

생체 모방 폴리아민 복합체 기반의 크기 조절이 가능한 아민 기능화 실리카 나노입자의 합성

김동영 · 김재성 · 이창수*

충남대학교 공과대학 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2022년 2월 11일 접수, 2022년 2월 24일 수정본 접수, 2022년 2월 28일 채택)

Synthesis of Size Controllable Amine-Functionalized Silica Nanoparticles Based on Biomimetic Polyamine Complex

Dong-Yeong Kim, Jae Seong Kim and Chang-Soo Lee*

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 11 February 2022; Received in revised from 24 February 2022; Accepted 28 February 2022)

요 약

본 연구는 생체 모방 폴리아민 복합체를 통해 아민 그룹(amine group)이 기능화 되고 크기 조절이 간편한 실리카 나노입자의 합성 방법에 관한 것이다. 먼저, 실리카 나노입자를 합성하기 위한 촉매로써 polyallylamine hydrochloride (PAH)와 인산 이온(phosphate ion)으로 구성된 폴리아민 나노 복합체를 형성하였다. 복합체의 크기는 pH 조건에 따라 가역적인 조절이 가능하다. 나노 복합체에 존재하는 PAH 주쇄의 다량의 아민 그룹들은 silicic acid의 축합(condensation) 반응을 촉매 하며, 결과적으로 실리카 나노입자를 매우 빠른 시간 내에 합성할 수 있다. 최종적으로 pH 조건에 따라 다양한 크기를 갖는 실리카 나노 입자를 합성하였다. 실리카 나노입자의 합성 과정에서 촉매 역할을 하는 PAH는 나노입자의 내부 및 표면에 함입되고 합성된 실리카 나노입자의 표면에 아민 그룹이 노출된다. 본 방법은 실리카 나노입자의 합성과 표면개질이 동시에 이루어지며, 아민 그룹이 도입된 실리카 나노입자를 다양한 크기로 조절하여 손쉽게 합성할 수 있다. 최종적으로, 본 연구에서 제시한 방법은 기존의 합성법 보다 온화한 조건 하에서 단시간 내에 실리카 나노입자를 합성할 수 있으며, 생체 공학 및 재료 분야에서 적용되어 넓게 활용될 수 있다.

Abstract – This study demonstrates a method for synthesis of amine functionalized and easily size controllable silica nanoparticles through biomimetic polyamine complex. First, we generate a polyamine nanocomplex composed of polyallylamine hydrochloride (PAH) and phosphate ion (pi) to synthesize silica nanoparticles. The size of polyamine nanocomplex is reversibly adjusted within the range of about 50 to 300 nm according to the pH conditions. Amine groups of the PAH in the nanocomplex catalyzes the condensation reaction of silicic acid. As a results, silica nanoparticles are synthesized based on nanocomplex in a very short time. Finally, we synthesize silica nanoparticles with various sizes according to the pH conditions. In the process of synthesizing silica nanoparticles, polyamine chains that act as catalysts are incorporated into the inside and surface of the particles, subsequently, amine groups are exposed on the surface of silica nanoparticles. As a results, the synthesis and surface modification of silica nanoparticles are performed simultaneously, and the silica nanoparticles introduced with amine groups can be easily synthesized by adjusting the sizes of the silica nanoparticles. Finally, we demonstrate the synthesis of functional silica nanoparticles in a short time under milder conditions than the conventional synthetic method. Furthermore, this method can be applicable to bioengineering and materials fields.

Key words: Silica nanoparticle, Biomimetic polyamine complex, Amine functionalization

1. 서 론

실리카 나노입자는 다양한 연구 분야에서 사용되는 일반적인 무기 입자들과 비교하여 생체 내에서 상대적으로 낮은 독성을 갖으며, 이로 인해 우수한 생체 적합성 뿐만 아니라 생 분해성 특징을 지니

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.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.

고 있다[1-3]. 또한, 다른 무기 입자 합성 방법들과 비교하여 입자의 크기 제어가 가능한 매우 다양한 방법들이 많은 연구를 통해 제시되었다[4,5]. 더 나아가, 실란 매개 반응(silane chemistry) 활용하여 표면에 노출된 자유 실라놀 그룹(free silanol group)과 실란 화합물 간의 반응을 유도하는 표면 개질 방법은 다양한 기능화 그룹을 실리카 나노입자의 표면에 도입하는데 효과적으로 이용된다[6,7]. 실리카 나노입자가 가지는 다양한고 독특한 장점들은 약물 전달 물질 매개체, 촉매, 및 캡슐과 같은 콜로이드 및 재료 분야에서의 가치가 날로 높아지고 있다[8-11].

실리카 나노입자의 일반적인 합성 방법은 체계적으로 정립된 전통적인 Stöber method를 사용하며, 이는 다양한 유기 용매 내에서 반응을 진행하는 졸-겔 공정(sol-gel process)를 기반으로 한다[12,13]. 졸-겔 공정을 통해서 합성되는 실리카 나노입자는 그 크기와 모양이 콜로이드 영역에서 손쉽게 조절 가능하고 낮은 분산도를 갖는다. 또한, 합성된 실리카 나노입자를 약물전달 매개체 및 촉매와 같은 다양한 응용 연구에 효과적으로 활용하기 위해서는 표면에 다양한 기능기를 도입하는 추가적인 표면 개질 공정이 필수적이다[14,15]. 실리카 나노입자의 아민 그룹의 기능화(amine functionalization)는 가장 흔하게 활용되는 표면개질의 대표적인 방법이다[16,17]. 표면에 도입된 아민 그룹(amine group)은 종종 티올 그룹(thiol group)을 가지는 단백질에 결합이 가능한 n-hydrocysuccinimide(NHS) 및 maleimide group이 기능화 된 화합물과 쉽게 결합될 수 있는 특징을 지닌다. 또한, 중성의 pH 조건에서 자체적으로 가지고 있는 강한 양전하의 특성 덕분에 음전하적 성질을 띠는 DNA와 같은 유전물질과 쉽게 정전기적 결합을 할 수 있으며, 더 나아가, polyelectrolyte와 같이 전하를 띠는 고분자 사슬의 정전기적 인력을 통한 Layer By Layer assembly 또한 유도할 수 있다[28-20]. 하지만, 위와 같이 다양한 응용 분야에서 활용하기 위한 실리카 나노입자를 제작하는 방법에 있어서 각 단계별로 한계점이 존재한다. 1) 대부분의 Stöber method 기반의 졸-겔 공정은 반응에 포함되는 전구체의 종류에 따라서 메탄올부터 부탄올까지 다양한 유기 화합물질을 반응물로 포함한다. 또한, 암모니아 용액이 구형의 실리카 나노입자를 형성하는데에 필수적이며, 크기를 조절하기 위해서 반응 용액에 높은 농도의 암모니아 용액을 첨가함으로써 일반적으로 pH 9 이상의 강한 염기성 분위기에서 진행된다. 2) 실리카 나노입자의 표면 개질을 위한 추가적인 후 처리 공정의 필요하다. 실리카 합성 반응에 사용되고 남아있는 미 반응물을 또는 용매를 완벽히 제거하고 표면 개질을 위한 새로운 화학 물질을 첨가하기 위해서는 반응에 참여한 유기용매 및 독성이 강한 화학물질을 제거하는 다수의 세척과정을 거쳐야만 한다. 또한, 대부분의 표면 개질 공정은 실리카 나노입자 표면의 실라놀 그룹과 반응을 진행하기 때문에, 가수분해와 축합 반응을 위한 추가적인 용매 및 반응물의 첨가가 필수적이다.

