

# 광열전환 및 촉매 특성을 가진 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유의 합성 및 특성 분석

권기도 · 허윤미 · 민경익<sup>†</sup>

경북대학교 의생명융합공학과  
41566 대구광역시 북구 대학로 80  
(2024년 9월 6일 접수, 2024년 10월 2일 수정본 접수, 2024년 10월 11일 채택)

## Synthesis and Characterization of Gold-Peptide Hybrid Nanofibers with Photothermal Conversion and Catalytic Properties

Kido Kwon, Yun-Mi Hur and Kyoung-Ik Min<sup>†</sup>

Department of Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University,  
80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Korea

(Received 6 September 2024; Received in revised form 2 October 2024; Accepted 11 October 2024)

### 요 약

본 연구에서는 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유를 합성하고, 광열전환 및 촉매 특성을 조사하였다. 금 이온의 결합과 환원을 시킬 수 있는 펩타이드 서열을 설계하고, 이를 수용액에서 나노섬유로 자기조립하였다. 자기조립 메커니즘을 분석하기 위해, 비공유결합 억제제 처리실험을 진행하여  $\beta$ -시트 구조의 형성을 확인하였다. 펩타이드 나노섬유는 생광물화 과정을 거쳐 표면에 금 나노입자를 합성하였고, 자외선-가시광선 분광광도계, 투과 전자 현미경, X선 회절 분석법을 사용하여 분석하였다. 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유는  $36.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 유기염료 분해 반응 속도 상수를 가지고, 11.2%의 광열전환 효율을 가지는 것을 확인하였다.

**Abstract** – In this study, gold-peptide hybrid nanofibers were synthesized and their photothermal conversion and catalytic properties were investigated. A peptide sequence capable of binding and reducing gold ions was designed, and it was self-assembled into nanofibers in an aqueous solution. To analyze the self-assembly mechanism, experiments with non-covalent bond inhibitors were conducted, confirming the formation of  $\beta$ -sheet structures. The peptide nanofibers underwent a biomineralization process to synthesize gold nanoparticles on their surface, which were analyzed using UV-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. The gold-peptide hybrid nanofibers exhibited a reaction rate constant of  $36.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for organic dye degradation and a photothermal conversion efficiency of 11.2%.

Key words: Peptide assembly, Photothermal conversion, Biomineralization, Gold nanoparticle, Tyrosine

### 1. 서 론

금속 나노입자는 센서, 항균 작용, 바이오 이미징, 촉매 등 다양한 분야에서 광범위한 응용 가능성을 지니고 있으나[1-3], 높은 표면 에너지로 인해 응집되는 경향이 있다[4]. 이로 인해 일반적으로 추가적인 환원제 및 안정화제가 합성에 널리 사용된다. 금속 나노입자의 응용은 그 크기, 형태, 구성 및 배열에 따라 달라지므로[5-7], 크기와 배열, 형태를 조절하면서도 응집을 방지하고 생체 적합성과 지속 가능성을 동시에 갖춘 합성법의 개발은 여전히 해결해야

할 중요한 과제로 남아 있다[8]. 이를 해결하기 위한 전략으로 박테리아 및 조류와 같은 미생물과 식물 추출물을 사용하여 금속 나노입자를 합성하는 친환경적 방법이 제안되고 있으나[9-11], 미생물 배양에는 온화한 조건과 전문 지식이 필요하며, 금속 나노입자의 응집 방지와 형태 및 크기 제어에 한계가 존재한다. 반면, 템플릿 기반 합성은 템플릿의 고유 특성을 활용하여 분자 가교, 정전기적 상호작용, 산화 환원 반응을 통해 표적 이온을 템플릿의 표면에 결합하여 손쉽게 무기 물질을 증착할 수 있다[8,12-15]. 이러한 접근법을 활용하면 금속 나노입자를 손쉽게 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 나노입자 구조의 형태 및 크기 제어가 가능하여 간단하고 효율적인 방법으로 주목받고 있다[16,17].

펩타이드는 독특한 자기 조립 특성으로 인하여 나노구조체의 손쉬운 합성이 가능하며 구조체의 기능성을 향상시키는 데 기여할 수 있어 나노소재, 바이오센싱, 및 생물 촉매 등 다양한 분야에서 유리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimin@knu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 특성을 지닌다[15,18,19]. 특히, 아미노산의 높은 금속 환원력으로 독성 환원제와 추가적인 공정 없이 균일하게 금속 이온의 생광물화를 유도할 수 있다. 뿐만 아니라, 하이브리드 과정에서 금속 나노입자의 물리화학적 특성, 형태 및 크기를 조절할 수 있는 잠재력을 지니므로 복합 재료에서 금속 나노입자를 합성하기 위한 유망한 템플릿으로 주목받고 있다. 예를 들면, 세포 소기관 표적, 면역 단백질 반응성 등의 기능성 펩타이드 서열과 금 나노막대의 하이브리드 나노플랫폼은 다기능 약성 종양 치료 효과로 적용 범위를 넓힐 수 있는 잠재력이 제시된 바 있으며[20], 펩타이드 시퀀스를 조절하여 은 나노입자의 프랙탈 구조 성장을 통해 인플루엔자 바이러스 검출을 위한 비색형 바이오센서에 활용한 사례가 보고되었다[21]. 또한, 아르기닌이 풍부한 펩타이드를 기반으로 백금 클러스터 나노입자를 친환경적으로 조립하여 uricase/catalase 또는 superoxide dismutase/catalase 등의 효소 캐스케이드 반응을 모방한 촉매를 개발하는 등[22], 펩타이드 금속 하이브리드 나노구조체 개발의 중요성이 확장되고 있다.

