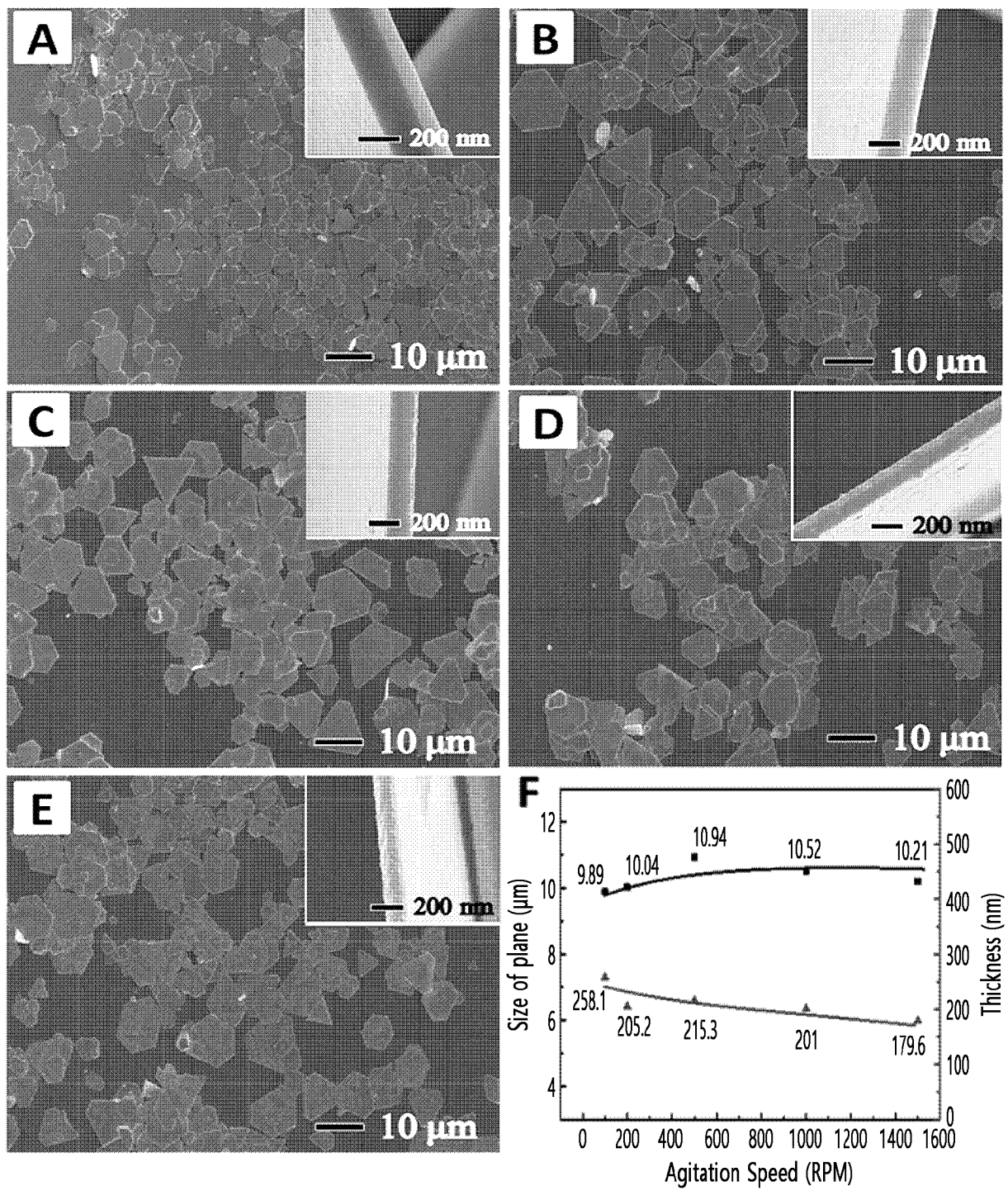
[도16a]



