



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월08일  
(11) 등록번호 10-1733126  
(24) 등록일자 2017년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 31/06 (2006.01) A61K 41/00 (2006.01)  
A61K 47/48 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)  
C02F 1/30 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)  
B82Y 5/00 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 31/065 (2013.01)  
A61K 41/0057 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0162170  
(22) 출원일자 2016년11월30일  
심사청구일자 2016년11월30일  
(56) 선행기술조사문헌  
EP1462415 A2  
KR1020120121409 A  
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical  
Volume 381, January 2014, Pages 9-15

(73) 특허권자  
울산과학기술원  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
(72) 발명자  
이창하  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
이흥신  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인지원, 심성렬, 김지원

전체 청구항 수 : 총 10 항

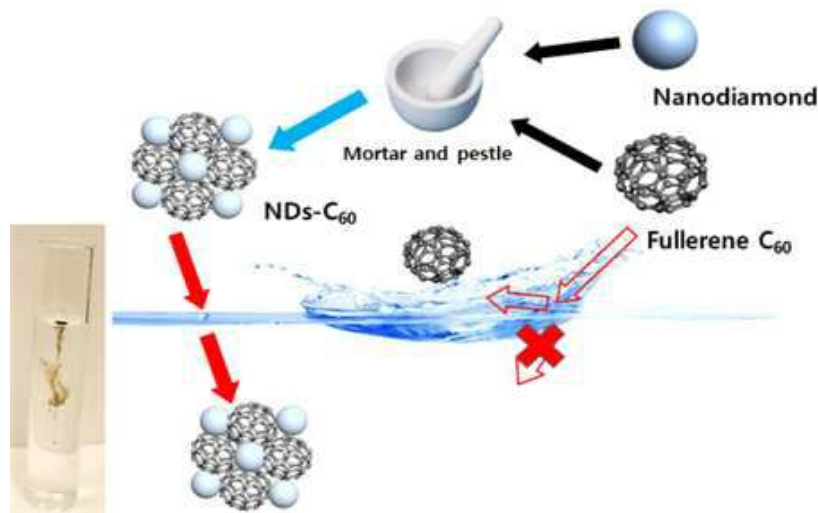
심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 수용성 풀러렌-나노다이아몬드의 나노복합체, 제조 방법 및 이를 이용한 오염물질 및 암세포를 제거하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 제조방법 및 광제어를 통해 오염물질 및 암세포를 제거하는 제거장치 및 제거방법에 관한 것으로, 산 세척된 나노다이아몬드와 표면산화된 나노다이아몬드의 표면 개질을 통하여 표면 개질된 나노다이아몬드를 제조하고, 제조된 나노다이아몬드와 풀러렌을 혼합 분쇄하여 입자 크기가 수백 나노미터 크기의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조할 수 있다. 또한, 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 광조사하여 수중 오염물질을 및 암세포를 제거 할 수도 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*A61K 47/48015* (2013.01)

*A61K 47/48961* (2013.01)

*C01B 31/0213* (2013.01)

*C02F 1/30* (2013.01)

*B82Y 40/00* (2013.01)

*B82Y 5/00* (2013.01)

(72) 발명자

**이중석**

전라남도 목포시 죽산로40번길 24

**김재홍**

미국 코네티컷주 메디슨 86 쿠아일런

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485013774

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수오염방지기술개발

연구과제명 활성화제를 이용한 과황산염 기반의 고효율 유류오염 토양 정화제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.04.01 ~ 2017.03.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

나노다이아몬드를 산 세척하는 단계;

상기 산 세척된 나노다이아몬드를 표면산화시킴으로써 표면을 개질하는 단계; 및

상기 표면 개질된 나노다이아몬드 및 풀러렌(Fullerene)을 기설정된 중량비로 혼합하여 분쇄하는 단계를 포함하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산 세척하는 단계는, 나노다이아몬드를 강산으로 처리한 후, 증류수로 세척하는 것을 특징으로 하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면산화는, 상기 산 세척된 나노다이아몬드를 400℃ 내지 500℃에서 3시간 내지 6시간 동안 열처리하고, 상기 열처리된 나노다이아몬드를 평형냉각시키는 것을 특징으로 하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 풀러렌은 C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub> 또는 C<sub>90</sub> 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기설정된 중량비는 상기 풀러렌에 대한 상기 표면 개질된 나노다이아몬드의 비(표면 개질된 나노다이아몬드/풀러렌)로, 1/1, 2/1, 5/1 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분쇄는, 입자 상호 간의 충돌에 의한 충격력 및 마찰력으로 나노사이즈의 입자가 생성되는 것을 특징으로 하는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는,

수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체.

## 청구항 8

산세척 및 표면산화된 나노다이아몬드; 및  
폴러렌이 기설정된 중량비로 혼합 분쇄된,  
수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체.

## 청구항 9

산 세척과 표면산화된 나노다이아몬드 및 폴러렌을 기설정된 중량비로 혼합 분쇄함으로써, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는 단계;

상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 투입하는 단계;

상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 대하여 광이 조사되는 단계; 및

상기 광조사에 의해 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )로 수중오염물질을 제거하는 단계;를 포함하는,

나노복합체를 이용하여 광조사에 의해 수중 오염물질을 제거하는 방법.

## 청구항 10

산 세척과 표면산화된 나노다이아몬드 및 폴러렌을 기설정된 중량비로 혼합 분쇄함으로써, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는 단계;

상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 투입하는 단계;

상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 대하여 광이 조사되는 단계; 및

상기 광조사에 의해 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )로 생체 암세포를 제거하는 단계;를 포함하는,

나노복합체를 이용하여 광조사에 의해 암세포를 제거하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수용성 폴러렌-나노다이아몬드의 나노복합체 및 이를 제조하기 위한 방법, 그리고 이를 이용한 광제어를 통하여 오염물질 및 암세포를 제거하기 위한 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴러렌(fullerene)은 축구공모양의 구조로 된 안정된 탄소물질로 극소수성을 띄어 스스로 응집 현상을 나타내는 입자로, 폴러렌은  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  및  $C_{90}$ 으로 합성할 수 있지만 연구에 주로 사용되는 것은  $C_{60}$ 이다.