본 연구에서는 자기조립 모티프로써 금 이온의 결합 및 환원이 동시에 가능한 타이로신 잔기를 말단에 배치하고, 소수성 기능을 가진 알라닌 잔기를 가운데에 배치하여 나노섬유로 자기조립되는 특성을 가진 펩타이드 서열을 디자인하였다. 이를 통해 균일한 나노섬유 펩타이드 자기조립체 템플릿을 손쉽게 합성하고, 추가적인 화학적 환원제를 사용하지 않는 간단한 생광물화 과정을 통하여 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유 구조체를 합성하였고, 이들의 유기 염료 분해 및 광열 전환에서의 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 사용 재료

YYAYY (YA) 서열 펩타이드(순도 98%)는 GL Biochem(China)사에서, 메틸렌 블루(methylene blue trihydrate)는 Samchun chemical사에서, 염화금산(chloroauric acid, HAuCl<sub>4</sub>), 티오프라빈 T (thioflavin T, ThT), 콩고 레드(congo red, CR), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 요소(urea), 염화 나트륨(sodium chloride, NaCl), 다이메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 소듐보로하이드라이드(sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub>)는 Sigma-Aldrich사에서, 투과전자현미경 분석에 사용된 그리드(FC-200 mesh Cu)는 Ted Pella사에서 각각 구입하여 사용하였다.

### 2-2. YA 펩타이드 나노섬유의 합성

YA 펩타이드 나노섬유(YA NF)의 합성을 위하여, 2 mg/mL의 YA 펩타이드 수용액을 준비하였다. 펩타이드 수용액은 실온에서 24시간 동안 교반시켜, 자기조립을 유도하여 펩타이드 나노섬유 용액을 제조하였다.

### 2-3. YA 펩타이드 나노섬유의 특성 분석

YA 펩타이드 나노섬유의 형태학적 특성 분석은 Bio-TEM (HT 7700, Hitachi)을 사용하여 수행되었다. YA 펩타이드 나노섬유의 β-시트 2차 구조의 형성은 ThT 및 CR 염색을 통하여 확인하였다. ThT 결합 염료 분석을 위하여, YA 펩타이드 나노섬유 용액(2 mg/mL) 100 μL, ThT 수용액(2 mM) 20 μL 및 증류수 80 μL를 혼합하여 실온에서 1시간 동안 반응시킨 후 460-600 nm 범위(대역폭 = 1 nm, 440 nm

excitation)의 형광 방출을 멀티모드 마이크로플레이트 리더기(Synergy H1, Agilent)로 분석하였다. CR 결합 염료 분석을 위하여, YA 펩타이드 나노섬유 용액(2 mg/mL) 20 μL, CR 용액 20 μL 및 증류수 160 μL를 혼합하여, 실온에서 1시간 동안 반응시킨 후 UV-vis 흡광 피크의 변화를 마이크로플레이트 리더기로 관찰하였다.

펩타이드 자기조립체 형성 과정에 관여하는 비공유 결합 상호작용을 규명하기 위하여, YA 펩타이드 나노섬유 0.2 mg을 100 mM urea, 100 mM NaCl, 100 mM Tween 20, 10% THF 용액에 분산시키고 실온에서 30분 동안 반응시키고, 용액의 400 nm 파장에서의 흡광도 변화를 UV-Vis 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, Nanodrop 2000c, Thermo Fisher Scientific)로 기록하였다.

### 2-3. YA@Au 하이브리드 펩타이드 나노섬유의 합성

금-펩타이드 하이브리드 나노섬유 합성을 위하여, 2 mg/mL 농도의 펩타이드 나노섬유 500 μL, 2 mM 농도의 염화금산 수용액 500 μL, 증류수 1000 μL를 혼합한 후 10분간 암실에서 안정화 과정을 거친 후, 310 nm 파장의 UV 광(Vilber, T-6M, 6 W, 6개)에 한 시간 동안 노출하였다. 반응 후 합성이 완료된 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유(YA@Au<sub>red1</sub>)는 15,600 rpm에서 5분간 원심분리 후 증류수에 분산하는 과정을 3 번 반복하여 미반응물을 제거하였다. 펩타이드 나노섬유의 두 번째 생광물화를 위하여, 위 과정에서 얻어진 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유를 1 mL의 증류수에 다시 분산한 후, 2 mM 농도의 염화금산 수용액 500 μL, 증류수 500 μL를 혼합한 후 동일한 UV 광 조사와 원심분리 과정을 거쳐 두 번 환원된 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유(YA@Au<sub>red2</sub>)를 합성하였다.

### 2-4. 메틸렌 블루 분해 촉매 특성 분석

메틸렌 블루의 환원 반응은 촉매 성능을 조사하는 데 사용되었다. 증류수 750 μL, 0.25 mM 농도의 메틸렌 블루 100 μL, 0.5 mg/mL 농도의 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유 50 μL, 200 mM 농도의 NaBH<sub>4</sub> 300 μL를 큐벳에 혼합하였으며, 교반 막대로 균일하게 혼합되는 조건에서 시간에 따른 664 nm의 흡광도 변화량을 측정하였다. 메틸렌 블루 농도에 따른 촉매 반응의 속도 상수( $k_{app}$ )는 다음의 식으로 유도하였다.

메틸렌 블루의 반응 전 농도는  $C_{MB}^0$  이며, 시간  $t$ 에서의 메틸렌 블루의 농도는  $C_{MB}^t$  이다. 또한 시간  $t$ 에서의 반응 전후 메틸렌 블루 농도비는  $C_{MB}^0/C_{MB}^t$  이며 이는 초기 및 시간  $t$ 에서의 흡광도 비  $Abs_{664\text{ nm}}(t)/Abs_{664\text{ nm}}(0)$ 로 간접적인 측정이 가능하다. 따라서 반응 속도 상수  $k_{app}$ 의 값은 다음과 같이 계산되었다[23].

$$-d(C_{MB})/dt = k_{app}C_{MB} \quad (1)$$

$$-\ln C_{MB}^t/C_{MB}^0 = k_{app}C_{MB} \quad (2)$$

$$-\ln(A_{664\text{ nm}}(t)/A_{664\text{ nm}}(0))/t = k_{app} \quad (3)$$

### 2-5. 광열전환 특성 분석

금-펩타이드 하이브리드 나노섬유의 광열전환 특성을 분석하기 위하여, 0.5 mg/mL의 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유 500 μL를 1.5 mL 큐벳에 분주한 후, 808 nm 근적외선 레이저(2 W/cm<sup>2</sup>, MDL-III-808, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd.)를 상온에서 10분간 조사하였다. 광열전환 효과에 따른 온도 변화는 적외선 열화상 카메라(FLIR C5, Teledyne FLIR)를 이