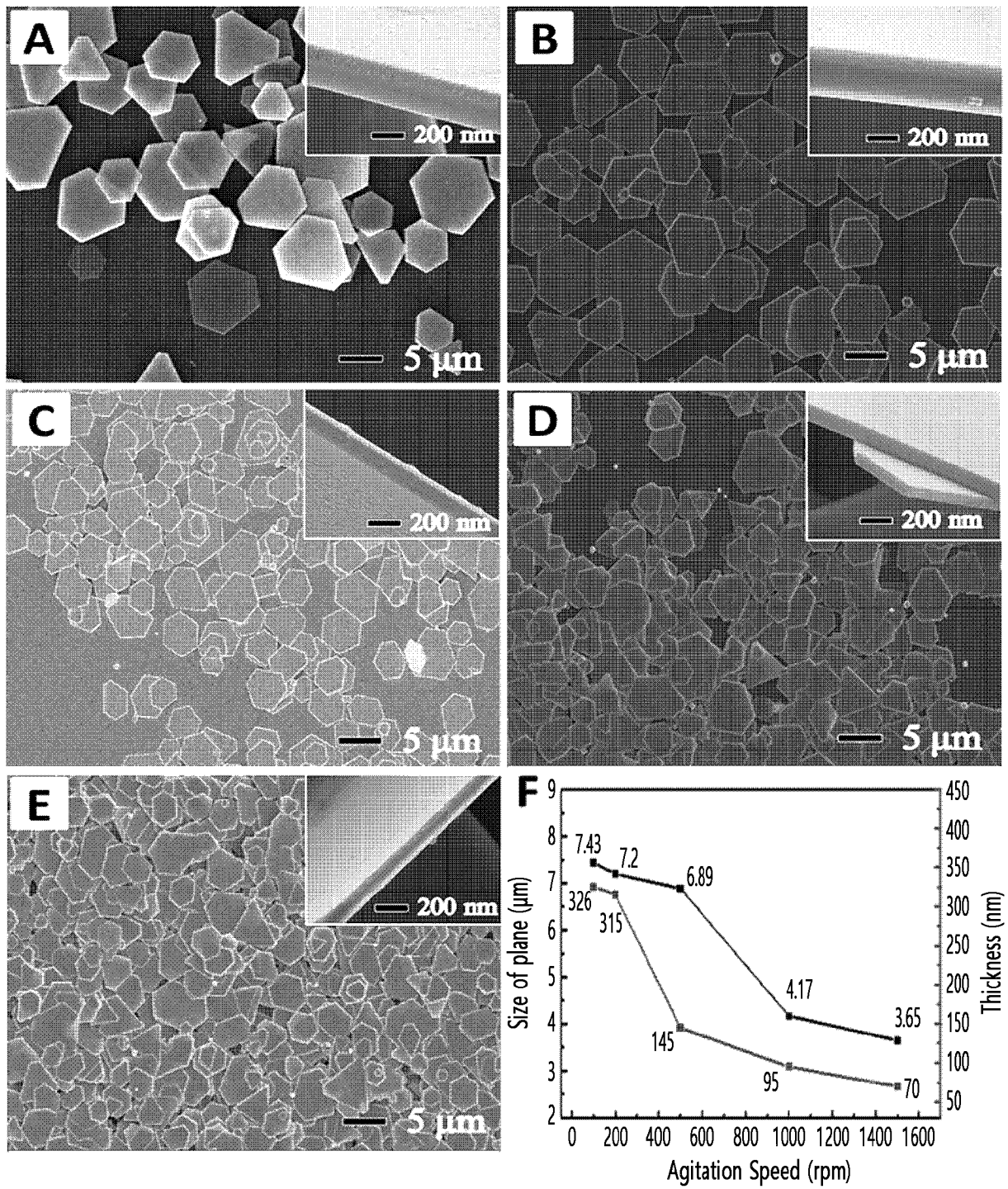
[도16b]