실리카 나노 입자의 합성법의 문제점을 극복하기 위해서 보다 온화한 공정에서 수행되는 생체모방 실리카(biomimetic silica)의 합성법들이 대두되고 있다[21-23]. 생체모방 실리카 합성법은 해양 생물체가 실리카 구조체의 합성과정을 모방하여 제작하는 방법이다. 해양 생물체는 다수의 아민그룹을 갖는 단백질 또는 고분자(Long Chain Poly Amine)(LCPA)를 촉매로써 이용하여 실리카 구조체를 합성한다. 아민 그룹이 반복된 형태의 생물 촉매는 온화한 조건 하에서 전구체인 silicic acid의 축합 반응을 유도하여 실리카

입자로 전환한다[22,24-26].

본 연구에서 제조된 아민 그룹이 기능화 된 실리카 나노입자는 기존의 방법과 달리 유기용매를 전혀 사용하지 않고 수용액 상에서 합성을 진행하였으며, 암모니아 수용액 대신에 다수의 아민그룹을 갖는 고분자 촉매를 이용하여 중성의 pH 조건에서 합성하였다. 실리카 나노입자를 온화한 조건에서 빠르게 합성하기 위하여 polyallylamine hydrochloride (PAH)와 인산 이온(phosphate ion)으로 구성된 폴리아민 나노 복합체를 사용하였다. 초기 형성된 나노 복합체는 pH 조건에 따라 PAH와 인산 이온의 분자간 정전기적 상호작용이 가역적으로 변화하며, 이에 따라 자유롭게 크기를 조절할 수 있는 나노 복합체를 얻었다. 나노 복합체의 내부에 밀도 높게 존재하는 PAH에 의해 silicic acid의 축합 반응을 빠르게 유도할 수 있기 때문에 실리카 나노 입자를 합성하는 촉매이자 기저체로 사용되었으며, silicic acid의 첨가를 통해 온화한 조건에서 빠르게 나노 복합체와 유사한 크기를 갖는 실리카 나노입자를 합성하였다. 형성된 실리카 나노입자는 전자 현미경을 통해 모양과 크기를 확인하였고 물리 화학적 분석 및 합성단계 마다 표면전하 분석을 통해 특성을 확인하였다. 최종적으로 합성된 실리카 나노입자는 pH 조건에 따라서 50~120 nm의 크기의 구형 입자로 합성되었고 입자에 아민 그룹이 기능화 되어 있는 형태로 생성되었다.

2. 실험방법

2-1. 재료

폴리아민 기반의 나노 복합체의 제조에 사용된 polyallylamine hydrochloride (PAH, ~17,500 Da, ~188 amines/chain), potassium phosphate dibasic (reagent grade, ≥98.0%) 그리고 sodium hydroxide (NaOH, ≥98.0%), hydrochloric acid (HCl, 37%)와 세척용으로 사용한 에탄올(ethanol, absolute grade), silicic acid를 제조하기 위해 사용된 tetramethyl orthosilicate (TMOS, >99.0%)는 Sigma-Aldrich chemicals (MO, USA)에서 구매했다.

2-2. 폴리아민 나노 복합체 제작

폴리아민 나노 복합체는 PAH와 인산 이온(phosphate ion)의 혼합을 통해서 제작된다. 1 mg mL⁻¹의 PAH 수용액을 10 mL vial에 3 mL 먼저 주입하고 교반을 진행하면서 5.3 mM의 인산 이온을 3 mL를 천천히 주입하였다. 인산 이온을 주입한 동시에 혼합용액의 색이 불투명하게 변화하는 현상을 확인한 후 30분 동안 교반을 통해 안정화 과정을 거쳤다. 안정화 과정이 종료된 후, 나노 복합체의 크기 조절을 위해 고농도의 HCl, NaOH를 이용하여 부피 변화를 최소화하면서 특정 pH 조건으로 맞추어 준 후, 다시 안정화를 위해 약 30분 동안 추가로 교반 하여 제작하였다.

2-3. 실리카 나노입자의 합성

먼저, 실리카 입자의 합성을 위한 전구체인 silicic acid를 제조하기 위하여 1 mM의 HCl 수용액에 TMOS의 농도가 1 M이 되도록 준비하고 약 1시간 동안 교반 하였다. 폴리아민 나노 복합체가 담겨있는 수용액에 silicic acid가 100 mM이 되도록 첨가하고 30분 동안 교반 하여 실리카 나노 입자를 합성하였다. 교반이 끝난 후 10000 rpm에서 약 5분 동안 원심분리를 진행하여 나노 입자를 침전시키고 침전된 나노입자를 제외한 상층액을 제거하고 에탄올을

추가하는 세척 과정을 3회 반복하였으며, 최종적으로 3차 증류수에 분산시켜 완료하였다.

