

다양한 유기용매와 물 경계면에서의 양친매성 금나노입자의 흡착 거동

임연수¹ · 이영민¹ · 구교찬² · 이희영^{1,†}

¹금오공과대학교 화학공학과

²단국대학교 경영공학과

(2023년 12월 13일 접수, 2024년 02월 14일 수정, 2024년 02월 19일 채택)

Adsorption Behaviors of Amphiphilic AuNPs at the Interface between Diverse organic Solvents and Water

Yeon-Su Lim¹ · Yeong-min Lee¹ · Kyo-Chan Koo² · Hee-Young Lee^{1,†}

¹Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 39177, Republic of Korea

²Department of Management Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Republic of Korea

(Received December 13, 2023, Revised February 14, 2024; Accepted February 19, 2024)

요약: 양친매성 금나노입자는 표면에 친수성 및 소수성 리간드가 동시에 결합된 입자로 에너지, 바이오, 광학, 전자 기술 분야 등 그 응용분야가 다양하다. 특히 이러한 양친매성 금나노입자는 친수성과 소수성 특성을 모두 지니고 있어 서로 섞이지 않는 두 유체의 경계면에서 계면을 활성화하고 정렬된 구조체를 형성할 수 있다. 여기서, 금나노입자의 표면 특성은 두 유체의 경계면에서 금나노입자의 거동에 중요한 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 양친매성 금나노입자의 표면 특성 및 유기용매의 종류에 따른 금나노입자의 유기용매-물 경계면에서의 흡착 거동을 확인하였다. 소수성 리간드의 탄화수소가 길수록, 유기용매의 탄화수소가 짧을수록 계면에 흡착되는 금나노입자의 양이 증가함을 확인하였다. 또한 Langmuir 흡착등온식을 토대로 양친매성 금나노입자가 단일층을 이루고 있음을 확인함과 동시에 유의미한 열역학적 값(K_L , C_{max})들을 얻었다.

Abstract: Amphiphilic gold nanoparticles, synthesized by the simultaneous binding of hydrophilic and hydrophobic ligands on their surfaces, find diverse applications in energy, bio, optical, electronic technologies, and various other fields. Particularly, these amphiphilic gold nanoparticles possess both hydrophilic and hydrophobic characteristics, enabling them to activate interface at the interface of immiscible fluids and form organized structures. The surface properties of gold nanoparticles play a crucial role in influencing the behaviors of amphiphilic gold nanoparticles at the interface of two fluids. Therefore, this study investigated the adsorption behaviors of gold nanoparticles at the organic solvent-water interface based on the surface characteristics of amphiphilic gold nanoparticles and the type of organic solvents. It was observed that the amount of adsorbed gold nanoparticles at the interface increased with the length of hydrocarbon chains in hydrophobic ligands and increased with shorter hydrocarbon chains in the organic solvent. Furthermore, using the Langmuir isotherm model, the study confirmed the formation of a monolayer by amphiphilic gold nanoparticles and obtained significant thermodynamic parameters simultaneously.

Keywords: Amphiphilic AuNPs, Langmuir adsorption, Electrostatic titrations, UV-vis spectroscopy, TEM

[†] Corresponding author: Hee-Young Lee (lhysshr@kumoh.ac.kr)