용하여 1 분마다 측정하였다. 광열전환에 따른 열 안정성을 측정하기 위하여 10분의 레이저 조사와 10분의 냉각 과정을 3회 반복 후 UV-vis와 TEM 분석을 진행하였다. 광열전환 반응의 지속성을 확인하기 위하여, 0.7 mg/mL의 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유 500  $\mu$ L를 1.5 mL 큐벳에 분주한 후, 24시간 동안의 레이저 조사 후 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유를 회수하였고, 원심분리 후 1 mL 증류수에 분산하는 과정을 3회 반복하였다. 이후 10분 간격의 조사 및 냉각 과정을 다시 3회 반복하여 광열전환 반응의 지속성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. YA 나노섬유의 합성 및 특성분석

자기조립 특성과 산화 환원 특성을 동시에 충족하는 펩타이드 나노섬유를 구현하기 위해 높은 금속 환원력을 가진 타이로신 쌍을 양 말단에 배치하고, 빌딩 블록 간 소수성 상호작용을 촉진하기 위해 지방족 아미노산인 알라닌을 가운데에 배치하여 Tyr-Tyr-Ala-Tyr-Tyr (YYAYY, YA) 펩타이드 시퀀스를 디자인하였다. 시퀀스 YA의

자발적인 자기조립을 충분히 유도하기 위해 펩타이드 단량체를 증류수에 2 mg/mL 농도로 분산시킨 후 24시간 동안 반응시킨 결과, 용액에서 뚜렷한 탁도 변화가 관찰되었다(Fig. 2a). 합성된 자기조립체의 형태학적 특성을 분석하기 위하여 TEM 이미지를 분석한 결과, YA 펩타이드 단량체가 평균 직경  $91.6 \pm 26.2$  nm의 나노섬유 형태로 자기조립 되었음을 확인하였다(Fig. 2b,c). 자기조립 과정에 관여하는 펩타이드 간의 비공유 상호작용을 규명하기 위하여, YA 나노섬유에 수소결합 억제제(urea), 정전기 상호작용 억제제(NaCl),  $\pi$ - $\pi$  상호작용 억제제(THF) 및 소수성 상호작용 억제제(DMSO)를 각각 처리한 후 흡광도 변화를 Fig. 2d에 나타내었다. 그 결과, THF와 DMSO를 처리한 샘플의 흡광도에서 유의미한 감소를 확인하였고, 이는 YA 나노섬유에서  $\pi$ - $\pi$  상호작용과 소수성 상호작용이 구조 형성 및 안정화에 중요하게 작용하였음을 의미한다. 추가로, YA 펩타이드 나노섬유의  $\beta$ -시트 구조 형성을 확인하기 위하여, CR, ThT를 사용하여 분석하였다. CR 염색의 경우, Fig. 2e에서 YA 펩타이드 나노섬유와의 결합을 통하여 CR 흡수 피크( $\sim 500$  nm)의 적색 편이 (red shift)가 일어났음을 확인하였다. 또한, YA 펩타이드 나노섬유를 ThT와 반응한 결과, Fig. 2에서  $\sim 495$  nm 파장에서 YA 펩타이드 나

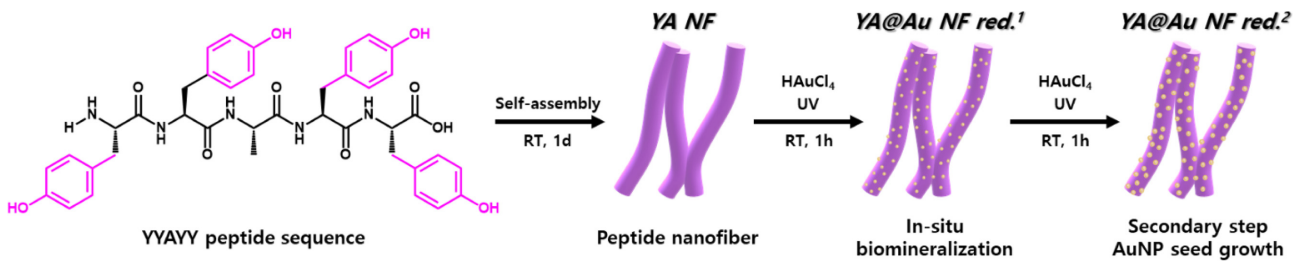


Fig. 1. Schematic illustration for synthesis of YA@Au nanofiber.