2-4. 특성분석

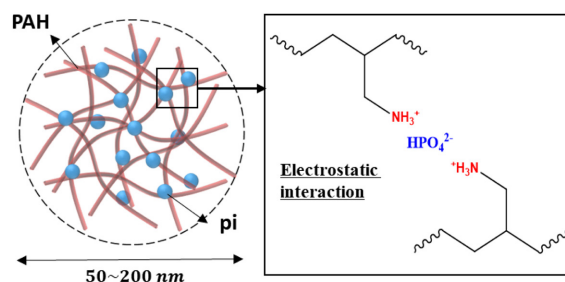
폴리아민 나노 복합체의 크기를 확인하기 위해서 dynamic light scattering analysis (ELS-Z series, Otsuka Electronics, Japan)로 분석하였으며, 표면 전하는 zeta potential measurements (Litesizer 500, Anton Paar, Austria)로 분석되었다. 입자를 확인하기 위해서 합성된 입자는 전자 현미경 cold-type field emission scanning electron microscopy (S-4800, Hitachi, Japan)로 촬영되었다. 합성된 실리카 나노입자의 크기를 확인하기 위해서 전자 현미경으로 촬영된 입자를 이미지 분석 소프트웨어 (Image-pro, Media Cybernetics, MD, USA)를 사용하였다. 형성된 입자의 화학적 특성을 파악하기 위해서 ATR (Attenuated Total Reflectance)이 장착된 FT-IR spectrometer (VERTEX 80v, Bruker, USA)로 분석하였으며, 열 중량 분석을 위해서 Thermogravimetric analysis (STAR system, Mettler-Toledo, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

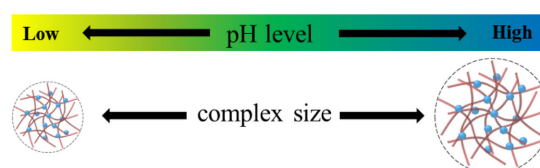
본 연구에서 아민 그룹이 기능화 된 실리카 나노입자를 합성하기 위한 과정은 1) PAH-인산 이온 나노 복합체의 합성, 2) pH 조절을 통한 나노 복합체 크기 조절 3) 전구체 투입을 통한 실리카 나노입자 합성으로 총 3가지 단계로 진행된다(Fig. 1). 폴리아민 나노 복합체는 PAH의 아민 그룹과 인산 이온의 정전기적 상호작용을 통해 만들어진다. 초기에 형성된 폴리아민 나노 복합체는 pH 조건에 따라 정전기적 상호작용의 변화가 유도되며, 이를 통해 나노 복합체의 크기를 가역적이며 자유롭게 조절할 수 있다. 실리카 나노 입자는 특정 pH 조건에서 만들어진 나노 복합체 수용액에 silicic acid를 첨가함으로써 합성되며, 첨가된 silicic acid는 나노 복합체에 포함된 PAH 주쇄에 존재하는 다량의 아민 그룹으로 인해 빠르게 축합 반응이 일어나고 최종적으로 실리카 나노입자의 합성이 완료된다[23].

Fig. 2는 나노 복합체를 구성하는 물질의 이온화 정도와 형성된 폴리아민 나노 복합체의 크기 분포 및 표면 전하의 특성을 나타낸다. 일반적으로 PAH의 주쇄에 존재하는 아민 그룹과 용액상에 첨가한 인산 이온은 pH 조건에 따라서 양성자화(protonation)와 탈 양성자화(deprotonation) 특성을 지니고 있으며 각기 다른 이온화 정도를 보여준다(Fig. 2A and 2B)[27,28]. 아민 그룹의 이온화 정도는 pH 7 이상의 조건인 약 알칼리 구간에서 점차 감소하는 반면에 인산 이온은 pH 7을 기점으로 다양한 이온의 종류를 가운테 PAH의 아민 그룹과 상호작용이 가능한 다가이온(multivalent ion)인 HPO_4^{2-} 의 분율이 우세해진다. 이와 같이 pH 조건에 따른 PAH와 인산 이온의 이온화 특성의 차이는 나노 복합체의 크기와 표면전하 특성에 직접적인 영향을 미친다. pH 7을 기준으로 감소하는 양성자화 된 아민 그룹의 분율은 다량의 HPO_4^{2-} 가 존재함에도 불구하고 형성되는 나노 복합체 표면전하의 감소에 영향을 미친다(Fig. 2C). 약 알칼리 조건에서 나노 복합체의 점진적인 표면전하 감소는 수용액에 존재하는 폴리아민 나노 복합체의 응집현상을 유도하며, 이로 인해 나노 복합체의 크기는 표면전하의 크기와 반대로 증가하게 된다. DLS를 통한 나노 복합체의 크기 분석 결과는 나노 복합체의 표면전하의 변화로 인한 나노 복합체의 크기 변화를 나타내며, pH 조

(A) Generation of PAH-phosphate ion nano complex



(B) Control of the complex size



(C) Synthesis of silica nanoparticles

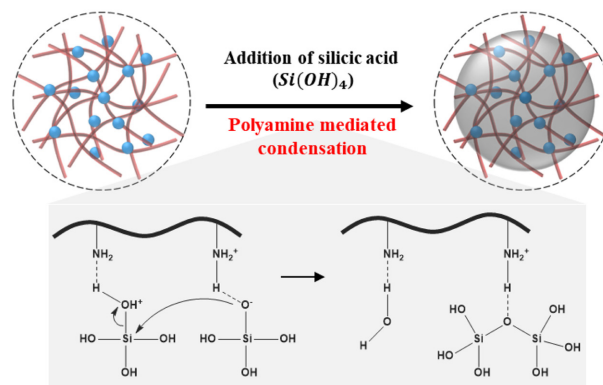


Fig. 1. The schematic illustration of synthesis for amine functionalized silica nanoparticles. (A) Generation of PAH-phosphate ion nano complex. (B) Control of nano complex size by manipulating of pH conditions. (C) Synthesis of silica nanoparticles.