1. 서론

계면활성제, 고분자 등의 양친매성 분자는 수용액 및 유기용매 상에서 다양한 모양(구형, 실린더) 및 구조(단일층 혹은 이중층)로 자기조립 나노구조체를 형성한다[1-5]. 이러한 자기조립 나노구조체는 약물전달, 에멀전 등의 다양한 분야에 활용되고 있다. 이와 유사하게, 금속 중심부를 가지면서 그 표면에 다양한 리간드로 치환된 양친매성 나노입자는 기계적, 광학적, 전기적 특성들에 의해 많은 연구자들로부터 관심을 받고 있다. 이러한 양친매성 나노입자는 에너지 저장, 바이오센서, 약물전달, 전자 기술 등의 다양한 분야에서 그 응용가능성을 찾을 수 있다[6-11]. 이러한 이유로, 다양한 표면 특성을 지닌 나노입자를 합성하는 방법이 발전해 왔는데, 최근에 친수성과 소수성 리간드로 구성된 섞인 단일층으로 덮인 양친매성 금나노입자는 의학 적 이미징, 제어형 약물 전달, 바이오 센싱 등의 다양한 쓰임새 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[9,10,12-16]. 이러한 양친매성 금나노입자의 다양한 응용분야로의 활용은 금나노입자를 통한 정렬된 자기조립 나노구조체를 이용하는 경우가 대부분이다. 자기조립 나노구조체의 제조 및 형상은 금나노입자의 표면 특성에 많은 영향을 받는데, 예를 들어 표면에 친수성과 소수성 리간드의 비율을 통해서 나노구조체 형상 등을 조절할 수 있다[15]. 또한, 이러한 양친매성 금나노입자는 표면을 둘러싸고 있는 리간드들의 비율에 따라서 섞이지 않는 두 유체 경계면에서 다양한 흡착 거동을 보이는데, 이러한 흡착 거동의 연구를 통해 양친매성 금입자로 구성된 나노구조체 형상 등의 예측이 가능하다.

양친매성 금나노입자는 그 표면에 친수성과 소수성의 성질을 동시에 지니고 있기 때문에 유체의 경계면에서 계면활성제와 같은 양친매성 분자와 같이 계면을 활성화시키는 역할을 할 수 있고 정렬된 구조체 형성을 이끌게 된다. 경계면에서의 정렬은 금입자 표면의 친수성 및 소수성 리간드들의 지역적 환경의 변화에 대응하기 위한 재정렬을 통해 이루어지고, 이는 열역학적으로 안정화(두 개의 섞이지 않는 유체의 계면 에너지 감소)되는 과정을 통해 일어난다[1]. 이러한 경계면에서의 양친매성 나노입자의 조립은 약물의 보관 및 전달, 고체상 추출, 강화된 오일 회수를 위해 작용하는 물질로서 활용이 가능하다. 두 개의 섞이지 않는 유체 사이의 경계면에서의 양친매성 나노입자의 조립은 나노입자 표면의 성질에 따라서 그 정도의 차이가 발생하며, 이를 조절하는 것은 그 조립과정에서 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서는, 다양한 유기용매와 물 사이의 경계면에서 양친매성 금나노입자의 흡착에 관해 실험을 진행하였다. 경계면에서의 양친매성 금나노입자의 최대 흡착량 및 평형 상수를 유기용매의 종류 및 소수성 리간드의 탄화수소 길이를 변화시키면서 관찰하였다. 우선 금나노입자를

덮고 있는 친수성과 소수성 리간드의 몰 비율은 정전기적 적정 방법을 활용하여 계산하였다. 정전기적 적정은 핵자기 공명 기술을 사용하는 것 대비, 간단하면서도 적은 양의 시료가 요구되며, 친수성과 소수성 리간드의 비율에 대한 결과값도 신뢰성이 높기 때문에 이용되었다[17,18]. 여기서 합성된 양친매성 금나노입자는 pH가 11 이상인 수용액에 용해되었으며, 개별적으로 잘 분산되었다. 소수성 리간드의 경우 탄소 수가 12 및 18인 두 종류의 시약을 사용했으며, 유기용매로서는 헥세인, 옥테인, 데케인, 도데케인을 이용하였다. 자외선-가시광선 분광광도계를 활용하여, 두 섞이지 않는 용매상의 경계면에서 금나노입자의 흡착량을 얻을 수 있었으며, Langmuir 흡착등온식을 활용한 데이터 피팅을 통해 각각의 경계면에서의 금입자의 최대흡착량 및 평형 상수를 계산할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