[0003] 폴러렌은 빛이 있는 조건에서 들뜬 상태가 되어 쉽게 단일항산소( $^1O_2$ )와 같은 활성산소종(reactive oxidants)을 생성할 수 있으며, 빛에 의하여 들뜬 상태로 바뀌어 활성산소종을 생성할 수 있는 특징이 있다.

[0004] 이러한 폴러렌은 수중 유해물질(water pollutants) 및 암세포(cancer cells)을 제어할 수 있는 광민감제로서 기능이 우수하여 환경분야 및 의학분야에서 활용 가능성에 주목받고 있는 물질이다.

[0005] 하지만, 일부 비극성용매에만 용해되기 때문에 산업적 활용이 제한되고 있고, 용매로 사용되는 비극성용매는 인체에 매우 해롭기 때문에 사람들과 밀접한 관련이 있는 곳에는 사용이 불가능하며, 생물학적 용매에 녹지 않는 불용성입자이다.

[0006] 그러나 수용성 폴러렌-나노다이아몬드의 나노복합체의 경우, 폴러렌 특성을 유지하면서 인체에 해로운 비극성용매를 사용하지 않아 인체와 밀접한 분야에서도 사용이 가능해진다

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 목적은 다양한 광원 조건에서 빛 조사를 통해 단일항산소를 생성하는 인체에 무해하면서도 저비용으로 제조가능한 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조방법을 제공하기 위함이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 제1 양상으로, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 개시된다. 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 산 세척 및 표면산화된 나노다이아몬드; 및 풀러렌이 기설정된 중량비로 혼합 분쇄되며, 상기 기설정된 중량비는 1/1, 2/1, 5/1 중 적어도 하나일 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 제2 양상으로, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드의 나노복합체 제조방법이 개시된다. 상기 방법은, 나노다이아몬드를 산 세척하는 단계; 상기 산 세척된 나노다이아몬드를 표면산화시킴으로써 표면을 개질하는 단계; 및 상기 표면 개질된 나노다이아몬드 및 풀러렌(Fullerene)을 기설정된 중량비로 혼합하여 분쇄하는 단계를 포함한다.

[0010] 상기 방법에서 산 세척하는 단계는, 나노다이아몬드를 강산으로 처리한 후, 증류수로 세척함으로써 이루어질 수 있으며, 상기 방법에서 표면산화라 함은, 상기 산 세척된 나노다이아몬드를 400℃ 내지 500℃에서 3시간 내지 6시간 동안 열처리하고, 상기 열처리된 나노다이아몬드를 평형냉각시킴으로써 이루어질 수 있다.

[0011] 한편, 본 발명에 따른 제2 양상에 의한 제조방법에서 혼합 분쇄되는 풀러렌은  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  또는  $C_{90}$  중 적어도 하나일 수 있고, 상기 풀러렌이 상기 표면 개질된 나노다이아몬드와 혼합되는 기설정된 중량비는 1/1, 2/1, 5/1 중 적어도 하나일 수 있다.

[0012] 그리고 본 발명에 따른 제2 양상에 의한 제조방법에서, 상기 분쇄라 함은, 입자 상호 간의 충돌에 의한 충격력 및 마찰력에 의하여 나노사이즈의 입자가 생성될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 제3 양상으로, 나노복합체를 이용하여 광조사에 의해 수중 오염물질을 제거하는 방법이 개시된다. 상기 수중 오염물질 제거방법은, 산 세척과 표면산화된 나노다이아몬드 및 풀러렌을 기설정된 중량비로 혼합 분쇄함으로써, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는 단계; 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 투입하는 단계; 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 대하여 광이 조사되는 단계; 및 상기 광조사에 의해 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )로 수중오염물질을 제거하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명에 따른 제4 양상으로, 나노복합체를 이용하여 광조사에 의해 암세포를 제거하는 방법이 개시된다. 상기 암세포 제거방법은, 산 세척과 표면산화된 나노다이아몬드 및 풀러렌을 기설정된 중량비로 혼합 분쇄함으로써, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는 단계; 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 투입하는 단계; 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 대하여 광이 조사되는 단계; 및 상기 광조사에 의해 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )로 생체 암세포를 제거하는 단계를 포함한다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 비극성용매를 사용하여 결합하지 않아 인체에 해롭지 않아 인체와 연관을 가지는 분야에 적용될 수 있다.

[0016] 또 다른 효과로, 본 발명에 따른 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 제조 방법은, 풀러렌과 나노다이아몬드를 혼합하여 분쇄하는 방법을 이용함으로써, 제조방법이 간단하며 용이하게 제작할 수 있으며, 상업적으로 사용되고 있는 풀러렌 및 나노다이아몬드를 이용함으로써, 저비용으로 수용성 풀러렌-나노다이아몬드를 제조할 수 있다.

[0017] 또 다른 효과로, 본 발명에 따른 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 사용하여 다양한 광원조건에서 단일항산소를 발생시킬 수 있기 때문에, 수질오염물질 제거 및 암세포 제거에 효과적으로 사용할 수 있다.