건에 따라 다양한 크기와 산포를 보여준다(Fig. 2D). 낮은 pH 조건에서 나노 복합체의 좁은 산포와 작은 크기는 수용액 상에 존재하는 나노 복합체의 강력한 양전하로 인하여 서로 간의 반발력이 유지되어 있는 상태를 보여준다. 하지만 약 알칼리성 수용액 조건에서는 나노 복합체의 크기가 급격하게 증가할 뿐만 아니라 크기 산포 역시 넓어진다. 이는 용매의 조건이 약 알칼리성으로 변하면서 아민 그룹의 탈 양성자화가 진행되고 동시에 HPO_4^{2-} 과 상호작용이 약해지면서 발생하는 응집현상에 의한 것이다. 이와 같이 pH를 통한 응집현상 조절은 오직 정전기적 상호작용의 변화에 의해 유도되며, 이러한 정전기적 상호작용은 매우 가역적인 반응이다. Fig. 3에서는 반복적인 pH 변화를 유도함으로써 나노 복합체의 자유로운 크기 조절이 가능함을 보여준다. 고농도의 산 또는 염기 용액의 첨가는 수용액에서 반응물질의 전체 농도변화를 최소화하고 오직 pH 변화에 따른 정전기적 상호작용의 조절만 유도하였다. 낮은 pH 조건에서 상대적으로 작은 크기(~100 nm)를 갖는 나노 복합체가 분산된 수용액의 경우 투명한 것을 확인할 수 있다. 하지만, pH를 점진적으로 높여 줌에 따라서 나노 복합체의 표면전하가 줄어들므로

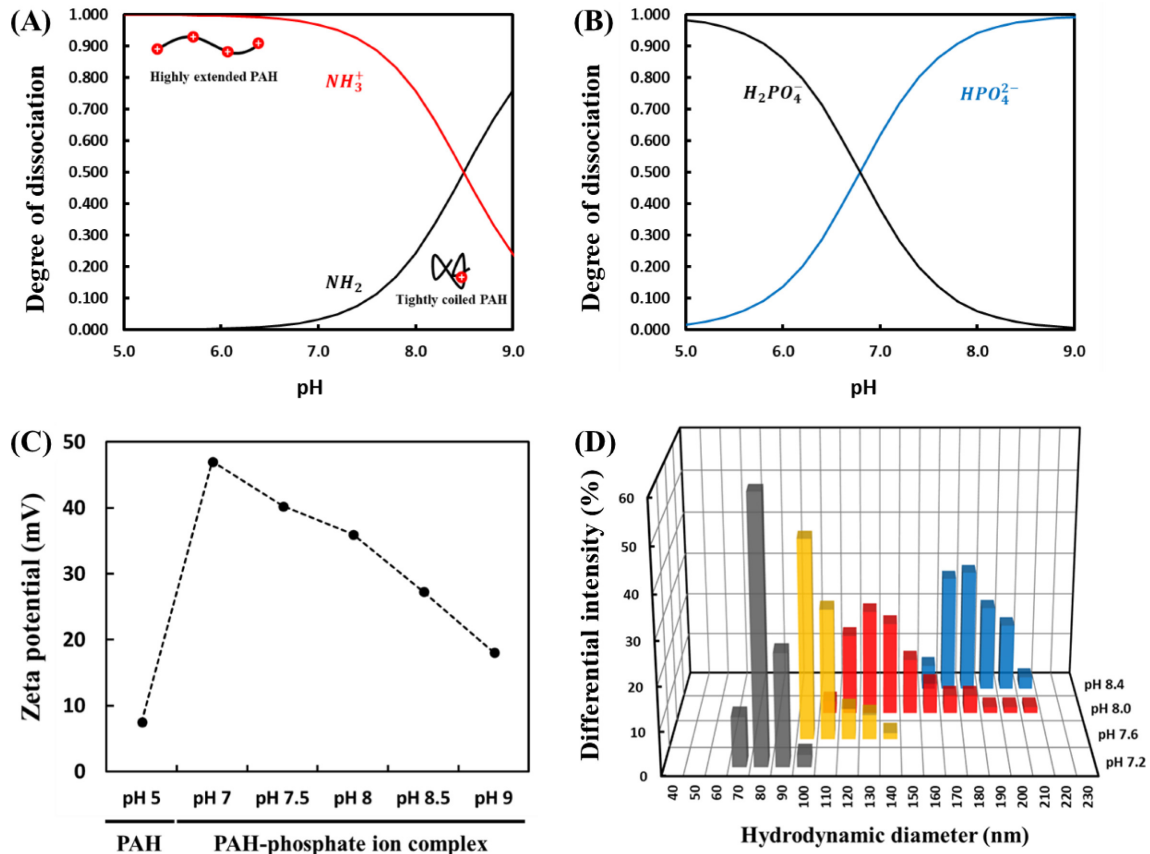


Fig. 2. Generation of PAH-pi nano complex according to pH conditions. Degree of dissociation of (A) amine group and (B) phosphate ion in aqueous solution. (C) Zeta potential of Polyallylamine hydrochloride (PAH) and PAH-pi nano complex. (D) Size analysis of PAH-pi nano complex by DLS measurement.

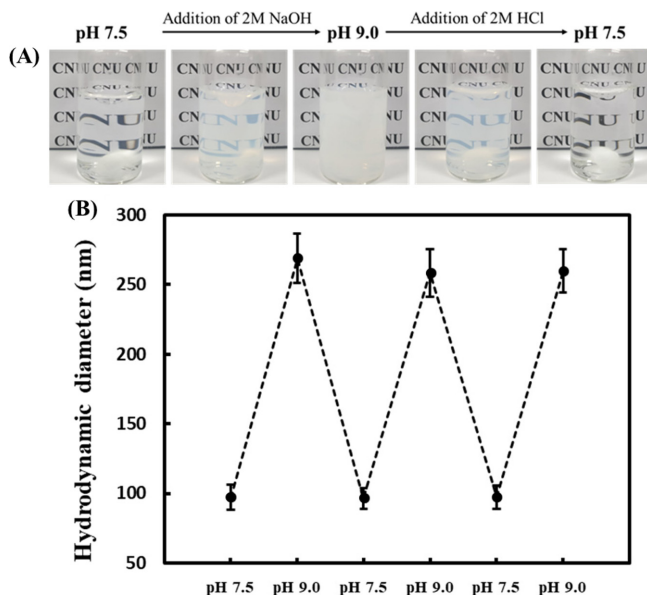


Fig. 3. Reversible size manipulation of Optical images and quantitative size analysis of PAH-pi nano complex. (A) Optical image for observation of turbidity changes. (B) Quantitative size analysis of PAH-pi nano complex according to pH conditions.