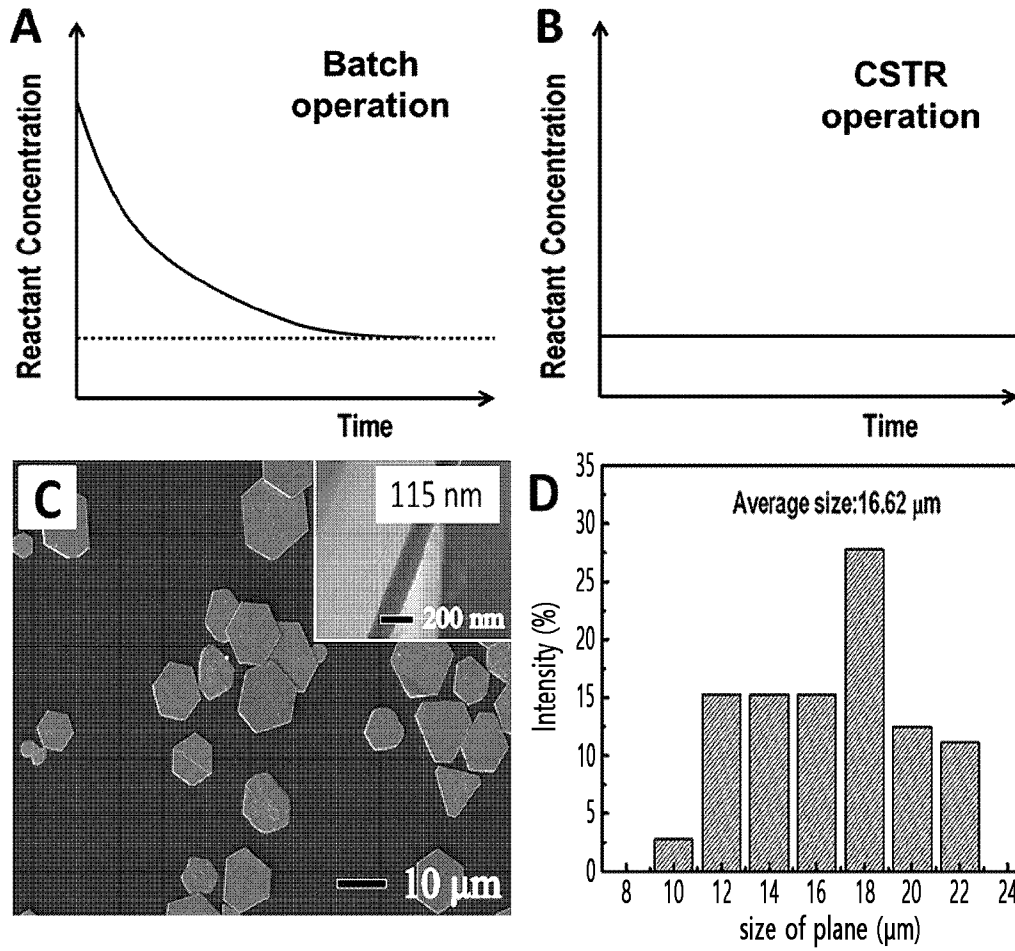
[도17]



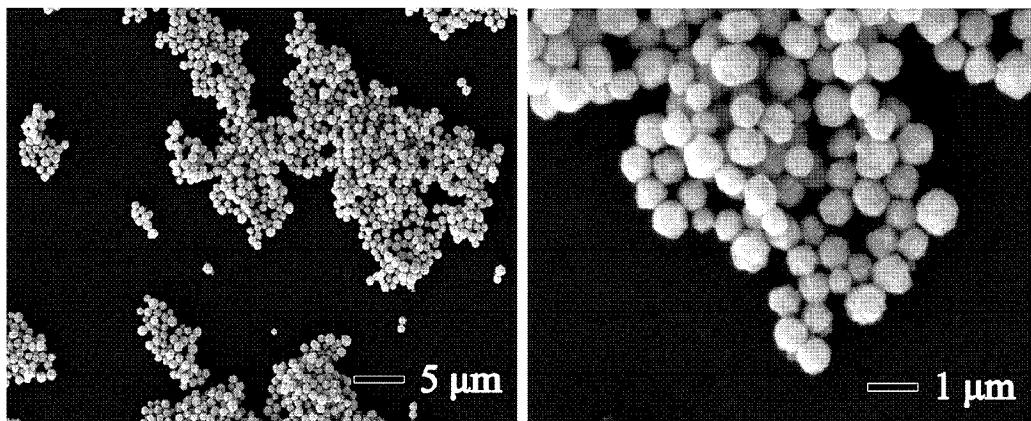
[도18]