[0018] 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명에 따른 효과는 전술된 사항에 국한되지 아니하고 폭넓게 인정될 수 있음을 인지할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 제조방법의 흐름도를 도시한다.
- 도 2는 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 제조 과정을 도식화한 모식도이다.
- 도 3은 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 입자 사이즈를 확인한 TEM 사진이다.
- 도 4는 수용성 풀러렌-나노다이아몬드의 나노복합체의 수용액상에서 용해되는지 실험한 사진이다.
- 도 5는 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 평균 입자 분포도를 나타낸 비교도이다.
- 도 6은 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제거반응을 확인하기 위해 푸르푸릴알코올(furfuryl alcohol)를 분해하는 시간을 나타낸 그래프이다.
- 도 7a는 풀러렌, 표면 개질된 나노다이아몬드 및 기설정된 중량비가 다른 1/1, 2/1, 5/1의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체별 UV/Vis 스펙트럼을 통해 흡수하는 광파장을 표시하는 그래프이다.
- 도 7b는 메조 포러스 실리카-풀러렌, 실리카-풀러렌, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 전구체에 담지된 풀러렌의 양을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 푸르푸릴알코올의 분해를 위한 촉매의 농도와 다양한 광원의 영향을 보여주고 있다.
- 도 9는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 다양한 수중 오염물질인 비스페놀-A, 아세트아미노펜, 설파메삭소졸, 라니티딘이 제거되는 것을 확인할 수 있는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 의해 제조된 나노복합체를 이용하여, 광조사에 따른 수중 오염물질을 제거하는 방법의 흐름도를 도시한다.
- 도 11은 본 발명에 의해 제조된 나노복합체를 이용하여, 광조사에 따른 암세포를 제거하는 방법의 흐름도를 도시한다.
- 도 12는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 의한 암세포 제거 상태를 보여주는 그래프이다.
- 도 13은 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체와 암세포를 동시에 배양 한 이후 공초점레이저 현미경 사진을 보여준다.
- 도 14는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 의한 암세포 제거에 관한 실험 그래프이다.
- 도 15는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 수중 오염물질 및 암세포를 제거하는 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 수용성 풀러렌-나노다이아몬드의 나노복합체, 그 제조 방법 및 이를 이용한 오염물질 및 암세포를 제거하기 위한 방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변형이 가해질 수 있고 여러 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예를 도면에 예시하고 상세히 설명하고자 한다.
- [0021] 그러나 본원에 기재된 실시예와 도면의 구성은 본 발명에 대한 예시적인 것으로, 본원의 출원시점에 있어서, 본원의 사상 및 기술 범위에 포함되고 대체가능한 균등물, 변경 내지 변형이 가능한 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명의 예시적인 실시예에 대해 기술됨에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그에 대한 구체적인 설명은 생략될 수 있다.
- [0023] 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조
- [0024] 도 1은 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 제조방법의 흐름도를 도시한다.
- [0025] 먼저, 나노다이아몬드의 산 세척이 이루어진다(S11 단계). 상기 나노다이아몬드는 수 내지 수십 nm의 크기를 갖으며 다이아몬드의 SP3 결합을 이루고 있으며 고결정성과 불순물이 거의 없는 물질로 알려져 있다.
- [0026] 한편, 산 세척은 표면처리의 전처리로서 이용되는 것으로 표면에 생성되어 있는 산화물 스케일이나 녹의 층을 제거하기 위하여 황산, 질산, 염산 같은 산 용액에 담가서 표면을 깨끗하게 만드는 방법인데, 본 발명에서 산

세척은 구체적으로, 1M황산( $H_2SO_4$ )으로 처리한 이후에 증류수(DI water)에 나노다이아몬드를 수차례 세척한다. 상기 산 세척 과정에서 사용되는 증류수는 초순수(Deionized Water, D/I water)로, 물 속에 존재하는 양이온과 음이온을 모두 제거한 물로, 산 세척된 나노다이아몬드에 산성 용액이 남아있지 않게 세척해준다.

[0027] 다음으로, 상기 산 세척된 나노다이아몬드를 표면산화시킴으로써, 상기 산 세척된 나노다이아몬드는 표면개질이 이루어진다(S12 단계). 여기서, 표면산화된 나노다이아몬드는, S11 단계에서 산 세척된 나노다이아몬드를 대기 흐름 조건에서 5시간 동안 약 400℃ 내지 500℃(바람직하게는, 430℃) 열처리한 이후에 서서히 식힘으로써 표면 개질이 이루어지는 것으로 이해될 수 있다. 통상적으로, 열처리는 가열 및 냉각 속도를 조절하여 재료의 특성을 개량하는 조작으로, 온도에 의해 대상 물질에 존재하는 상의 종류 또는 배합을 변화시킬 수 있다.

[0028] 그리고, 상기 표면 개질된 나노다이아몬드 및 풀러렌이 기설정된 중량비에 따라 혼합되어 분쇄(S13 단계)됨으로써, 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 제조된다(S14 단계). 분쇄 기법은 대상 입자를 나노 사이즈로 입자화시킬 수 있는 초미립자 분쇄기를 이용하여, 입자 상호간의 충돌에 의한 충격력 및 마찰력으로 나노사이즈의 입자를 만드는 기법이다.

[0029] 구체적으로, S13 단계의 혼합 및 분쇄에 있어, 나노다이아몬드 및 풀러렌은 1/1, 1/2, 5/1 등과 같이 다양한 중량비로 막사 사발에서 혼합될 수 있고, 상기 막사사발에서 막자를 이용해서 수 회 반복하여 갈아 분쇄가 이루어질 수 있다. 이러한 과정에 따라 S14 단계에서 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 입자의 직경은 수백 나노미터일 수 있다.

[0030] S14 단계에서 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 입자의 직경과 관련하여, 도 3의 TEM(투과 전자현미경) 이미지를 참조한다. 도 4a는 나노다이아몬드 입자를, 도 4b는 풀러렌 입자를, 그리고 도 4c는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 입자 표면을 나타낸다. 도 4d는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 입자 표면을 확대하여 촬영한 것인데, 본 발명에 따라 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체 입자 크기는 수백 나노미터 크기로 대부분 뭉쳐져 있는 형태를 나타내고 있으며, 도 4d와 같이, 분쇄 단계(S13 단계)를 거치면서 나노다이아몬드 입자가 풀러렌 표면에 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0031] 도 2는 본 발명의 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제조하는 방법에 관한 일 실시예의 모식도로, 도 1에 따라 설명된 제조방법의 흐름도에 관한 이해의 편의를 위해 도시된다.

[0032] 상기 풀러렌은 단독으로 사용할 경우 물에 녹지 않으나, 상기 표면 개질된 나노다이아몬드와 기설정된 중량비를 갖도록 풀러렌을 혼합하여 분쇄하여 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체(NDs- $C_{60}$ )을 제조함으로써 물에 용해됨을 알 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드의 나노복합체가 물에서 용해되는지를 실험한 이미지인 도 4를 참조한다.

[0033] 도 4에서 좌측 병의 풀러렌  $C_{60}$ 은 물에 녹지 않아 원형 그대로를 유지하여, 물 표면 위에 떠있는 반면, 도 4에서 우측 병의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체(NDs- $C_{60}$ )는 물에 넣으면 물에서 확산되어 퍼져나감을 확인하여, 본 발명에 따라 제조된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 물에 용해됨을 확인할 수 있다.

[0035] 광조사에 따른 수중 오염물질을 제거하는 방법의 실시예

[0036] 본 발명에서 제조한 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 이용하여 실험을 진행 하였다.