Gold chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.9\%$), dodecylamine (DDA, 98%), tetrabutylammonium borohydride (TBAB, 98%), dichloromethane (DCM, $\geq 99.9\%$), toluene (Liquid chromatography), 11-mercaptoundecanoic acid (MUA, 95%), 1-dodecanethiol (DDT, $\geq 98\%$), 1-octadecanethiol (ODT, $\geq 95.0\%$ (GC)), tetramethylammonium hydroxide (TMAOH, 25 wt% in water), hexadecyltrimethylammonium-p-toluenesulfonate (CTAT) hexane (Anhydrous, 95%), octane (reagent grade $\geq 98\%$), decane (anhydrous $\geq 99\%$), dodecane (anhydrous $\geq 99\%$)를 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB, $>98\%$)를 TCI에서 구입하였다. Hydrazine monohydrate ($>98\%$)를 KANTO에서 구입하였다. 물은 탈이온수(deionized water)를 이용하였다.

2.2. 실험 방법

약 5 nm 크기를 갖는 금나노입자는 기존에 알려진 방법으로 합성하였으나, AuCl_3 대신 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 합성하였다[19,20]. 먼저, 표면이 DDA 리간드로 덮인 소수성 금나노입자를 합성하였다. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 42 μmol 와 DDA 0.8mmol을 약 90mM DDAB 용액에 용해시킨다. 그리고 약 80mM DDAB용액에 TBAB 0.13mmol을 용해시켜 앞서 만든 용액과 혼합한다. 그리고 이 혼합 용액에 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.38mmol과 DDA 7.5mmol을 용해시킨 약 40mM DDAB용액을 빠르게 첨가한다. 이후 DDAB를 톨루엔에 용해시킨 용액에 0.13M hydrazine용액과 DDAB를 첨가하였다. 이렇게 합성된 금나노입자 표면에 리간드 치환법을 이용하여 친수성 리간드 MUA와 소수성 리간드 DDT 또는 ODT가 입자 표면에 동시에 결합되도록 하였다.

20mM DDT and ODT 톨루엔 용액과 MUA DCM 용액을 20mM 금나노입자 용액에 첨가한다. 그리고 약 30°C에서 금나노입자가 침전할 때까지 스테어링하고 이후 금나노입자가 완전히 가라앉을 수 있도록 12 h 이상 대기한다. 이후 DCM, 톨루엔, 아세톤을 이용한 잔여 리간드의 세척 과정을 거친 후 양친매성 금나노입자를 pH가 11 이상으로 조정된 수용액 상에 분산시켜 양친매성 금나노입자 수용액을 얻었다.

유기용매와 물 사이의 계면에서의 양친매성 금나노입자의 흡착 거동을 확인하기 위해 헥세인, 옥테인, 데케인 또는 도데케인 0.1mL와 양친매성 금나노입자 수용액 0.4mL를 15min간 볼텍스 믹서를 이용해 혼합하였다.

2.3. 측정기기

투과전자현미경 이미지는 JEOL JEM 2100모델로 얻었다. 투과전자현미경 측정을 위한 샘플은 각 샘플을 카본 코팅된 구리 그리드에 dipping 하여 loading 후 동결 건조기 (FDU-1200, Tokyo Rikakikai Co., Ltd)에서 건조하여 준비했다. UV-가시광선 스펙트럼은 석영 큐벳(경로 길이 1mm)을 사용하여 350~750nm의 파장 범위에 걸쳐 Cary60 UV-vis 분광계에 기록되었으며, 데이터 분석을 위해 Cary WinUV 소프트웨어를 이용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양친매성 분자의 합성

약 5nm 크기의 양친매성 금나노입자는 이전에 알려진 리간드 치환법에 의해서 합성되었다. 우선, DDA 작용기를 갖는 금나노입자가 톨루엔 상에 분산되고, 리간드 치환을 통하여 소수성(DDT 혹은 ODT)과 친수성(MUA) 리간드로 금나노입자의 표면은 다시 덮이게 된다. 소수성과 친수성으로 표면이 바뀐 금나노입자는 TMAOH로 pH가 11 이상으로 조정된 수용액상에 다시 분산된다. 전자현미경을 통하여 이렇게 합성된 양친매성 금나노입자는 뭉침 현상이 개별적으로 잘 분산되어 있음을 확인하였다(Fig. 1). 또한 표면의 소수성과 친수성 리간드의 비율을 정전기적 적정법을 통하여 계산하였다. 이를 위해서, MUA와 반대인 양전하를 띠는 CTAT을 활용하였다.