인하여 나노 복합체 간의 응집이 시작되고 이로 인해 크기가 증가하여 투명도가 감소하는 것을 보여준다. 이후 알칼리 조건에서의

수용액은 나노 복합체의 응집현상이 매우 커져 완전히 불투명해진 것을 확인하였다(Fig. 3A). DLS 분석을 통해 각 수용액의 정량적인 크기를 분석하였을 때, 반응물의 농도가 크게 변화하지 않는 조건에서 나노 복합체의 크기가 100~250 nm 수준의 가역적인 크기 조절이 반복적으로 가능하였으며, 수 차례의 반복실험에도 특정 pH 조건에서 특정 크기가 안정적으로 얻어지는 것을 확인하였다(Fig. 3B)[24].

Fig. 4는 각 pH 조건에 따라 형성된 폴리 아민 기반 나노 복합체에 silicic acid를 첨가하여 합성한 실리카 나노입자의 전자 현미경 이미지와 입도 분석 결과이다. 모든 pH 조건에서 얻어진 실리카 나노입자는 모두 구형의 입자로 얻어진 것을 확인하였으며, 나노 복합체의 크기 경향성과 동일하게 pH가 증가함에 따라서 실리카 나노입자의 크기가 증가한 것을 확인하였다. 이는 나노 복합체의 크기 분포가 실리카 나노 입자의 크기 분포에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 의미한다. 나노 복합체는 인산 이온 중에서 HPO_4^{2-} 에 유도된 PAH의 밀도 높은 군집으로 구성되어 있으며, 이는 수용액 상에서 나노 복합체 주변에 국부적으로 높은 아민 그룹의 농도로 유도된다[23]. 높은 아민 그룹의 농도는 silicic acid의 연쇄적인 축합 반응을 유도할 수 있으며, 결과적으로 수용액 상에 첨가된 silicic acid는 대부분 나노 복합체를 빠르게 실리카 나노 입자로 전환하는데 사용된다. Silicic acid의 축합반응으로 인하여 단시간 내에 생성된 초기 실리카 나노입자는 약한 음전하를 띄게 되며, 이는 형성된 실리카 입자 간의 반발력으로 작용한다. 중성 조건에서 형성된 실

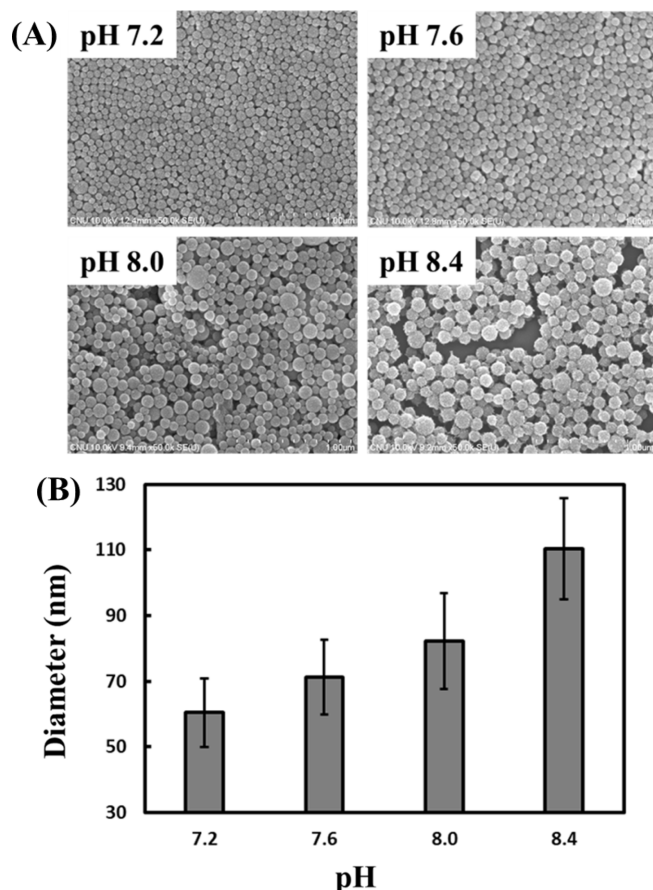


Fig. 4. Size analysis of silica nanoparticles. (A) SEM image of silica nanoparticles according to pH conditions. (B) Quantified size data of silica nanoparticles measured by SEM image analysis ($n=50$). The diameter of silica nanoparticles is 61.2 ± 10.6 , 70.8 ± 8.3 , 79.3 ± 12.5 , and 108.4 ± 13.7 nm, respectively.

리카 나노 입자는 비교적 동일한 크기로 형성된 반면에 약한 알칼리성 조건에서 합성된 실리카 입자의 산포는 넓게 분포하는 것을 확인하였다. 이 또한 초기에 형성된 나노 복합체의 산포에 경향성과 일치하는 것을 확인하였다. 결과적으로 pH 조건에 따라서 약 60 nm 부터 120 nm까지 나노입자의 입도를 조절할 수 있으며, 형성된 실리카 나노입자는 개별적인 구형의 입자로 형성시킬 수 있었다.

Fig. 5는 합성된 실리카 나노입자의 화학적 특성을 확인하기 위한 적외선 분광 분석과 열 중량 분석 결과이다. 수용액 상에서 형성되는 폴리아민 나노 복합체의 구성물질 중에서 PAH는 가장 큰 분율을 차지한다. 이러한 이유로 적외선 분광 분석을 진행할 때, 나노 복합체와 합성된 실리카 나노 입자의 화학적 특성 분석 비교를 위하여 PAH 고분자로 대체하여 분석하였다(Fig. 5A). Silicic acid를 첨가함으로써 합성된 실리카 나노입자는 몇 가지 특징적인 피크를 가진다. 무정형의 실리카 나노 입자의 표면에서 형성되는 silanol group (Si-OH)은 3246 cm^{-1} 에서 나타나는 피크를 통해 확인이 가능하며, 실리카 입자에 존재하는 Si-O-Si 결합은 1111 cm^{-1} 과 1188 cm^{-1} 에서 나타나며, 마지막으로 474 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 O-Si-O 결합을 나타낸다[29-32]. 실리카 입자는 위와 같은 특성 피크 뿐만 아니라 폴리아민 나노 복합체의 PAH를 나타내는 특성 피크들도 동시에 관찰되었다. PAH에 존재하는 지방족 탄화수소 사슬의