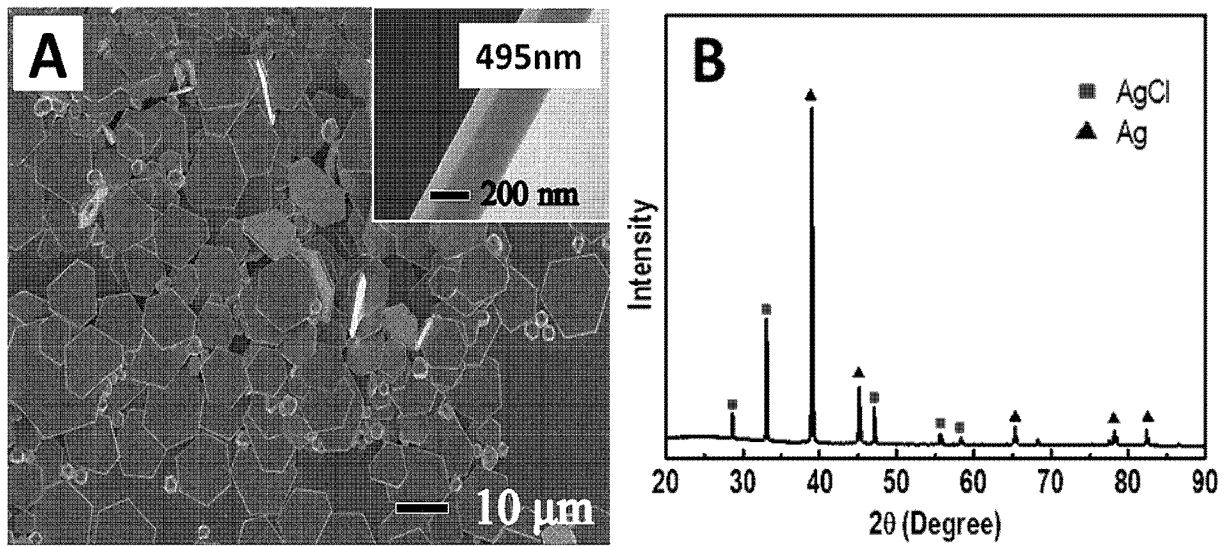
[도19]



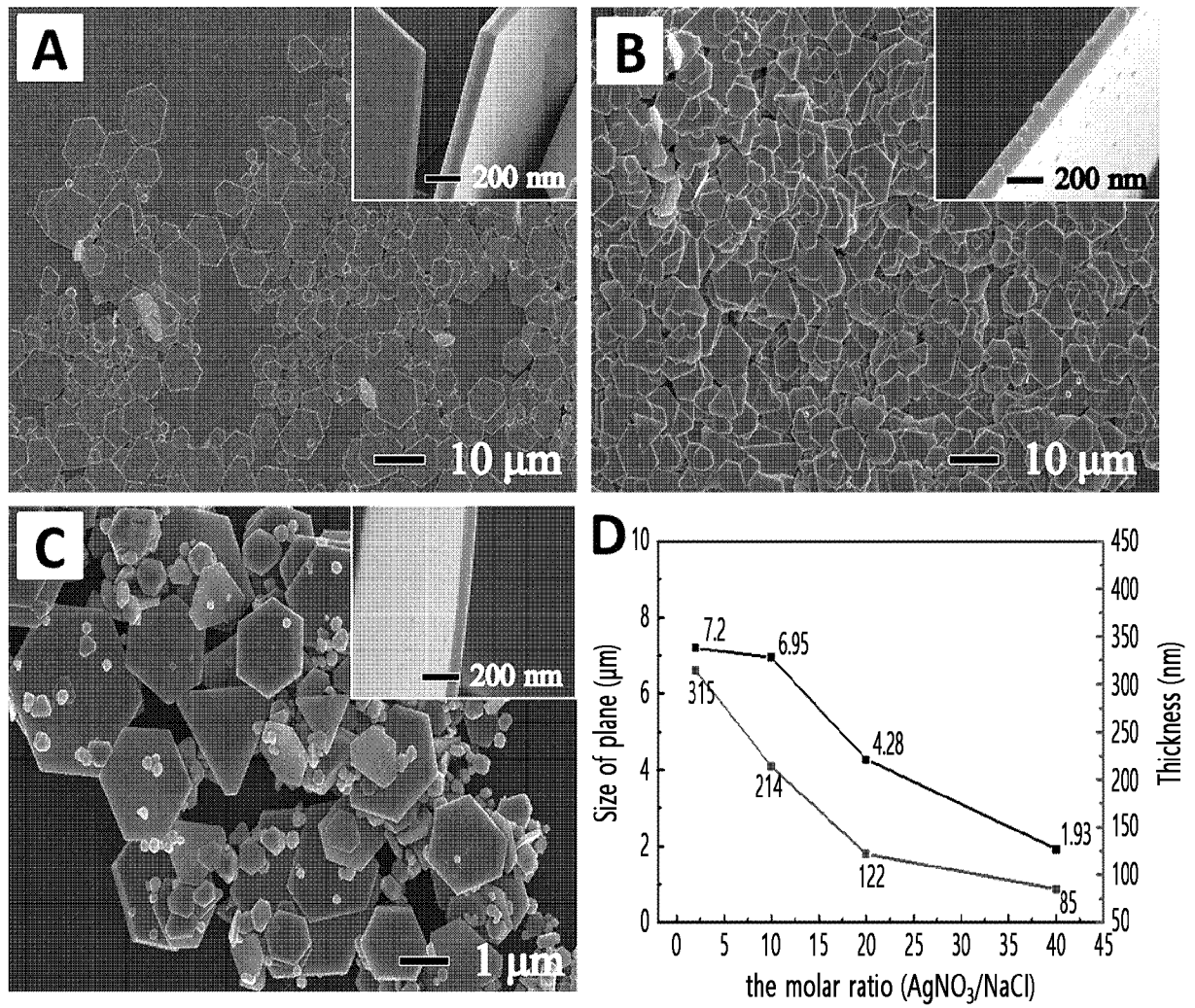
[도20]



