(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0007914
(43) 공개일자 2022년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *G01N 21/64* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0085816
(22) 출원일자 2020년07월13일
심사청구일자 2020년07월13일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리6단지아파트 611동 2001호
노원호
인천광역시 서구 승학로495번길 7 서해그랑블 107동 703호
(74) 대리인
이근완

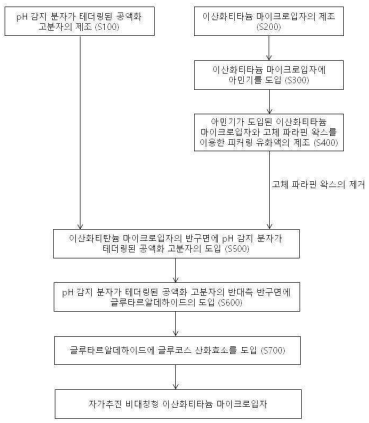
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 글루코스 산화효소가 서로 다른 반구면에 도입되어 자외선뿐만 아니라 가시광 조사 시에 글루코스를 분해함으로써 자가추진이 가능한 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/026 (2013.01)
G01N 21/643 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

글루코스를 분해하는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자로서,

이산화티타늄 마이크로입자;

상기 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 도입되는 아민기;

상기 아민기와 정전기적 인력에 의해 결합되는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자;

상기 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 도입되는 글루타르알데하이드; 및

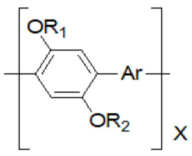
상기 글루타르알데하이드와 공유결합에 의해 결합되는 글루코스 산화효소;를 포함하는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자.

청구항 2

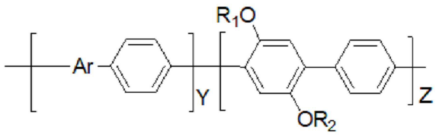
청구항 1에 있어서

상기 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자.

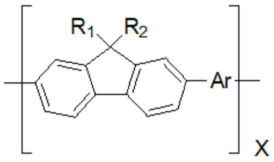
[화학식 1]



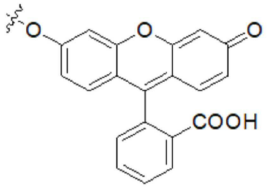
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



화학식 1 내지 3에서 R_1은 C_nH_{2n}-M이고 R_2는 C_nH_{2n}-N이며,

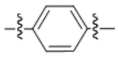
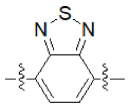
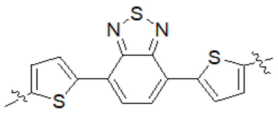
상기 n은 1 내지 20의 정수이며,

M은 [화학식 4]의 플루오레세인이며,

N은 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-OPO_3^{2-}$ 중 어느 하나인 수용성 그룹이며,

또한, X는 화학식 1 혹은 화학식 3의 분자량을 3,000 ~ 100,000 이상을 갖게 하는 정수이며,

Y와 Z의 값은 화학식 2의 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서, Y는 0 내지 0.99의 실수이고, Z는 1-Y이며,

또한, Ar은, , ,  에서 선택되는 어느 하나이다.

청구항 3

pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하는 제 1 단계;

이산화티타늄 마이크로입자를 제조하는 제 2 단계;

상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 아민기를 도입하는 제 3 단계;

상기 제 3 단계에서 제조된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자와 고체 파라핀 왁스를 이용하여 피커링 유화액을 제조하는 제 4 단계;

상기 피커링 유화액의 일측 반구면에 돌출된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 도입하는 제 5 단계;

상기 제 5 단계에서 제조된 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 일측 반구면에 도입된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 제 6 단계; 및

상기 제 6 단계에서 도입된 글루타르알데하이드에 글루코스 산화효소를 도입하는 제 7 단계;를 포함하는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법.