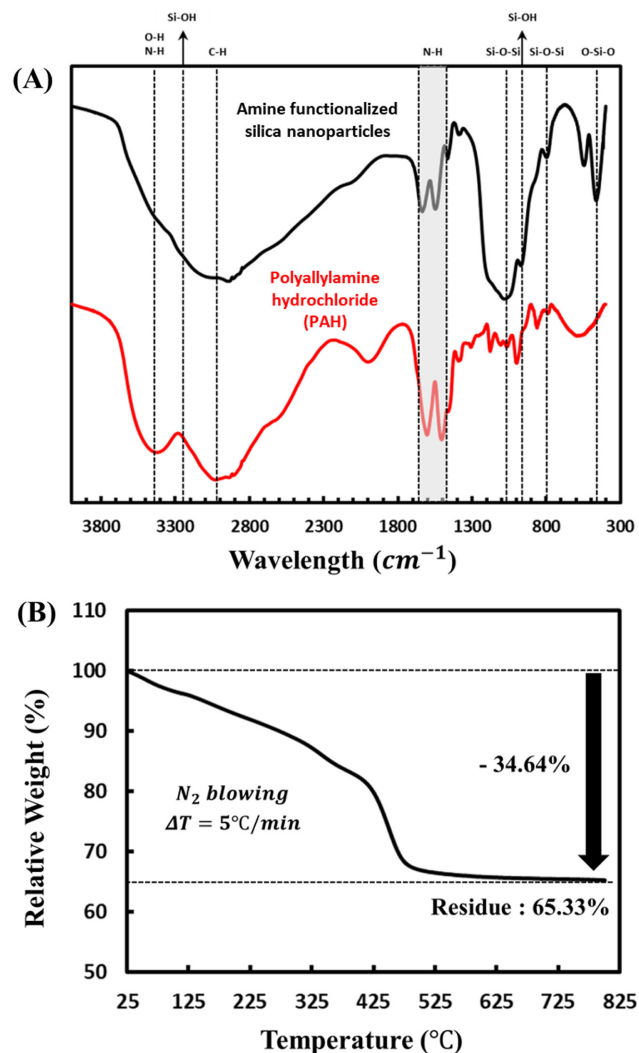


Fig. 5. Analysis of physicochemical characterization of silica nanoparticles. (A) FT-IR spectra of amine functionalized silica nanoparticles and Polyallylamine hydrochloride (PAH), (B) TGA analysis of amine functionalized silica nanoparticles.

피크는 2950 cm^{-1} 의 피크를 통해서 확인 가능하다. 또한 3450 cm^{-1} 의 넓은 피크는 $-\text{NH}_3^+$ 의 N-H stretch vibration을 나타내며, 1차 아민 그룹($-\text{NH}_2$)의 bending vibration을 나타내는 1604 cm^{-1} 와 1540 cm^{-1} 의 두가지 특성 피크를 통해 PAH가 실리카 나노 입자에 안정적으로 도입됨을 확인할 수 있으며, 이는 폴리아민 나노 복합체가 실리카 나노 입자에 포함되어있음을 나타낸다[33-35]. Fig. 5B는 열 중량 분석기를 이용한 실리카 나노입자의 분석 결과이며, 이를 통해 나노 입자에 포함된 유기물을 확인하였다. 폴리아민 나노 복합체를 활용하여 합성된 실리카 나노 입자는 기존의 방법으로 합성된 실리카 입자와 다른 질량 감소 경향성을 보여준다. 일반적인 실리카 입자는 표면에 흡착된 휘발성 용매 분자와 물이 제거되는 단계를 거친 이후에 질량이 거의 변하지 않는다. 하지만, 나노 복합체를 활용하여 합성된 실리카는 PAH의 열 중량 분석 결과와 유사하게 3가지 단계로 나뉜 질량감소가 나타난다[36]. 1) 상대적으로 낮은 온도인 400°C 이하의 온도에서는 물 또는 휘발성 용매가 제거되는 단계이며, 완전한 질량감소를 보여준다. 2) 400°C 에서 500°C 사이의 급격한 질량감소는 PAH의 side chain인 아민 그룹의 제거에 의해서 기

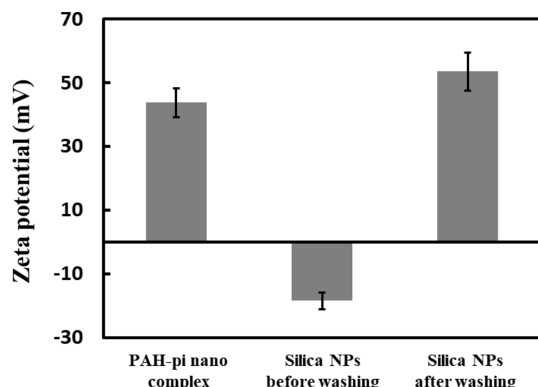


Fig. 6. Zeta potential of PAH-pi nanocomplex, silica nanoparticles before washing, and silica nanoparticles after washing.

인한다. 3) 최종 단계인 500 °C에서 약 700 °C까지의 매우 완만한 질량 감소는 고분자의 주쇄의 분해에 의해 나타난다. 온도에 따라 보여지는 질량감소는 합성된 실리카 입자 내에 PAH가 포함되어 유사한 특성을 보여주며, 분해되지 않고 남은 65.33%의 질량은 모두 무기물질로써 실리카를 나타낸다. 분광분석과 열 중량 분석을 통한 결과는 합성된 실리카 나노입자가 폴리아민 나노 복합체를 내부에 포함하는 형태인 것을 나타낸다.