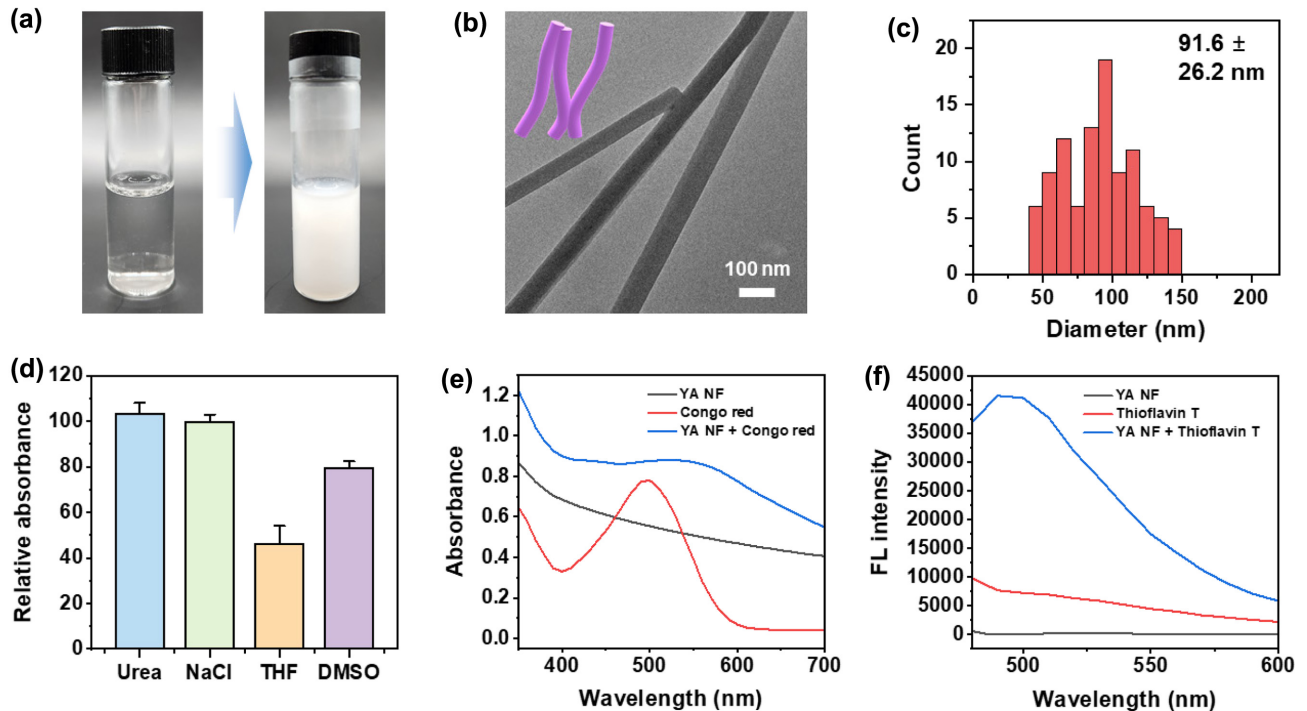


Fig. 2. Synthesis and characterization of YA nanofibers. (a) Turbidity change of nanofibers before (left) and after 24 hours of incubation (right), (b) TEM image of YA nanofibers, (c) Diameter distribution of YA nanofibers, (d) The change in turbidity at 400 nm absorbance in response to treatment with various non-covalent inhibitors. e) UV-vis spectra after treatment with Congo red, (f) Fluorescence spectra after treatment with thioflavin T.

노섬유와 ThT 단독 시료에서는 흡광도 피크의 변화 혹은 형광 증폭이 관찰되지 않는 반면에, ThT로 처리된 YA 펩타이드 나노섬유에서만 형광 신호의 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 YA 펩타이드가 자기조립 과정에서  $\beta$ -시트가 풍부한 구조적 배열을 형성함을 시사한다.

### 3-2. YA@Au 하이브리드 나노섬유의 합성 및 특성분석

YA 나노섬유의 타이로신 잔기는 높은 금속 환원력을 지니므로, 추가적인 독성 환원제 없이 염화금산의 생광물화가 가능하다. UV 광조사 아래에서 티로실 작용기는 라디칼을 생성하여 이온 상태의  $Au^{3+}$ 를 환원시키고 그 결과 나노섬유의 표면에서  $Au^0$ 의 메탈 나노입자가 형성된다. 이를 통하여 합성된 금-펩타이드(YA@Au) 하이브리드 나노섬유는 촉매제, 광열 전환 물질로 활용이 가능하다.

금 나노입자의 특성 분석을 위하여 YA@Au 하이브리드 나노섬유의 UV-vis spectroscopy(UV-vis), X-ray diffraction(XRD), Transmission electron microscope(TEM)을 분석하였다. 금 나노입자가 특이적으로 가지는 표면 플라즈몬 공명 현상의 분석을 위하여 1시간 동안 UV 광반응 전후 550 nm에서의 흡광도를 측정하였다. Fig. 3a에서 보이는 바와 같이, 반응 전에는 금 나노입자의 특이적인 표면 플라즈몬 공명 피크가 관찰되지 않았으나, 첫 번째 환원 후 530 nm에서 흡광도 증가가 발생하였다. 두 번째 환원 이후에는 금 이온의 추가적인 환원이 일어나 피크가 크게 증가함과 동시에, 금 나노입자의 크기 증가로 인한 550 nm로의 적색 편이가 발생하였다. 시간에 따른 표면 플라즈몬 공명 피크를 측정된 결과, Fig. 3b와 같이 약 40 분만에 생광물화 반응이 종결되었다. 추가적으로, 합성된 금 나노입자의 결정성을 XRD로 조사하였다(Fig. 3c). 금 나노결정은 면심 입방(fcc) 격자의 표준 브래그 반사인(111), (200), (220) 및 (311)를 나타내는  $38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.8^\circ$  및  $77.6^\circ$ 에서 회절피크를 확인하였다

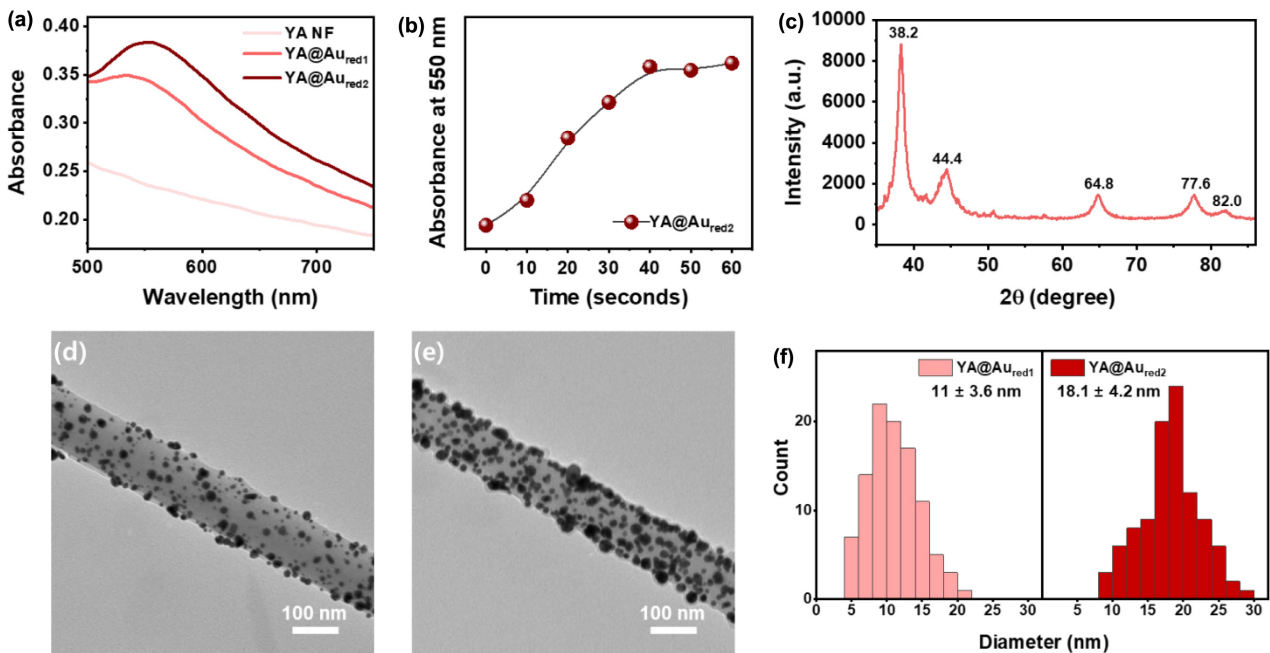
[24]. YA@Au 하이브리드 나노섬유의 형태 특성을 분석하기 위하여 TEM 이미지를 분석하였다. Fig. 3d의 이미지에서, 첫 번째 생광물화 과정 후 금 나노입자가 나노섬유의 표면에 균일한 크기로 고르게 분포함을 보였다. 이후 Fig. 3e에서 두 번째의 생광물화 후 금속 이온이 추가적으로 환원됨을 확인하였다. 금 나노입자의 평균 크기가  $11 \pm 3.6$  nm에서,  $18.1 \pm 4.2$  nm로 증가함을 Fig. 3f에 나타내었다.