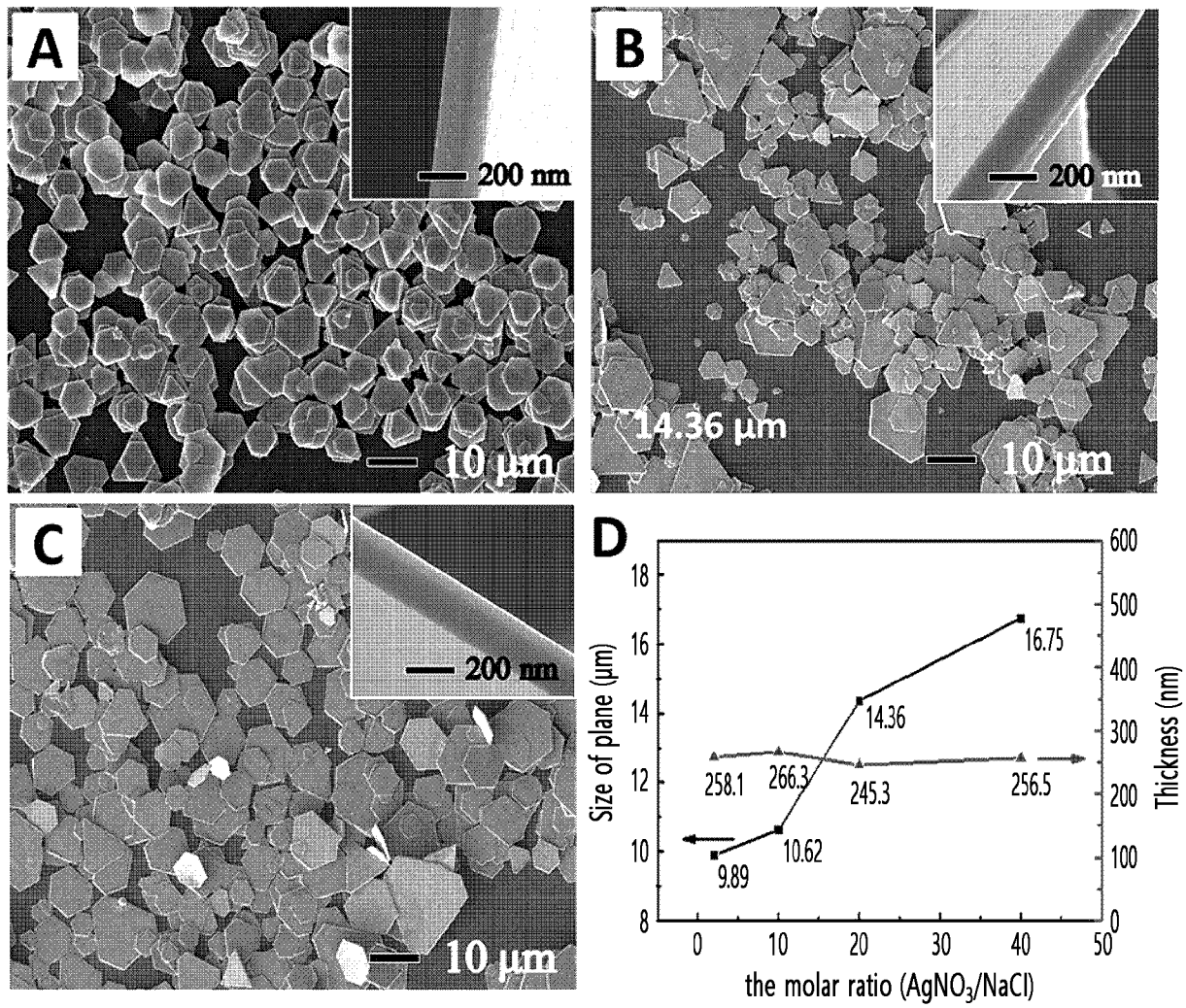
[도21]