[0037] 기존의 풀러렌 기반의 수용성 나노복합체와 비교를 위해서 메조 포러스 실리카-풀러렌(MCM-41- $C_{60}$ ), 실리카-풀러렌( $SiO_2$ - $C_{60}$ )을 추가로 제조하여 비교하였다.

[0038] 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에서 생성되는 단일항산소의 정성 및 정량은 푸르푸릴알코올(furfuryl alcohol)의 분해를 통해서 확인하였다.

[0039] 사용되는 단일항산소는 활성산소종(ROS, Reactive Oxidative Species) 중 하나로 활성산소종은 자연계 환경 내에서 다양한 근원을 통해 발생 하게 된다.(예컨대, 광화학적 산화 또는 광화학적 방출). 그 발생 요인 중 하나로 가시광선, 자외선,  $\gamma$ -선,  $\lambda$ -선 및 오존 등의 작용에 의해 생성된다. 그리고 생물학적으로는 생물체 내의 미토콘드리아의 신진대사와 활성화의 중요한 영향으로 발생하기도 한다. 활성산소종은 강력한 산화력을 가지고 있기 때문에 자연계 내에 존재하는 유기화합물질 및 인위적으로 발생된 오염물질에 대한 광화학적 산화제로 작용할 수 있게 된다.

[0040] 본 발명에서 사용한 수중 오염물질로는 비스페놀-A(bisphenol A), 아세트아미노펜(acetaminophen), 설파메삭소졸

(sulfamethoxazole), 라니티딘(ranitidine)등으로 실험하였다.

- [0041] 본 발명에서 광 기반 실험은 다양한 광원(UV-A light, fluorescent light(FL), visible light)으로 교체 할 수 있는 광 반응기를 제작하여 진행하였고, 다양한 광원의 적용 가능성을 검토하기 위해서 제논램프(xenon arc lamp)와 레이저 광원(laser 532nm, laser 630nm)을 사용하였다.
- [0042] 초기 반응용액의 pH는 산(HClO<sub>4</sub>)과 염기(NaOH)로 반응용액의 초기 pH를 조절하여 실험하였다.
- [0043] 실험결과, 본 발명의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 여타 메조 포러스 실리카-풀러렌 나노복합체와 실리카-풀러렌 나노복합체와 비교해서 담지된 풀러렌의 양이 아주 높게 나타났으며, 이로 인해 생성되는 단일항산소의 생성 또한 가장 높게 나타났다.
- [0044] 본 발명의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 담지된 풀러렌의 양이 증가할수록 단일항산소의 생성이 증가하였다. 또한 다양한 광원의 조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 빠른 단일항산소의 생성 속도를 보였다. 특히 여타 광원과 비교해 제논 램프 조사조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 아주 빠른 단일항산소의 생성속도를 보였다.
- [0045] 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 광원이 없는 조건에서도 대부분의 오염물질을 쉽게 흡착 제거하는 것으로 나타났다. 특히 가시광 조사가 있는 조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 대부분의 오염물질에 대해서 2시간 동안 100% 제거되는 경향을 보였다.
- [0047] 광조사에 따른 암세포를 제거하는 방법의 실시예
- [0048] 본 발명에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하여 실험하였다.
- [0049] 본 발명에서 광 기반 암세포 제어 실험은 가시광원(visible light)으로 교체 할 수 있는 광 반응기를 제작하여 진행하였고, 실험용 쥐의 종양 제어 실험은 레이저를 광원(laser 532nm)으로 사용하였다.
- [0050] 본 발명에서 모든 실험은 pH를 조절하지 않고 진행하였다.
- [0051] 본 발명에서 사용한 암세포는 16F10 melanoma cells를 사용하였고, 암세포의 농도는 10000 cell/well로 조절하여, 일정량의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 주입한 이후에 4시간 동안 배양하고 3시간 동안 광기반 암세포 제어 실험을 진행하였다.
- [0052] 본 발명에서 암세포의 제거효율은 셀타이터 용액(celltiter blue solution)을 이용하여 형광(fluorescent light)을 측정함으로써 평가하였다.
- [0053] 본 발명에서 실험에 사용한 쥐는 6-8주 정도 자란 암컷 쥐를 C57BL16 Mouse strain을 사용하였다. 실험용 쥐는 5분 동안 마취제(Isoflurane)를 이용해서 쥐를 마취한 이후에 피하지방에 암세포를 주입하였고 1주일 동안 배양한 이후에 암 조직이 1cm<sup>3</sup>일 때 종양제거 실험을 하였다.
- [0054] 실험결과, 가시광 조사 조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 효과적으로 암세포를 제거하는 것으로 나타났다. 또한 암세포의 제거 경향은 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 투입이 증가할수록 높게 나타났다.
- [0055] 2시간 동안 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체와 암세포를 동시 배양한 이후에 암세포의 공초점레이저 현미경(Confocal Laser Scanning Microscope: CLSM) 사진을 확인한 결과 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 일정 시간 배양 이후에 암세포의 표면 혹은 내부에서 쉽게 관찰되었다.
- [0056] 레이저 조사 조건에서의 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 의한 실험용 쥐의 종양 제거 결과 레이저 조사 조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 효과적으로 실험용 쥐의 종양을 제거하는 것으로 나타났다. 또한 레이저 조사 조건에서 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 종양에 걸린 실험용 쥐의 수명 또한 연장 하는 것으로 나타났다.
- [0058] 도 5는 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 평균 입자 분포도를 나타내는데, 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 분쇄 횟수에 따라 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 입자의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0059] 도 5a는 나노다이아몬드(NDs)와 비교하여 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 분쇄 횟수에 따른 입자 크기의 분포를, 5b는 나노다이아몬드(NDs)와 비교하여 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체의

분쇄 횟수에 따른 입자의 평균크기를 나타낸다.