### 3-3. YA@Au 하이브리드 나노섬유의 촉매 및 광열전환 특성 분석

YA@Au 하이브리드 나노섬유의 촉매 활성을 평가하기 위하여 모델 반응으로 Fig. 4a와 같이 유기 염료인 메틸렌 블루의 환원을 설정하였다. 메틸렌 블루의 환원 반응을 측정하기 위하여 환원제인  $NaBH_4$ 의 과량 존재 아래에서 시간에 따른 664 nm 파장의 흡광도 변화를 측정하였다. Fig. 4b의 대조군 실험에서는 YA@Au 하이브리드 나노섬유가 존재하지 않아 664 nm에서 흡광도 변화가 관찰되지 않은 반면, Fig. 4c에서 YA@Au 하이브리드 나노섬유가 존재하는 경우 메틸렌 블루 환원을 위한 촉매제로 사용되어 약 1분만에 664 nm의 흡광도가 빠르게 감소하였음을 확인하였다.

YA@Au 하이브리드 나노섬유의 촉매 활성의 정량화를 위하여 반응 속도 상수를 산출하였다. 이를 위하여 664 nm에서의 흡광도 변화값에 해당하는  $-\ln(Abs_{664\text{ nm}}(t)/Abs_{664\text{ nm}}(0))$  그래프의 기울기 값을 Fig. 4d에서 계산하였고, 그 결과 반응 속도 상수  $k_{app}$  값은  $36.3 \times 10^{-3} s^{-1}$ 으로 산출되었으며, Table 1에서 기존 선행 연구에서 보고된 메탈 하이브리드 나노입자의 촉매 활성과 비교하였을 때, 우수한 촉매 활성을 가짐을 확인하였다.

YA@Au 하이브리드 나노섬유의 광열 전환 특성을 평가하기 위하여, Fig. 5a의 그림과 같이 808 nm 파장에서 레이저를 조사한 후의 온도 변화를 측정하였다. Fig. 5b에서 금 나노입자가 부재한 나노섬유와 순수한 증류수의 대조군 실험들에서는 온도가 증가하지 않은



**Fig. 3. Synthesis and characterization of YA@Au hybrid nanofiber. (a) UV-vis spectra of YA NF, YA@Au<sub>red1</sub>, and YA@Au<sub>red2</sub>, (b) Time-dependent UV-vis spectrum at 550 nm of secondary biomineralization process, (c) XRD pattern of YA@Au<sub>red2</sub>, (d) TEM image of YA@Au<sub>red1</sub>, (e) TEM image of YA@Au<sub>red2</sub>, (f) Size distribution of AuNP in YA@Au<sub>red1</sub> (left) and YA@Au<sub>red2</sub> (right).**

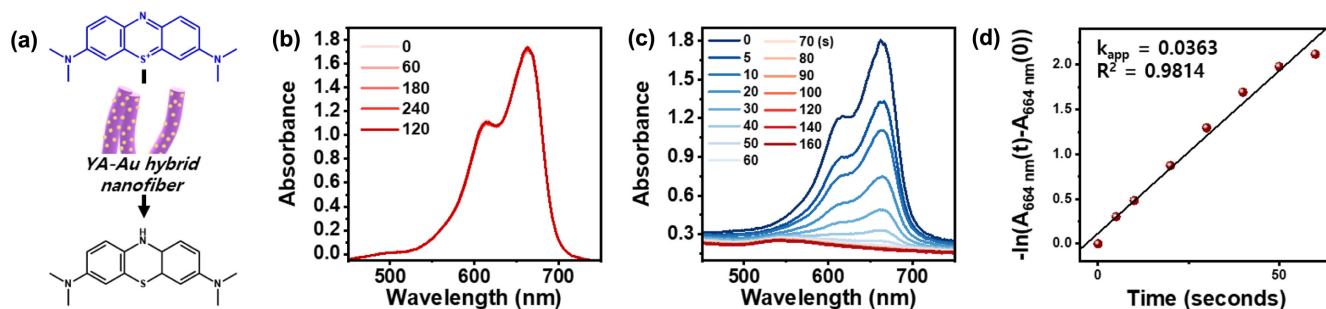


Fig. 4. YA@Au hybrid nanofiber for catalytic degradation of methylene blue. (a) Reaction scheme for model catalytic reaction, (b, c) Time-dependent UV-vis spectra, (b) in the absence, (c) in the presence of YA@Au<sub>red2</sub>, (d) Plot of  $-\ln[A_{664 \text{ nm}}(t)/A_{664 \text{ nm}}(0)]$  versus time for the catalytic reduction of methylene blue.