[도22]



[도23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/24; B01F 17/16; B82B 1/00; B82B 3/00; C01G 45/02; C01G 53/04; C08G 73/04; C22B 3/00; F04C 18/356; F04C 2/356; H01B 1/02; B22F 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: AgCl, capping agent, hydrogen peroxide, reduction, polyethyleneimine, silver nanoplate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1423563 B1 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) 01 August 2014 See paragraphs [0003]-[0030]; and claims 2, 9.	20-21
A		1-19
Y	US 2017-0169911 A1 (C3NANO INC.) 15 June 2017 See paragraphs [0053], [0120]; and claim 22.	20-21
A	KR 10-2008-0001655 A (LG CHEM, LTD.) 03 January 2008 See claims 1-3.	1-21
A	KR 10-2017-0092045 A (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) 10 August 2017 See claims 1-2.	1-21
A	KR 10-2017-0099797 A (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) 01 September 2017 See claims 1-2.	1-21
X	SHAHZAD, Aasim et al., A Facile Room Temperature Synthesis of Large Silver Nanoplates with Low Cytotoxicity. ChemistrySelect. 2018, vol. 3, Issue 6, pp.1801-1808, 12 February 2018 See pages 1801-1807; and figures 1-7. ※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 DECEMBER 2018 (12.12.2018)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2018 (12.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/007654

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1423563 B1	01/08/2014	None	
US 2017-0169911 A1	15/06/2017	TW 201730374 A WO 2017-100086 A1	01/09/2017 15/06/2017
KR 10-2008-0001655 A	03/01/2008	KR 10-0880095 B1	23/01/2009
KR 10-2017-0092045 A	10/08/2017	None	
KR 10-2017-0099797 A	01/09/2017	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 9/24(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 9/24; B01F 17/16; B82B 1/00; B82B 3/00; C01G 45/02; C01G 53/04; C08G 73/04; C22B 3/00; F04C 18/356; F04C 2/356; H01B 1/02; B22F 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: AgCl, 캡핑제, 과산화수소, 환원, 폴리에틸렌이민, 은 나노 플레이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1423563 B1 (경희대학교 산학협력단) 2014.08.01 단락 [0003]-[0030]; 및 청구항 2, 9 참조.	20-21
A		1-19
Y	US 2017-0169911 A1 (C3NANO INC.) 2017.06.15 단락 [0053], [0120]; 및 청구항 22 참조.	20-21
A	KR 10-2008-0001655 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.03 청구항 1-3 참조.	1-21
A	KR 10-2017-0092045 A (경희대학교 산학협력단) 2017.08.10 청구항 1-2 참조.	1-21
A	KR 10-2017-0099797 A (경희대학교 산학협력단) 2017.09.01 청구항 1-2 참조.	1-21
X	SHAHZAD, AASIM 등, A Facile Room Temperature Synthesis of Large Silver Nanoplates with Low Cytotoxicity, ChemistrySelect, 2018, Vol. 3, Issue 6, pp.1801-1808, 12 February 2018 페이지 1801-1807; 및 도면 1-7 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-21

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 12월 12일 (12.12.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 12월 12일 (12.12.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이세경

전화번호 +82-42-481-8740



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1423563 B1	2014/08/01	없음	
US 2017-0169911 A1	2017/06/15	TW 201730374 A WO 2017-100086 A1	2017/09/01 2017/06/15
KR 10-2008-0001655 A	2008/01/03	KR 10-0880095 B1	2009/01/23
KR 10-2017-0092045 A	2017/08/10	없음	
KR 10-2017-0099797 A	2017/09/01	없음	