폴리아민 나노 복합체를 기반으로 형성된 실리카 나노입자의 합성과정은 PAH의 아민 그룹에 의하여 silicic acid의 연속적인 축합 반응을 활용한다. 이 과정에서 실리카 나노입자의 크기는 모든 pH 조건의 나노 복합체의 크기보다 평균적으로 작게 합성된다. 이는 실리카 나노입자의 합성과정에서 나노 복합체의 일부는 실리카 나노입자로 완벽하게 전환되지 않았음을 의미한다. Silicic acid의 축합 반응은 양성자의 이동에 따라서 반응이 진행되는데, 이때 인산 이온은 활성화 에너지를 낮춰주는 역할을 한다[37]. 나노 복합체의 중심부와 달리 바깥 계면은 상대적으로 인산 이온의 농도가 낮기 때문에 축합 반응이 활발히 일어나지 않고 나노 복합체의 일부만 실리카 나노입자로 전환된다. Fig. 6의 표면전하 측정 결과는 pH 7의 수용액 조건에서 각기 다른 나노 복합체 및 실리카 나노입자의 표면전하를 나타낸다. 초기 폴리아민 나노 복합체는 밀도 높은 아민 그룹의 존재로 인해 매우 높은 양전하를 띠고 있다. 하지만 silicic acid가 첨가된 후 실리카 나노입자의 합성이 완료된 후 세척하지 않은 입자의 경우 약한 음전하를 띠고 있다. 세척과정을 거치지 않은 경우에는 나노 복합체를 기반으로 합성된 실리카 입자 뿐만 아니라 미 반응 전구체까지 표면전하에 영향을 준다. 반면에 낮은 농도의 염산을 이용해 세척을 진행한 입자의 표면전하는 세척을 하지 않은 입자와 다르게 양전하를 띄게 된다. 세척과정에서 실리카 나노입자의 표면에 존재하는 미 반응 전구체 뿐만 아니라 인산 이온과 같은 잔여 반응물들이 제거된다. 이로 인해 실리카 나노입자로 완전히 전환되지 않은 일부 PAH 주쇄가 표면에 노출되고, PAH에 존재하는 다량의 아민 그룹으로 인해 실리카 나노입자의 표면전하는 양전하를 띄게 된다.

4. 결 론

본 연구는 생체 모방 촉매를 이용해 기존의 방법 보다 온화한 조건에서 아민 그룹이 도입된 실리카 나노입자를 합성하였다. 생체

모방 촉매로써 PAH와 인산 이온을 이용하여 나노 복합체를 제작하였으며, 복합체의 다량의 아민 그룹을 통해 silicic acid의 다중 축합 반응을 유도함으로써 실리카 나노 입자를 합성하였다. 초기 나노 복합체는 pH 조건에 따라 다양한 크기로 합성되며, 이를 통해 실리카 나노입자의 크기조절 또한 용이하였다. 생성된 실리카 나노입자의 물리 화학적 특성분석을 통해 아민 그룹이 존재하는 다량의 PAH가 나노 입자의 표면과 내부에 안정적으로 도입되는 것을 확인하였다. 결과적으로 생체 모방 촉매를 이용한 실리카 합성은 실리카 나노입자의 합성과 실리카 나노 입자의 표면에 아민 그룹의 도입이 동시에 가능케 하였다. 본 연구의 실리카 나노 입자 합성 메커니즘은 정밀한 pH 조절을 통해 더욱 넓은 범위의 크기조절이 가능할 수 있다. 따라서 본 연구는 약물 전달 물질의 합성 또는 표면 기능화 같은 분야에 널리 응용될 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비에 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

References

- Drummond, C., McCann, R. and Patwardhan, S. V., "A Feasibility Study of the Biologically Inspired Green Manufacturing of Precipitated Silica," *Chem. Eng. J.*, **244**, 483-492(2014).
- He, Q. and Shi, J., "Mesoporous Silica Nanoparticle Based Nano Drug Delivery Systems: Synthesis, Controlled Drug Release and Delivery, Pharmacokinetics and Biocompatibility," *J. Mater. Chem.*, **21**(16), (2011).
- Jeon, H. S., Park, S. E., Ahn, B. and Kim, Y. K., "Enhancement of Biodiesel Production in Chlorella Vulgaris Cultivation Using Silica Nanoparticles," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **22**(2), 136-141(2017).
- Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y. F., Hu, M. Z. C., Schaefer, D. W. and Harris, M. T., "Size, Volume Fraction, and Nucleation of Stober Silica Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **266**(2), 346-358(2003).
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62-69(1968).
- An, C. Y., Lee, B. H. and Song, K. C., "Preparation of Hydrophilic Coating Films by using of Aminosilane and Colloidal Silica," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 247-252(2017).
- Graf, C., Gao, Q., Schutz, I., Noufele, C. N., Ruan, W., Posselt, U., Korotianskiy, E., Nordmeyer, D., Rancan, F., Hadam, S., Vogt, A., Lademann, J., Haucke, V. and Ruhl, E., "Surface Functionalization of Silica Nanoparticles Supports Colloidal Stability in Physiological Media and Facilitates Internalization in Cells," *Langmuir*, **28**(20), 7598-7613(2012).
- Lee, E. K., Cho, K., Kim, S. K., Lim, J. S. and Kim, J. N., "Control of Water-Adsorption properties of Mesoporous Silica and MOF by Ion Exchange and Salt Impregnation," *Clean Technol.*, **24**(1), 55-62(2018).
- Kim, D. Y., Jin, S. H., Jeong, S. G., Lee, B., Kang, K. K. and Lee, C. S., "Microfluidic Preparation of Monodisperse Polymeric Microspheres Coated with Silica Nanoparticles," *Sci. Rep.*, **8**(1),