- [0060] 도 6은 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 제거반응을 확인하기 위해 푸르푸릴알코올(furfuryl alcohol)를 분해하는 시간을 통하여 확인하였다.
- [0061] 도 6a는 상기 폴러렌, 상기 표면 개질된 나노다이아몬드 및 기설정된 중량비가 다른 1/1, 2/1, 5/1의 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 푸르푸릴알코올의 시간에 따른 분해정도를 확인한 그래프로, 폴러렌 및 나노다이아몬드만을 이용한 것보다 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 분해정도가 뛰어난 것을 확인할 수 있으며, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 5/1의 비율로 제조된 것보다 1/1 비율로 제조된 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 더 큰 분해정도가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 6b는 메조 포러스 실리카-폴러렌(MCM-41-C<sub>60</sub>), 실리카-폴러렌(SiO<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>), 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체, Azide ion을 가지는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 및 L-histidine을 가지는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 푸르푸릴알코올의 시간에 따른 분해정도를 확인한 그래프로, L-histidine을 가지는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 푸르푸릴알코올을 거의 분해하지 못하였고, 다음으로 Azide ion을 가지는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체, 실리카-폴러렌, 메조 포러스 실리카-폴러렌, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체순서로 푸르푸릴알코올에 분해정도를 보였고, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 가장 많은 분해정도를 보였다.
- [0063] 도 7a는 상기 폴러렌, 상기 표면 개질된 나노다이아몬드 및 기설정된 중량비가 다른 1/1, 2/1, 5/1의 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체별 UV/Vis 스펙트럼을 통해 흡수하는 광파장을 표시하는 그래프이다. 폴러렌은 모든 광파장에서 반응을 보이지 않았고, 나노다이아몬드는 300nm이하의 파장에서 높은 흡수를 보이거나 600nm 파장으로 갈수록 흡수가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 경우 1/1 중량비를 가지는 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 가장 높은 광파장 흡수를 보여주고 이어, 2/1, 5/1순으로 광파장을 흡수하는 것을 확인할 수 있다.
- [0064] 도 7b는 메조 포러스 실리카-폴러렌(MCM-41-C<sub>60</sub>), 실리카-폴러렌(SiO<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>), 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 전구체에 담지 된 폴러렌의 양을 나타내는 그래프로, 메조 포러스 실리카-폴러렌은 전구체를 가장 적게 담지하였고, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 가장 많은 전구체를 담지하는 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 8은 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 푸르푸릴알코올의 분해를 위한 촉매의 농도와 다양한 광원의 영향을 설명하기 위한 도면이다.
- [0066] 도 8a는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 촉매 농도에 따른 그래프를 도시하며, 담지된 폴러렌의 양이 증가할수록 단일항산소의 생성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 8b는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 다양한 광원의 조건에서 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 단일항산소의 생성속도에 관한 그래프이다.
- [0068] UV, 형광 가시광선 영역에서는 비슷한 수준의 단일항산소가 생성되는 것을 확인할 수 있었고, 레이저의 경우 파장별로 단일항산소를 생성하는 속도에서 차이가 나타났으며, 광원 중 제논램프가 가장 빠른 속도로 단일항산소를 생성하는 것으로 나타났다.
- [0069] 도 9는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 다양한 수중 오염물질인 비스페놀-A(bisphenol A), 아세트아미노펜(acetaminophen), 설파메탁소졸(sulfamethoxazole), 라니티딘(ranitidine)가 제거되는 것을 확인할 수 있는 그래프이다.
- [0070] 도 9a는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 광조사를 하지 않았을 경우, 상기 오염물질들이 제거되는 변화 그래프이며, 광조사를 하지 않아도 라니티딘은 시간의 경과에 따라 대부분 제거되는 것으로 확인되었으나, 나머지 비스페놀-A, 아세트아미노펜, 설파메탁소졸은 광조사를 하지 않으면 거의 제거되지 않았다.
- [0071] 도 9b는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 광조사를 하였을 경우, 상기 오염물질들이 제거되는 변화 그래프이며, 오염물질인 비스페놀-A, 아세트아미노펜, 설파메탁소졸, 라니티딘이 시간의 경과에 따라 대부분 제거되었다.
- [0072] 도 10은 본 발명에 의해 제조된 나노복합체를 이용하여, 광조사에 따른 수중 오염물질을 제거하는 방법의 흐름도를 도시한다.

- [0073] 먼저, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는데(S101 단계), 본원에서 상술된 양상에 따라 제조되는 것으로, 예컨대 도 1 및 도 2와 관련하여 설명된 과정에 따라 제조될 수 있다.
- [0074] 다음으로, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 오염물질을 포함하는 물에 투입되고(S102 단계), 오염물질을 포함하는 물에 가시광을 조사하여 단일항산소( $^1O_2$ )를 생성하도록 한다(S103 단계).
- [0075] 이렇게 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )가 수중의 오염물질을 제거하는 것이다(S104 단계).
- [0076] 도 11은 본 발명에 의해 제조된 나노복합체를 이용하여, 광조사에 따른 암세포를 제거하는 방법의 흐름도를 도시한다.
- [0077] 먼저, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하는데(S111 단계), 이는 앞서 도 10의 S101 단계와 같이, 본원에서 상술된 양상에 따라 제조될 수 있음을 의미한다.
- [0078] 다음으로, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 암세포에 주입하고(S112 단계), 암세포 주변에 있는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광을 조사하여 단일항산소( $^1O_2$ )를 생성하도록 한다(S113 단계). 이렇게 생성된 단일항산소( $^1O_2$ )가 암세포를 제거하는 것이다(S114 단계).
- [0079] 도 12는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 의한 암세포 제거 상태를 보여주는 그래프이다.
- [0080] 도 12a는 상기 나노다이아몬드와 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광을 조사하지 않았을 때의 암세포가 제거된 %를 나타낸 그래프로, 촉매의 농도가 증가하여도 나노다이아몬드 제거율은 크게 증가하지 않는 반면, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체의 경우 촉매의 농도가 증가할수록 제거율이 커지는 것을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 12b는 상기 나노다이아몬드와 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광을 조사하였을 때의 암세포가 제거된 %를 나타낸 그래프로, 가시광을 조사하였을 때 나노다이아몬드 제거율을 큰 변화가 없었지만, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 촉매농도가 높을수록 많이 제거되는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 도 12c는 상기 나노다이아몬드와 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 실험조건 하의 제거된 암세포 감소율을 보여주는 그래프로, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체는 촉매 양에 따라 암세포 감소의 차이가 크게 나타나는 걸 확인할 수 있다.
- [0083] 도 13은 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체와 암세포를 동시에 배양 한 이후 공초점레이저 현미경 (Confocal Laser Scanning Microscope: CLSM) 사진을 보여준 것으로, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체(a)가 암세포(b)의 표면에 골고루 배양되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0084] 도 14는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 의한 암세포 제거에 관한 실험 그래프이다.
- [0085] 도 14a는 암세포를 배양한 상태의 실험용 쥐를 아무것도 하지 않은 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체만 주입한 쥐, 가시광만을 조사한 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 주입한 뒤 가시광을 조사한 쥐의 네 가지 실험군으로 만들어 시간에 따른 암세포 부피의 변화를 나타내는 그래프로, 아무것도 하지 않은 쥐, 가시광만을 조사한 쥐, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체만 주입한 쥐의 경우 암세포의 크기가 시간경과에 따라 커지는 것으로 나타났다지만, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광을 조사한 쥐의 경우 암세포의 크기가 시간의 경과에 따라 감소하는 것으로 나타났다.
- [0086] 도 14b는 암세포를 배양한 상태의 실험용 쥐를 아무것도 하지 않은 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체만 주입한 쥐, 가시광만을 조사한 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 주입 한 뒤 가시광을 조사한 쥐의 네 가지 실험군으로 만들어 시간에 따른 암세포의 무게 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0087] 도 14c는 암세포를 배양한 상태의 실험용 쥐를 아무것도 하지 않은 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체만 주입한 쥐, 가시광만을 조사한 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 주입 한 뒤 가시광을 조사한 쥐로 시간에 따른 쥐의 수명을 나타낸 그래프로, 아무것도 하지 않은 쥐, 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체만 주입한 쥐, 가시광만을 조사한 쥐는 수명이 15일이 넘지 않았으나, 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광을 조사한 쥐는 30일가량 생존하는 것으로 확인 하였다.
- [0088] 도 15는 상기 수용성 폴러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 수중 오염물질 및 암세포를 제거하는 매커니즘을 나