우선, MUA리간드를 작용기로만 갖는 금나노입자에, 1mM CTAT 용액의 첨가량을 증가하면서 UV-가시광선 분광광도계를 활용하여 흡광도를 측정하였다. 합성된 금나노입자는 약 520nm에서 최대 흡광도를 보여주었으며, 1mM CTAT 용액의 첨가량을 증가시키에 따라서, 친수성 리간드만 존재하는 금나노입자의 경우 170μL까지는 흡광도의 변화가 0.001~0.003 정도의 감소를 보였지만, 약 175μL에서 흡광도의 변화가 0.015~0.017 정도 감소하는 것을 확인하였다. 흡광도의 급작스러운 감소는 금나노입자의 침전에

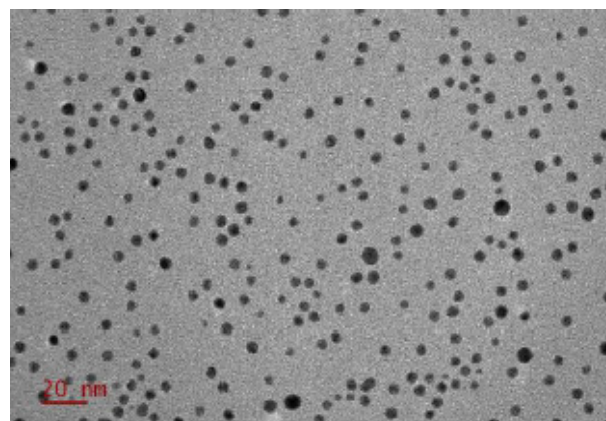


Figure 1. Transmission Electron Microscope (TEM) image of AuMUA/ODT nanoparticles (NPs) in an aqueous solution with pH ≥ 11.

기인한다. 같은 과정을 통하여 소수성과 친수성을 동시에 지닌 양친매성 금나노입자에 대한 정전기적 적정 실험을 실시하였다. 1mM CTAT 용액 약 125μL가 첨가됐을 때 520nm에서 흡광도가 급격히 감소하는 것을 확인하였다. f 를 친수성 리간드로 덮인 금나노입자 표면의 분율로 표현한다면, 위에서 언급된 친수성 금나노입자와 양친매성 금나노입자 사이에 침전을 일으키는 CTAT의 농도를 비교하여 양친매성 금나노입자의 소수성/친수성 리간드의 표면 비율 ($\chi=(1-f)/f$)을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 χ 값은 0.41이며, 다른 탄화수소 길이를 갖는 소수성 리간드인 DDT, ODT에 의한 유기용매상에서 금나노입자의 흡착거동의 차이를 비교하기 위하여 소수성/친수성 리간드 표면 비율을 0.41로 일치시켰다.

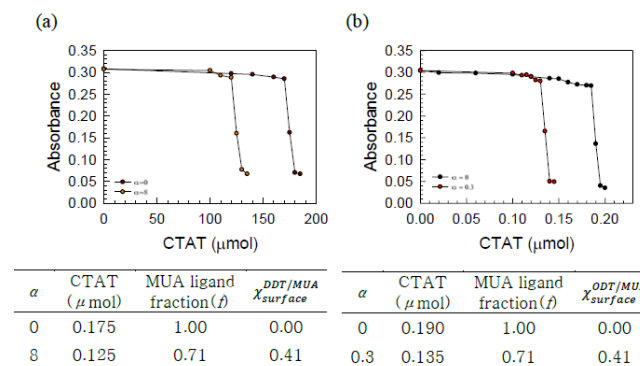


Figure 2. Electrostatic titration methods were used to calculate the actual ratios hydrophilic ligand (MUA) to hydrophobic ligand (a) DDT or (b) ODT on the amphiphilic gold nanoparticles (AuNPs) surface. The MUA ligand fraction(f) on the AuNP surface and the $\chi=(1-f)/f$ were estimated from electrostatic titration as summarized in (a)-(b).