Table 1. Comparison of rate constant of various reported catalysts for the degradation of MB

Entry no.	Catalyst	MB (mM)	Cat. (equiv.)	Rate constant (s <sup>-1</sup> )
1	YA@Au hybrid nanofiber	0.0025	2	$36.3 \times 10^{-3}$
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA-Ag hollow microspheres [25]	0.1	12.53	$29.7 \times 10^{-3}$
3	Ag/PSNM-3 [26]	0.2115	100	$2.17 \times 10^{-3}$
4	SMt@GO@Au [27]	0.08	0.3	$8.8 \times 10^{-3}$
5	Ag@SMt [28]	0.125	5	$8.67 \times 10^{-3}$

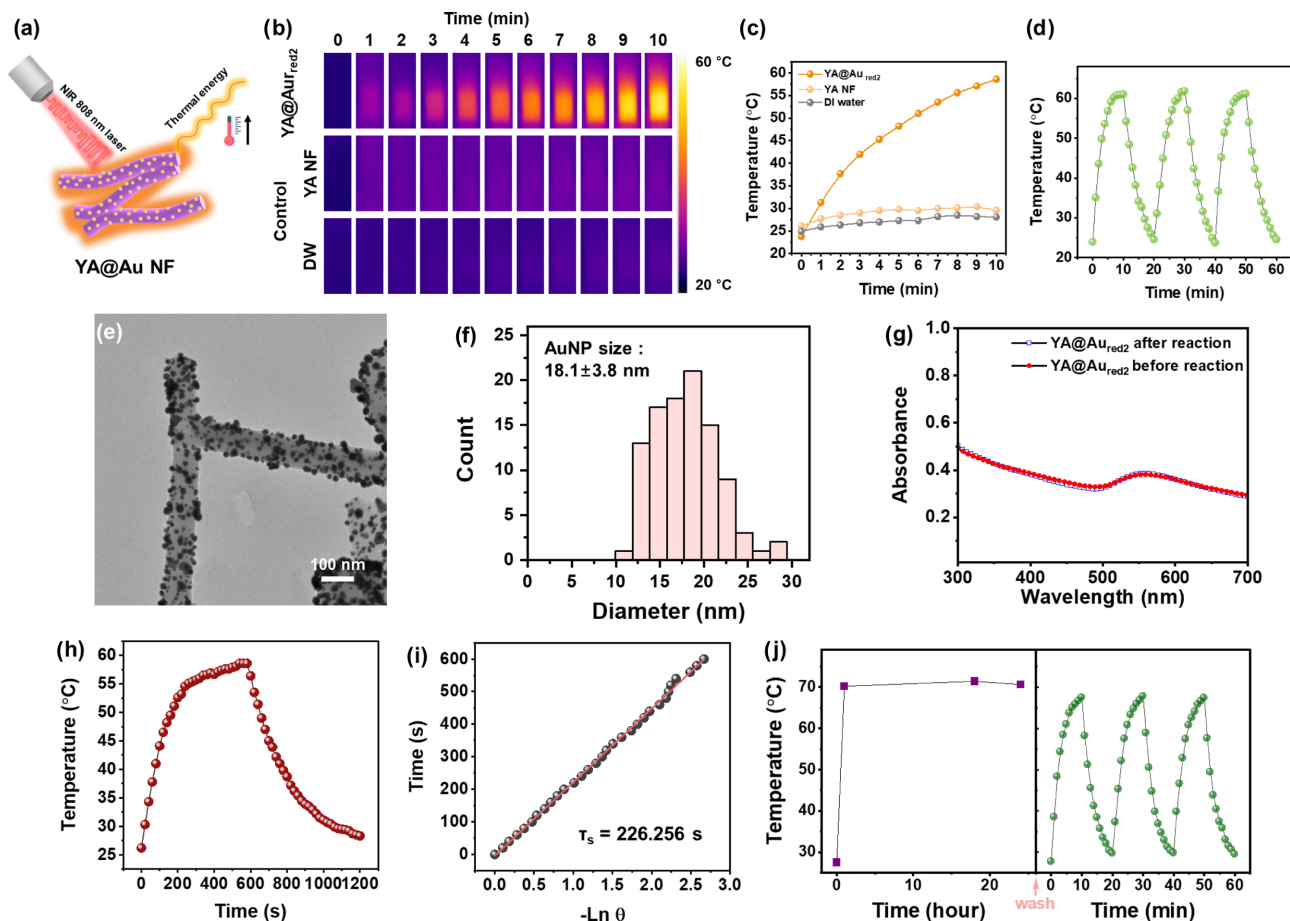


Fig. 5. Photothermal performance of YA@Au<sub>red2</sub>. (a) Reaction scheme, (b) Infrared thermal images of aqueous dispersions of YA@Au<sub>red2</sub>, YA NF and D.I water during NIR laser irradiation for 10 minutes, (c) Temperature increase curve of YA@Au<sub>red2</sub>, YA NF and D.I water, (d) Photothermal stability of YA@Au<sub>red2</sub> after three on/off cycles of laser irradiation for 10 minutes, (e) TEM image of YA@Au<sub>red2</sub> after three cycles of photothermal conversion, (f) Size distribution of AuNPs on the YA@Au<sub>red2</sub> after three cycles of photothermal conversion, (g) UV-vis spectra of YA@Au<sub>red2</sub> before and after three cycles of photothermal conversion, (h) Time-dependent temperature increasing profile, (i) Time-Lnθ profile, (j) Temperature increase curve of YA@Au<sub>red2</sub> during continuous irradiation 24 hours (left) and after three on/off cycles of laser irradiation for 10 minutes post-washing.