타내는 모식도이다.

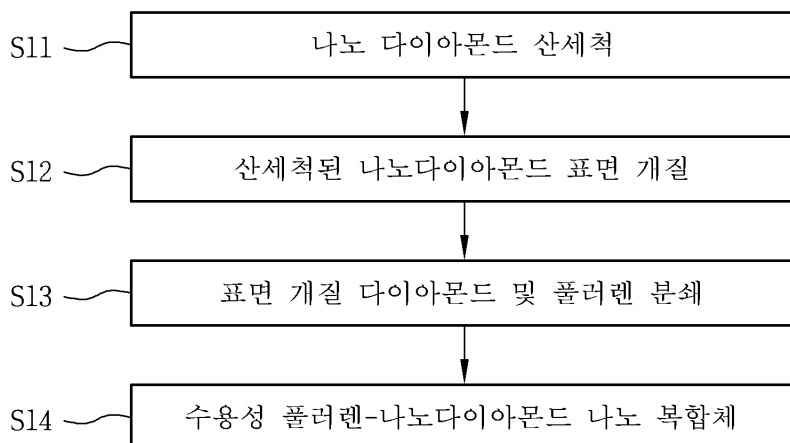
[0089] 상기 풀러렌은 단독으로 사용할 경우 물에 용해되지 않으나, 상기 표면 개질된 나노다이아몬드와 기설정된 중량비를 갖도록 풀러렌을 혼합하여 분쇄하여 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체를 제조하여 물에 용해된다.

[0090] 물에 용해된 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체에 가시광선을 조사하면 상기 수용성 풀러렌-나노다이아몬드 나노복합체가 가지고 있던 삼중항산소( $^3O_2$ )가 단일항산소( $^1O_2$ )로 변화하게 되면서 산화력을 가져 오염물질 및 암세포를 제거할 수 있다.

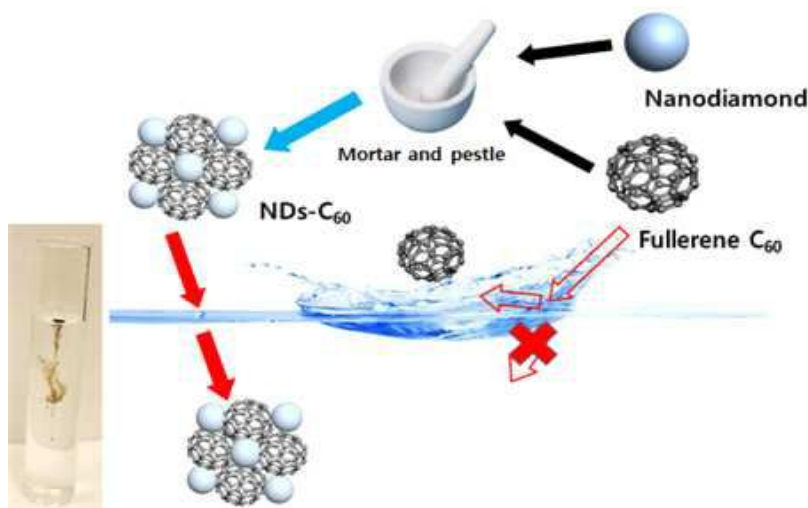
[0091] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형이 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반적 원리는 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 보호범위는 후술될 청구범위에 의해 해석되어야 하며 이와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