3.2. 물과 유기용매 계면에서의 양친매성 금입자의 흡착 거동

위에 합성된 양친매성 금나노입자가 물과 다양한 유기용매 계면에서 어떠한 흡착 거동을 보이는지 연구하였다. Fig. 3에서 C_{ad} , $C_{overall}$ 은 각각 계면에 흡착된 금나노입자 농도, 실험에 사용한 금나노입자의 농도를 의미한다. 사용된 물의 부피는 0.4 mL, 유기용매의 부피는 0.1 mL였으며, 유기용매로는 헥세인, 옥테인, 데케인, 도데케인이 사용되었다. 여기서 자외선-가시광선 분광법을 통해 얻어진 원자 기반의 금나노입자 농도는 금나노입자 기반의 농도로 치환되었다. 모든 양친매성 금나노입자에 대해서, 금나노입자가 더해짐에 따라서 흡착된 금나노입자의 농도는 증가하다가 일정 농도 이상에서는 일정하게 유지된다. 이는 더해진 금나노입자가 물과 유기용매의 계면으로 이동하고 더해진 금나노입자의 농도가 매우 높아질 때 계면에 금나노입자가 포화됨을 의미한다. AuMUA/DDT의 경우, 같은 농도에서 흡착된 금나노입자의 양 및 흡착된 금나노입자의 일정 구간에서의 정도는 헥세인>옥테인>데케인>도데케인의 순이다. 예를 들어 0.25 μM AuMUA/DDT 농도에서, 물과 헥세인의 계면에서는 약 0.09 μM AuMUA/DDT이 흡착되는 반면에 물과 도데케인의 계면에서는 약 0.03 μM AuMUA/DDT이 흡착된다. AuMUA/ODT의 경우에도, 같은 농도에서 흡착된 금나노입자의 양 및 흡착된 금나노입자의 일정 구간에서의 정도는 헥세인>옥테인>데케인>도데케인의 순이다. 다만, AuMUA/ODT가 같은 농도에서 계면에 흡착된 양이 AuMUA/DDT에 비해서 더 많다는 것을 확인할 수 있다. 이는 ODT리간드의 경우 DDT리간드보다 탄화수소가 더 많이 있기 때문에 소수성의 성질이 강하여 계면에 더 많은 양이 흡착되는 것으로 판단된다.

3.3. 물과 유기용매 계면에서의 양친매성 금입자에 대한 Langmuir 흡착등온식

유기용매들과 물의 계면 사이에 양친매성 금나노입자의 흡착 행동을 좀 더 자세히 알아보기 위해 Langmuir 흡착등온식을 Fig. 3에서 보여준 실험 결과값들에 적용하였

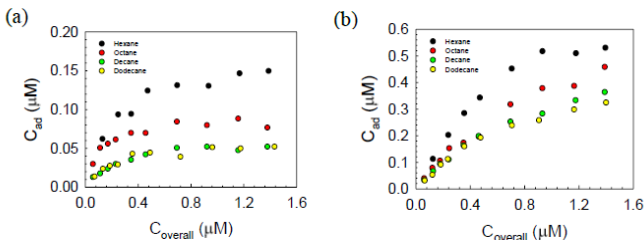


Figure 3. The plots of $C_{ad}(\mu\text{M})$ vs $C_{overall}(\mu\text{M})$ at $\chi=0.41$ for the adsorption behaviors of (a) AuMUA/DDT and (b) AuMUA/ODT generated at the interface of water and organic solvents such as hexane, octane, decane, and dodecane.