- 8525(2018).
10. Nguyen, T. H., Mai, N. T., Reddy, V. R. M., Jung, J. H. and Truong, N. T. N., "Synthesis of Silica Aerogel Particles and its Application to Thermal Insulation Paint," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(10), 1803-1809(2020).
11. Moon, S. Y., Naik, B. and Park, J. Y., "Photocatalytic Activity of Metal-decorated $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Hybrid Photocatalysts Under Water Splitting," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(8), 2325-2329(2016).
12. Rahman, I. A. and Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-gel: Size-dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-polymer Nanocomposites - A Review," *J. Nanomater.*, **2012**, 1-15(2012).
13. Hench, L. L. and West, J. K., "The Sol-gel Process," *Chem. Rev.*, **90**(1), 33-72(1990).
14. Liberman, A., Mendez, N., Trogler, W. C. and Kummel, A. C., "Synthesis and Surface Functionalization of Silica Nanoparticles for Nanomedicine," *Surf. Sci. Rep.*, **69**(2-3), 132-158(2014).
15. Bagwe, R. P., Hilliard, L. R. and Tan, W., "Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding," *Langmuir*, **22**(9), 4357-4362(2006).
16. Hsiao, I. L., Fritsch-Decker, S., Leidner, A., Al-Rawi, M., Hug, V., Diabate, S., Grage, S. L., Meffert, M., Stoeger, T., Gerthsen, D., Ulrich, A. S., Niemeyer, C. M. and Weiss, C., "Biocompatibility of Amine-functionalized Silica Nanoparticles: The Role of Surface Coverage," *Small*, **15**(10), 1805400(2019).
17. Miller, P. J. and Shantz, D. F., "Covalently Functionalized Uniform Amino-silica Nanoparticles. Synthesis and Validation of Amine Group Accessibility and Stability," *Nanoscale Adv.*, **2**(2), 860-868(2020).
18. Wohl, B. M. and Engbersen, J. F., "Responsive Layer-by-layer Materials for Drug Delivery," *J. Control. Release*, **158**(1), 2-14(2012).
19. Li, J., Qu, X., Payne, G. F., Zhang, C., Zhang, Y., Li, J., Ren, J., Hong, H. and Liu, C., "Biospecific Self-assembly of a Nanoparticle Coating for Targeted and Stimuli-responsive Drug Delivery," *Adv. Funct. Mater.*, **25**(9), 1404-1417(2015).
20. Meng, H., Liong, M., Xia, T., Li, Z., Ji, Z., Zink, J. I. and Nel, A. E., "Engineered Design of Mesoporous Silica Nanoparticles to Deliver Doxorubicin and p-glycoprotein Sirna to Overcome Drug Resistance in a Cancer Cell Line," *ACS Nano*, **4**(8), 4539-4550(2010).
21. Lutz, K., Groger, C., Sumper, M. and Brunner, E., "Biomimetic Silica Formation: Analysis of the Phosphate-induced Self-assembly of Polyamines," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(14), 2812-2815(2005).
22. Kang, K. K., Oh, H. S., Kim, D. Y., Shim, G. and Lee, C. S., "Synthesis of Silica Nanoparticles Using Biomimetic Mineralization with Polyallylamine Hydrochloride," *J. Colloid Interface Sci.*, **507**, 145-153(2017).
23. Kim, D. Y., Seo, J. H., Lee, B., Kang, K. K. and Lee, C. S., "Synthesis of Polymer-silica Hybrid Particle by Using Polyamine Nano Complex," *Clean Technol.*, **27**(2), 115-123(2021).
24. Neville, F., Murphy, T. and Wanless, E. J., "The Formation of Polyethyleneimine-trimethoxymethylsilane Organic-inorganic Hybrid Particles," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, **431**, 42-50(2013).
25. Nguyen, Q. X., Belgard, T. G., Taylor, J. J., Murthy, V. S., Halas, N. J. and Wong, M. S., "Water-phase Synthesis of Cationic Silica/polyamine Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **24**(8), 1426-1433(2012).
26. Lechner, C. C. and Becker, C. F. W., "Exploring the Effect of Native and Artificial Peptide Modifications on Silaffin Induced Silica Precipitation," *Chem. Sci.*, **3**(12), (2012).
27. Cranford, S. W., Ortiz, C. and Buehler, M. J., "Mechanomutable Properties of a Paa/pah Polyelectrolyte Complex: Rate Dependence and Ionization Effects on Tunable Adhesion Strength," *Soft Matter*, **6**(17), (2010).
28. Pismenskaya, N., Laktionov, E., Nikonenko, V., El Attar, A., Auclair, B. and Pourcelly, G., "Dependence of Composition of Anion-exchange Membranes and Their Electrical Conductivity on Concentration of Sodium Salts of Carbonic and Phosphoric Acids," *J. Membr. Sci.*, **181**(2), 185-197(2001).
29. Tran, T. N., Anh Pham, T. V., Phung Le, M. L., Thoa Nguyen, T. P. and Tran, V. M., "Synthesis of Amorphous Silica and Sulfonic Acid Functionalized Silica Used as Reinforced Phase for Polymer Electrolyte Membrane," *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**(4), (2013).
30. Zhao, F., Wang, X., Ding, B., Lin, J., Hu, J., Si, Y., Yu, J. and Sun, G., "Nanoparticle Decorated Fibrous Silica Membranes Exhibiting Biomimetic Superhydrophobicity and Highly Flexible Properties," *RSC Adv.*, **1**(8), (2011).
31. Nakagawa, T. and Soga, M., "A New Method for Fabricating Water Repellent Silica Films Having High Heat-resistance Using the Sol-gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **260**(3), 167-174(1999).
32. Guo, M., Ding, B., Li, X., Wang, X., Yu, J. and Wang, M., "Amphiphobic Nanofibrous Silica Mats with Flexible and High-heat-resistant Properties," *J. Phys. Chem. C*, **114**(2), 916-921(2010).
33. Mathapa, B. G. and Paunov, V. N., "Fabrication of Novel Cyclodextrin-polyallylamine Hydrochloride co-polymeric Microcapsules by Templating Oil-in-water Emulsions," *Soft Matter*, **9**(19), (2013).
34. Serrano, M. P., Rafti, M., Thomas, A. H. and Borsarelli, C. D., "Photosensitizing Properties of Hollow Microcapsules Built by Multilayer Self-assembly of Poly(allylamine hydrochloride) Modified with Rose Bengal," *RSC Adv.*, **9**(33), 19226-19235(2019).
35. Paltrinieri, L., Wang, M., Sachdeva, S., Besseling, N. A. M., Sudhölter, E. J. R. and de Smet, L. C. P. M., "Fe₃O₄ nanoparticles Coated with a Guanidinium-functionalized Polyelectrolyte Extend the pH Range for Phosphate Binding," *J. Mater. Chem. A*, **5**(35), 18476-18485(2017).
36. Zhao, H. C., Wu, X. T., Tian, W. W. and Ren, S. T., "Synthesis and Thermal Property of Poly(allylamine hydrochloride)," *Adv. Mat. Res.*, **150**, 1480-1483(2010).
37. Kuo, P. L., Chen, W. F. and Liang, W. J., "Proton Transportation in an Organic-inorganic Hybrid Polymer Electrolyte Based on a Polysiloxane/poly(allylamine) Network," *J. Polym. Sci.*, **43**, 3359-3367(2005).

Authors

Dong-Yeong Kim: Ph.D candidate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea; dongyeong4402@gmail.com

Jae Seong Kim: Ph.D candidate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea; pro1jsk@naver.com

Chang-Soo Lee: professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea; rhadam@cnu.ac.kr