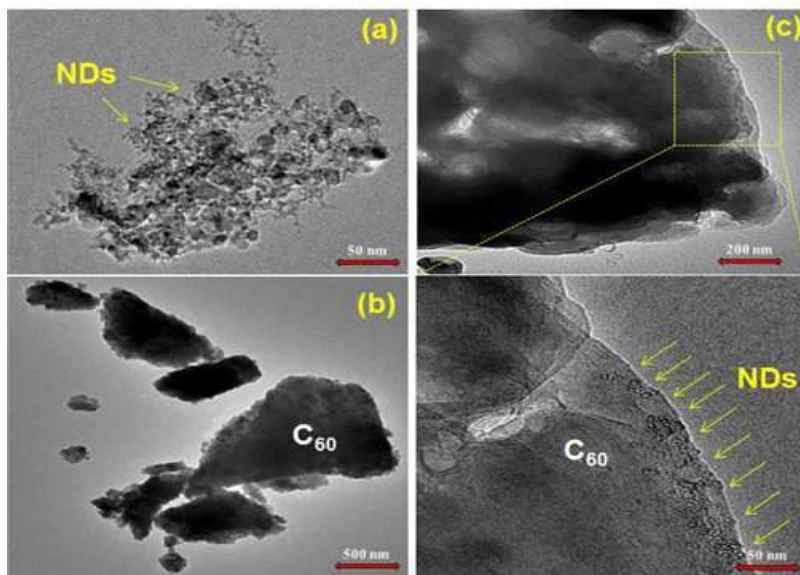
### 도면1



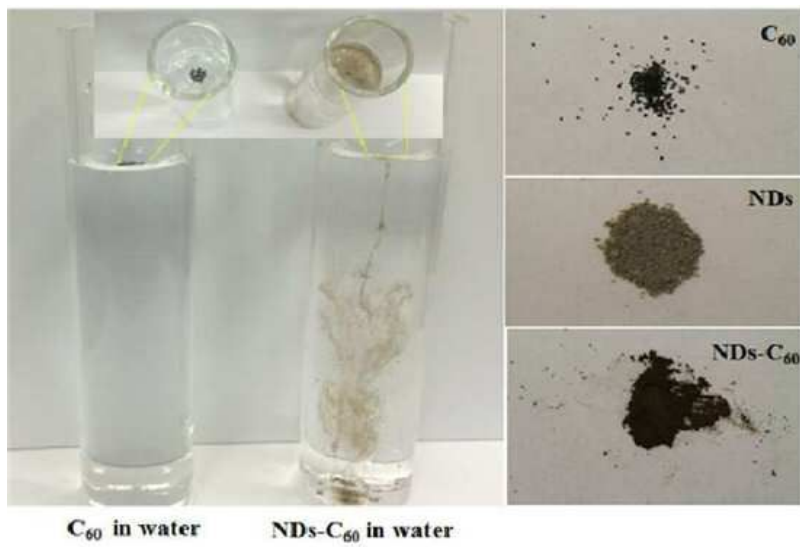
### 도면2



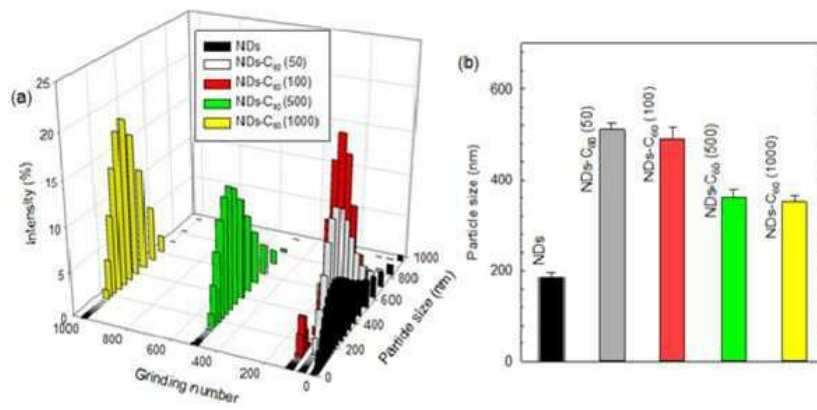
도면3



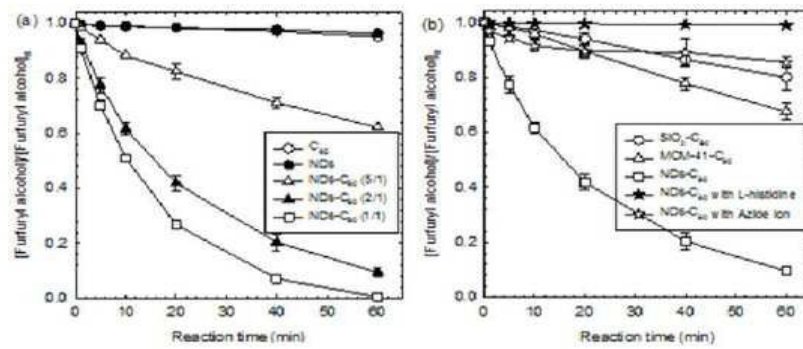
도면4



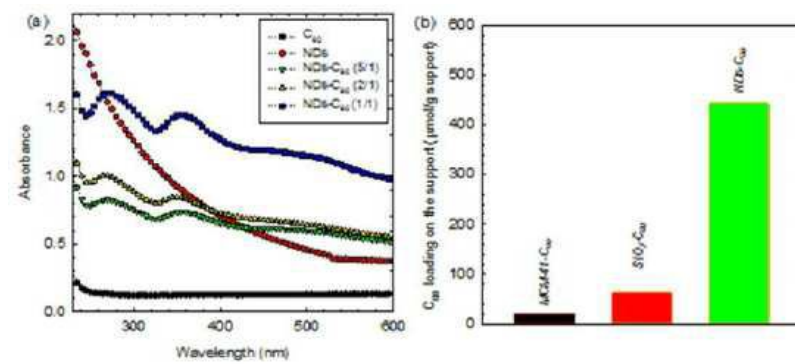
도면5



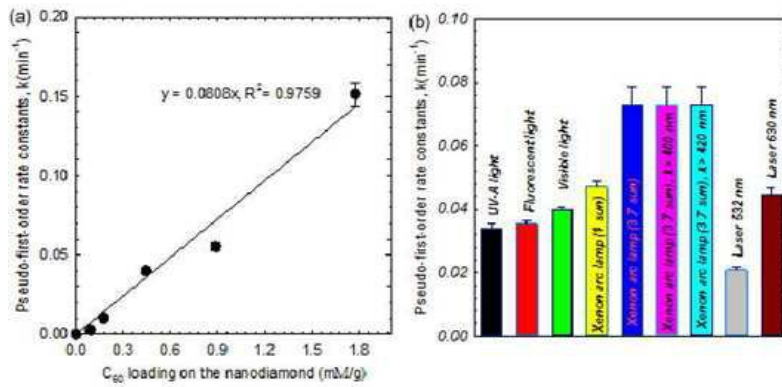
도면6