반면, YA@Au 하이브리드 나노섬유 실험군에서 10분의 레이저 조사 후 34 °C의 뚜렷한 온도 상승을 확인하였고, 이를 Fig. 5c에 나타내었다. Fig. 5d에서 보이는 바와 같이, 10분 간 레이저 조사와 냉각 과정을 세 번 반복한 결과, 광열전환 특성의 손실 없이 광열전환이 진행됨을 확인하였다. 또한, Fig. 5e 및 5f에서 보이는 바와 같이, 3회의 광열전환 반응 후 TEM 이미지를 분석한 결과, 금 나노입자의 크기가  $18.1 \pm 3.8$  nm로 유지됨을 확인하였다. 추가적으로 3회의 광열전환 반응 전, 후의 UV-vis 분석을 진행하였을 때(Fig. 5g), 표면 플라즈몬 공명 피크 및 전체 흡광도에 큰 변화가 없음을 통해 펩타이드 나노섬유 및 금 나노입자가 잘 유지되고 있음을 확인하였다. 다음으로, YA@Au의 광열전환 효율( $\eta$ )을 평가하기 위하여, 아래 공식을 사용하여 계산하였다[29].

$$\text{Photothermal conversion efficiency } (\eta) = \frac{hS(T_{\max} - T_{\max \text{ water}})}{I(1 - 10^{-A_{808 \text{ nm}}})} \quad (1)$$

$$hS = \frac{m_D C_D}{\tau_s} \quad (2)$$

이때,  $T_{\max}$ 는 58.6 °C,  $T_{\max \text{ water}}$ 는 26.2 °C,  $I$ 는 2 W/cm<sup>2</sup>,  $A_{808 \text{ nm}}$ 는 1.861,  $m_D$ 는 0.5 g,  $C_D$ 는 4.2 J/g,  $hS$ 는 0.009282 J/s,  $T_{\max} - T_{\max \text{ water}}$ 는 33.4 °C로 확인되었다. 레이저 ON-OFF 실험을 통한 온도 변화를 측정하여 Fig. 5h에 나타내었다. 레이저 OFF 상태에서 열 방출에 따른 온도의 하강 데이터를 분석한 결과, Fig. 5i의  $-\ln \theta$ 에 따른 시간 그래프의 기울기를 통하여  $\tau_s$  값을 226.256 s로 산출하였다. 이를 바탕으로 실험에서 측정된 최대 온도 상승과 입사된 레이저 광의 세기 등을 고려한 YA@Au 하이브리드 나노섬유의 광열전환 효율은 약 11.2%로 나타났음을 확인하였다. 지속적인 광열전환 반응이 유지되는지 확인하기 위하여 YA@Au 하이브리드 나노섬유를 24시간 동안 레이저를 조사하였다. Fig. 5j에서 보이는 바와 같이, 광열전환 활성이 24시간 동안 유지됨을 확인하였을 뿐만 아니라, 세척 후 다시 10분 간 레이저 조사, 냉각을 3회 반복한 결과에서도, 광열전환 특성이 손실되지 않음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유를 합성하고, 이들의 광열전환 및 촉매특성을 분석하였다. 금속 환원력을 가진 타이로신과 빌딩 블록 간 소수성 상호작용을 촉진하기 위해 알라닌을 활용하여 펩타이드 서열을 디자인하여 평균 직경  $91.6 \pm 26.2$  nm의 나노섬유를 합성하였으며, 펩타이드 나노섬유는  $\pi$ - $\pi$  상호작용과 소수성 상호작용을 통해 자기조립 되고,  $\beta$ -시트가 풍부한 구조임을 확인하였다. 금 나노입자는 UV 광 조사 아래에서 생광물화 과정을 거쳐  $11 \pm 3.6$  nm와  $18.1 \pm 4.2$  nm의 펩타이드 나노섬유 표면에 성공적으로 합성되었다. 금-펩타이드 하이브리드 나노섬유는 메틸렌 블루의 환원과 광열 전환 반응의 활성 분석을 통해,  $36.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 염료 분해 반응 속도 상수와, 11.2%의 광열 전환 효율을 가짐을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. RS-2023-00209997).

#### References

- Pigliacelli, C., Sánchez-Fernández, R., García, M. D., Peinador, C. and Pazos, E., "Self-assembled Peptide-inorganic Nanoparticle Superstructures: From Component Design to Applications," *Chem. Commun.*, **56**(58), 8000-8014(2020).
- Chen, C. L. and Rosi, N. L., "Peptide-based Methods for the Preparation of Nanostructured Inorganic Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(11), 1924-1942(2010).
- Yang, W., Guo, W., Chang, J. and Zhang, B., "Protein/peptide-templated Biomimetic Synthesis of Inorganic Nanoparticles for Biomedical Applications," *J. Mater. Chem. B*, **5**(3), 401-417(2017).
- Shrestha, S., Wang, B. and Dutta, P., "Nanoparticle Processing: Understanding and Controlling Aggregation," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **279**, 102162(2020).
- Abdelrahman, A. I., Mohammad, A. M., Okajima, T. and Ohsaka, T., "Fabrication and Electrochemical Application of Three-dimensional Gold Nanoparticles: Self-assembly," *J. Phys. Chem. B*, **110**(6), 2798-2803(2006).
- Wustholz, K. L., Henry, A.-I., McMahon, J. M., Freeman, R. G., Valley, N., Piotti, M. E., Natan, M. J., Schatz, G. C. and Van Duyne, R. P., "Structure-activity Relationships in Gold Nanoparticle Dimers and Trimers for Surface-enhanced Raman Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(31), 10903-10910(2010).
- Bresee, J., Bond, C. M., Worthington, R. J., Smith, C. A., Gifford, J. C., Simpson, C. A., Carter, C. J., Wang, G., Hartman, J., Osbaugh, N. A., Shoemaker, R. K., Melander, C. and Feldheim, D. L., "Nanoscale Structure-Activity Relationships, Mode of Action, and Biocompatibility of Gold Nanoparticle Antibiotics," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(14), 5295-5300(2014).
- Abbas, M., Susapto, H. H. and Hauser, C. A. E., "Synthesis and Organization of Gold-Peptide Nanoparticles for Catalytic Activities," *ACS Omega*, **7**(2), 2082-2090(2022).
- Shedbalkar, U., Singh, R., Wadhvani, S., Gaidhani, S. and Chopade, B. A., "Microbial Synthesis of Gold Nanoparticles: Current Status and Future Prospects," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **209**, 40-48(2014).
- Song, J. Y. and Kim, B. S. "Biological Synthesis of Au Core-Ag Shell Bimetallic Nanoparticles Using Magnolia Kobus Leaf Extract," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 98-102(2010).
- Sharma, N., Pinnaka, A. K., Raju, M., Fnu, A., Bhattacharyya, M. S. and Choudhury, A. R., "Exploitation of Marine Bacteria for Production of Gold Nanoparticles," *Microb. Cell Fact.*, **11**, 1-6(2012).
- McCaffrey, R., Long, H., Jin, Y., Sanders, A., Park, W. and Zhang, W., "Template Synthesis of Gold Nanoparticles with An Organic Molecular Cage," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(5), 1782-1785(2014).
- Zinchenko, A., Miwa, Y., Lopatina, L. I., Sergeev, V. G. and Murata, S., "DNA Hydrogel as a Template for Synthesis of Ultrasmall Gold Nanoparticles for Catalytic Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**(5), 3226-3232(2014).
- Tian, Y., Zhang, H. V., Kiick, K. L., Saven, J. G. and Pochan, D. J., "Fabrication of One-and Two-dimensional Gold Nanoparticle Arrays on Computationally Designed Self-assembled Peptide Templates," *Chem. Mater.*, **30**(23), 8510-8520(2018).
- Kim, J. H. and Min, K. I., "Assembly and Biomineralization of Polymorphic Gold-Peptide Superstructures Using Tyrosine-Rich