다. Langmuir 흡착등온식은 평형에서 균일 표면 위에 단일층 흡착을 가정하고 있다. 따라서, 이번 연구에서 양친매성 금나노입자는 계면에서 두 섞이지 않는 상 사이에서 똑같이 분할되어 있으며 단일층을 형성하고 있음이 확인된다. 금나노입자 농도의 관점에서 Langmuir 흡착등온식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{C_{ad}}{C_{max}} = \frac{K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{ad}} = \frac{1}{K_L C_{max} C_s} + \frac{1}{C_{max}} \quad (2)$$

여기서, K_L , C_s , C_{ad} , C_{max} 은 각각 Langmuir 흡착 상수(평형 상수), 물 상의 흡착되지 않은 금나노입자 농도, 계면에 흡착된 금나노입자 농도, 금나노입자의 최대 흡착 농도를 의미한다. Fig. 4는 물과 각각 유기용매의 혼합물에서 양친매성 금입자에 대해서 얻어진 실험적 데이터(원으로 표시된 데이터, Fig. 3)를 식 2를 이용하여 모델링한 선들을 보여준다. 모든 실험적 결과값들은 Langmuir 흡착등온식에 의한 피팅 선들과 잘 일치하고 있으며, 여기서 결정 계수 (R^2) 값들은 0.96 이상이다. 데이터 피팅을 통해서 얻어진 K_L , C_{max} 와 같은 파라미터 값들은 Table 1에 요약되어 있다. AuMUA/DDT, AuMUA/ODT 모두의 경우에 있어서, K_L 와 C_{max} 값은 헥세인>옥테인>데케인>도데케인 순이다. 이는 ODT/DDT-유기용매 사이의 결합력뿐만 아니라 MUA-물 결합력을 동시에 고려했을 때 나타난 결과로 판단된다. 특히, C_{max} 의 경우, AuMUA/ODT에서의 피팅 값이 AuMUA/DDT에서의 피팅 값보다 각각의 유기용매에서 더 큰 값을 갖는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 ODT리간드의 소수성 성질이 더 크기 때문에(긴 소수성 리간드들 사이에 더 강한 소수성 결합력이 작용함) 물과 유기 용매의 계면에 AuMUA/ODT입자들이 더 좁은 간격으로 들어차게 되고, 이로 인해 더 많은 양의 양친매성 금나노입자가 흡착할 수 있기 때문이다.

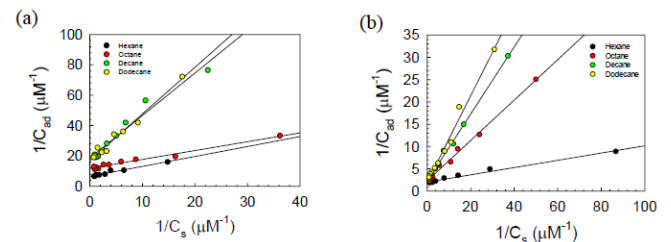


Figure 4. The plots of $1/C_{ad}(\mu\text{M}^{-1})$ vs $1/C_s(\mu\text{M}^{-1})$ at $\chi=0.41$ for the adsorption behaviors of (a) AuMUA/DDT, (b) AuMUA/ODT generated at the interface of water and organic solvents such as hexane, octane, decane, and dodecane by using the linearized Langmuir adsorption model.

Table 1. The tables show the parameters of Langmuir isotherm model for the adsorption behaviors of (a) AuMUA/DDT and (b) AuMUA/ODT at the water-organic solvents interface

	Organic solvent	$C_{max}(\mu M)$	$K_L (10^6 M^{-1})$	R^2
(a)	Hexane	0.15	25.80	0.96
	Octane	0.13	23.50	0.98
	Decane	0.10	4.25	0.96
	Dodecane	0.08	2.14	0.98
	Organic solvent	$C_{max}(\mu M)$	$K_L (10^6 M^{-1})$	R^2
(b)	Hexane	0.50	24.27	0.98
	Octane	0.45	5.55	0.99
	Decane	0.42	3.33	0.99
	Dodecane	0.40	2.31	0.99