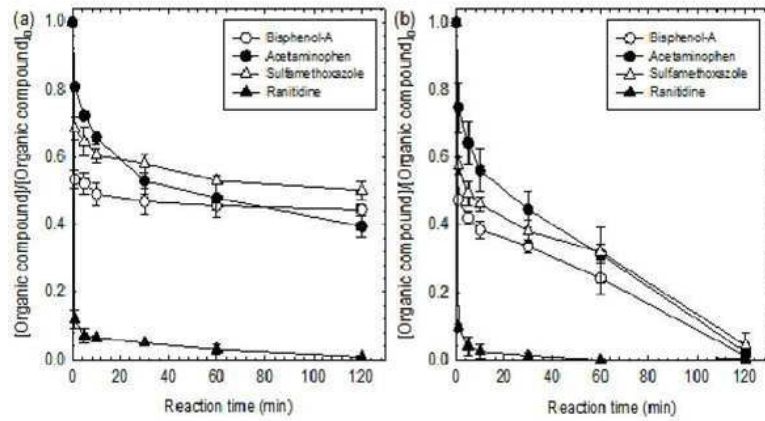
도면7



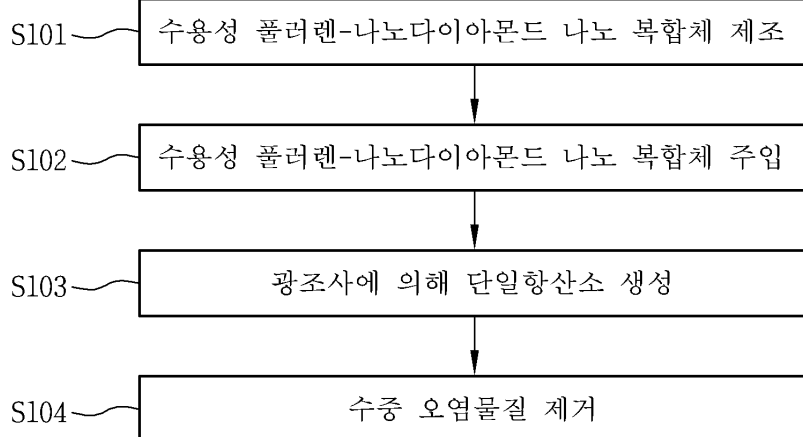
도면8



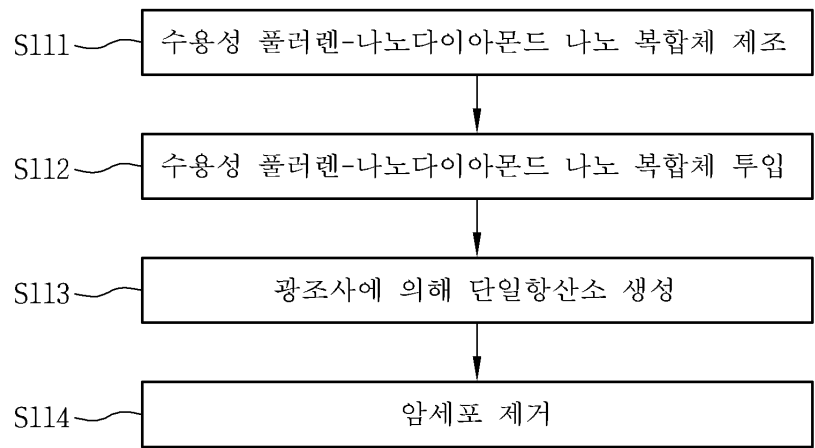
도면9



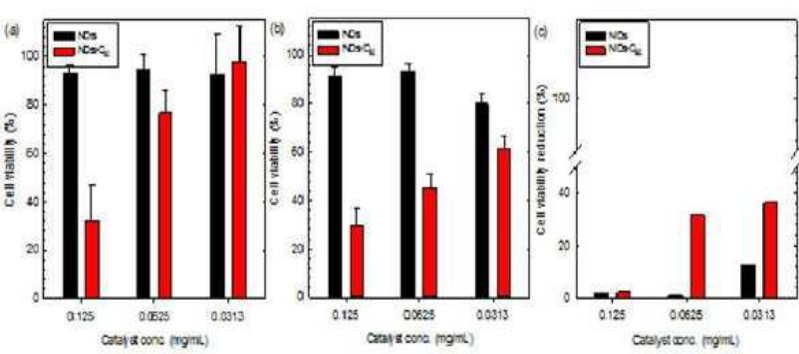
도면10



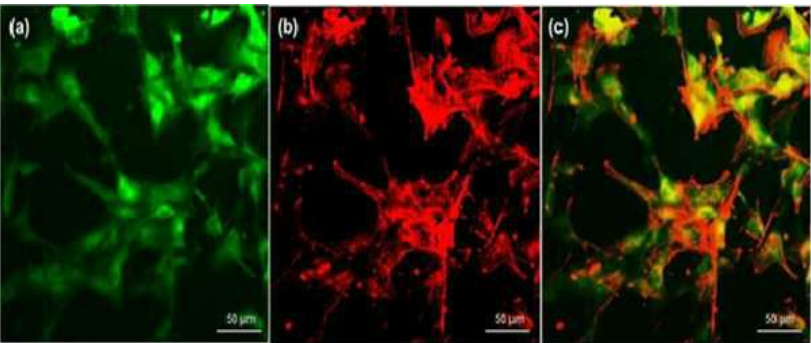
도면11



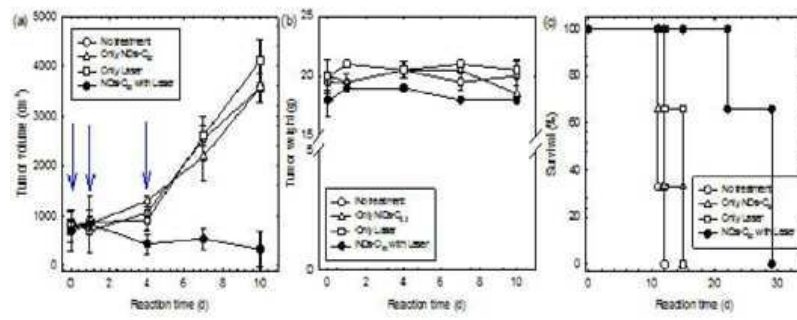
도면12



도면13



도면14



도면15