- Short Peptides”; *Adv. Funct. Mater.*, **33**(4), 2210196(2023).
16. Han, J., Liu, Y. and Guo, R., “Reactive Template Method to Synthesize Gold Nanoparticles with Controllable Size and Morphology Supported on Shells of Polymer Hollow Microspheres and Their Application for Aerobic Alcohol Oxidation in Water;” *Adv. Funct. Mater.*, **19**(7), 1112-1117(2009).
  17. Longo, E., Orlandin, A., Mancin, F., Scrimin, P. and Moretto, A., “Reversible Chirality Control in Peptide-Functionalized Gold Nanoparticles;” *ACS Nano*, **7**(11), 9933-9939(2013).
  18. Levin, A., Hakala, T. A., Schnaider, L., Bernardes, G. J., Gazit, E. and Knowles, T. P., “Biomimetic Peptide Self-assembly for Functional Materials;” *Nat. Rev. Chem.*, **4**(11), 615-634(2020).
  19. Han, J., Gong, H., Ren, X. and Yan, X., “Supramolecular Nanozymes Based on Peptide Self-assembly for Biomimetic Catalysis;” *Nano Today*, **41**, 101295(2021).
  20. Jin, X., Yang, H., Mao, Z. and Wang, B., “Cathepsin B-responsive Multifunctional Peptide Conjugated Gold Nanorods for Mitochondrial Targeting and Precise Photothermal Cancer Therapy;” *J. Colloid Interface Sci.*, **601**, 714-726(2021).
  21. Retout, M., Mantri, Y., Jin, Z., Zhou, J., Noël, G., Donovan, B. Yim, W. and Jøkerst, J. V., “Peptide-induced Fractal Assembly of Silver Nanoparticles for Visual Detection of Disease Biomarkers;” *ACS Nano*, **16**(4), 6165-6175(2022).
  22. Liu, Y., Qin, Y., Zhang, Q., Zou, W., Jin, L. and Guo, R., “Arginine-rich Peptide/platinum Hybrid Colloid Nanoparticle Cluster: A Single Nanozyme Mimicking Multi-enzymatic Cascade Systems in Peroxisome;” *J. Colloid Interface Sci.*, **600**, 37-48(2021).
  23. Min, K. I., Kim, D. H., Lee, H. J., Lin, L. and Kim, D. P., “Direct Synthesis of a Covalently Self-Assembled Peptide Nanogel from a Tyrosine-Rich Peptide Monomer and Its Biomineralized Hybrids;” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**(20), 5630-5634(2018).
  24. Uosaki, K., Shen, Y. and Kondo, T., “Preparation of a Highly Ordered Au (111) Phase on a Polycrystalline Gold Substrate by Vacuum Deposition and Its Characterization by XRD, GISXRD, STM/AFM, and Electrochemical Measurements;” *J. Phys. Chem.*, **99**(38), 14117-14122(1995).
  25. Cui, K., Yan, B., Xie, Y., Qian, H., Wang, X., Huang, Q., He, Y., Jin, S. and Zeng, H., “Regenerable Urchin-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA-Ag Hollow Microspheres as Catalyst and Adsorbent for Enhanced Removal of Organic Dyes;” *J. Hazard. Mater.*, **350**, 66-75(2018).
  26. Liao, G., Li, Q., Zhao, W., Pang, Q., Gao, H. and Xu, Z., “In-situ Construction of Novel Silver Nanoparticle Decorated Polymeric Spheres as Highly Active and Stable Catalysts for Reduction of Methylene Blue Dye;” *Appl. Catal. A*, **549**, 102-111(2018).
  27. Xiao, F., Ren, H., Zhou, H., Wang, H., Wang, N. and Pan, D., “Porous Montmorillonite@graphene Oxide@Au Nanoparticle Composite Microspheres for Organic Dye Degradation;” *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**(9), 5420-5429(2019).
  28. Wang, N., Xiao, F., Zhang, J., Zhou, H., Qin, Y. and Pan, D., “Spherical Montmorillonite-supported Nano-silver as a Self-sedimentary Catalyst for Methylene Blue Removal;” *Appl. Clay Sci.*, **174**, 146-151(2019).
  29. Li, Z. H., Chen, Y., Sun, Y. and Zhang, X. Z., “Platinum-doped Prussian Blue Nanozymes for Multiwavelength Bioimaging Guided Photothermal Therapy of Tumor and Anti-inflammation;” *ACS Nano*, **15**(3), 5189-5200(2021).

#### Authors

**Kido Kwon:** Graduate Student, Department of Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea; kdkwon40@gmail.com

**Yun-Mi Hur:** Ph.D. candidate, Department of Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea; huryunmi001@gmail.com

**Kyoung-Ik Min:** Associate Professor, Department of Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea; kimin@knu.ac.kr