4. 결론

본 연구에서는 소수성과 친수성 리간드 작용기를 동시에 지닌 양친매성 금나노입자를 합성하고 다양한 유기용매들과 물 사이의 경계면에서의 흡착 거동을 확인하였다. 소수성 리간드의 길이가 길수록 경계면에 흡착되는 금입자의 양이 많았으며, 유기용매의 종류에 따라서 흡착되는 양(헥세인>옥테인>데케인>도데케인)의 변화도 관찰할 수 있었다. 이러한 실험적 결과를 토대로 Langmuir 흡착등온식을 적용하여, 실험값과 등온식 피팅 값이 거의 일치함을 통하여 양친매성 금입자가 유기용매와 물 경계면 사이에서 양친매성 금나노입자는 두 상 사이에서 똑같이 분할되어 있으며 단일층을 형성하고 있음을 확인하였다. 또한 피팅 값을 활용하여 K_L 와 C_{max} 와 같은 열역학적 유의미한 결과값들을 도출할 수 있었다. 위의 결과는 향후, 금나노입자를 활용한 피커링 에멀션 제조에 있어서 로드맵으로 활용될 수 있으며, 양친매성 금나노입자의 정렬된 나노구조체 합성의 템플레이트로도 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음.

References

1. D.M. Andala, S.H.R. Shin, H.Y. Lee, and K.J.M.

Bishop, *ACS Nano*, **6**, 1044 (2012).
 2. Z. Yang, J. Wei, Y.I. Sobolev, and B.A. Grzybowski, *Nature*, **553**, 313 (2018).
 3. S. Kubowicz, J. Daillant, M. Dubois, M. Delsanti, J. M. Verbavatz, and H. Möhwald, *Langmuir*, **26**, 1642 (2010).
 4. N. Bizmark, and M.A. Ioannidis, *Soft Matter*, **14**, 6404 (2018).
 5. Q. Chen, S.C. Bae, and S. Granick, *Nature*, **469**, 381 (2011).
 6. L. Cademartiri, K.J.M. Bishop, P.W. Snyder, and G. A. Ozin, *Philos. Trans. R. Soc. A*, **370**, 2824 (2012).
 7. M. Monahan, M. Homer, S. Zhang, R. Zheng, C.L. Chen, J.D. Yoreo, and B.M. Cossairt, *ACS Nano*, **16**, 8095 (2022).
 8. H.Y. Lee, S.H.R. Shin, A.M. Drews, A.M. Chirsan, S.A. Lewis, and K.J.M. Bishop, *ACS Nano*, **8**, 9979 (2014).
 9. E. Glogowski, J. He, T.P. Russell, and T. Emrick, *Chem. Commun.*, **32**, 4050 (2005).
 10. Y.G. Jung, C.R. Lee, H.J. Lee, J.W. Chang, and H.Y. Lee, *Soft Matter*, **15**, 3949 (2019).
 11. Y. Chai, A. Lukito, Y. Jiang, P.D. Ashby, and T.P. Russell, *Nano Lett.*, **17**, 6453 (2017).
 12. J. He, X. Huang, Y.C. Li, Y. Liu, T. Babu, M.A. Aronova, S. Wang, Z. Lu, X. Chen, and Z. Nie, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7974 (2013).
 13. H.J. Jang, and H.Y. Lee, *Colloids Surf. A*, **538**, 574 (2018).
 14. S.H.R. Shin, H.Y. Lee, and K.J.M. Bishop, *Angew. Chem.*, **127**, 10966 (2015).
 15. H.J. Kim, C.R. Lee, D.G. Park, J.W. Chang, and H. Y. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 16423 (2020).
 16. H.J. Jang, S.H.R. Shin, and H.Y. Lee, *J. Nanopart. Res.*, **20**, 244 (2018).
 17. H.Y. Lee, S.H.R. Shin, L.L. Abezgauz, S.A. Lewis, A.M. Chirsan, D.D. Danino, and J.M. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5950 (2013).
 18. A.M. Kalsin, B. Kowalczyk, P. Wesson, M. Paszewski, and B.A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6664 (2007).
 19. A.M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S.K. Smoukov, K.J.M. Bishop, and B.A. Grzybowski, *Science*, **312**, 420 (2006).
 20. N.R. Jana, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14280 (2003).