청구항 4

ⅰ) 글루코스 수용액을 준비하고, 상기 글루코스 수용액에 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 혼합하는 단계;

ii) 광원을 조사하여 글루코스를 분해하기 전에 상기 글루코스 수용액을 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 nm에서의 형광 강도를 측정하는 단계;

iii) 광원을 조사하여 글루코스를 분해한 후에 상기 글루코스 수용액을 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 nm에서의 형광 강도를 측정하는 단계; 및

iv) 상기와 같이 측정된 글루코스 수용액의 형광 강도를 아래의 식 (1)에 대입하여 측정하는 단계;를 포함하는 글루코스의 분해율(%)의 측정 방법.

$$\text{글루코스 분해율}(\%) = \frac{\text{광조사 전의 형광 강도} - \text{광조사 후의 형광 강도}}{\text{광조사 전의 형광 강도}} \times 100 \quad \cdots \quad \text{식 (1)}$$

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 광원은 가시광선인 것을 특징으로 하는 글루코스의 분해율(%)의 측정 방법

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 가시광선은 복사에너지가 22 W/m^2이고, 파장(λ)은 400 ~ 800 nm인 것을 특징으로 하는 글루코스의 분해율(%)의 측정 방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자가추진이 가능한 비대칭형(야누스) 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법과 이를 이용한 글루코스 분해 방법 및 글루코스 분해 정도 측정 방법에 관한 것으로써, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 글루코스 산화효소(glucose oxidase, 이하 GOx)가 동일한 이산화티타늄 마이크로입자의 서로 다른 반구면에 도입된 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법을 제시한다. 또한 상기 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면 일측에 도입된 GOx에 의해 글루코스(glucose)가 분해되면서 글루콘산과 과산화수소가 생성되며, 상기 과산화수소는 가시광 하에서 공액화 고분자에 의해 분해되어 산소를 생성한다. 이러한 글루코스와 과산화수소의 분해에 의해 발생하는 확산 현상으로 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 자가추진이 가능함으로써, 글루코스 분해를 더욱 촉진할 수 있게 된다.

[0002] 또한 글루코스 분해에 따른 pH 감소량을 공액화 고분자에 테더링된 pH 감지 분자의 형광 강도 변화를 통하여 글루코스 분해 정도를 측정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 최근 마이크로입자 혹은 나노입자를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 입자들은 반도체성 금속산화물, 황 화합물, 고분자 입자가 대표적이며, 표면적이 넓고 표면 개질이 용이한 이들의 특성을 이용하여 감지, 약물전달 시스템, 광촉매 등의 다양한 분야에서 많이 사용되고 있다. 또한, 이러한 마이크로입자를 마이크로모터로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 마이크로모터는 다양한 에너지원을 기계적 움직임으로 전환하여 스스로 나아갈 수 있는 마이크로물질, 즉 자가추진 할 수 있는 마이크로물질을 의미한다. 상기 마이크로모터가 에너지를 생성하기 위한 연료로서 글루코스, 과산화수소, 우레아 등이 주로 사용된다. 이러한 마이크로모터는 와이어, 관 모양의 다양한 형태로 디자인 되며, 최근에는 구 형태의 마이크로입자 혹은 나노입자를 주로 사용한다.

[0005] 기존의 구 형태를 이용한 마이크로모터는 입자의 표면에 단일 물질을 도입하여 센서, 분해, 치료 등의 분야에 이용하는 경우가 많았으나, 단일 물질이 도입된 마이크로모터는 물질에 따라 응용분야가 한정되기 때문에 또 다른 물질을 함께 도입할 경우에만 응용범위를 넓힐 수 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 마이크로입자 혹은 나노입자의 표면에 두 가지 이상의 물질을 서로 비대칭적으로 도입하여 복합 효과를 나타내는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 이산화티타늄 입자는 다른 반도체 광촉매 입자에 비해 높은 광촉매 활성을 가지는 것으로 알려져 있다. 하지만 태양광의 60%를 차지하는 가시광선 영역의 흡수가 낮아 가시광선 영역에서 광촉매 활성이 낮다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 가시광선 흡수가 가능한 유기 또는 무기 감광분자를 이산화티타늄 입자에 도입하여 감광분자가 흡수한 가시광 에너지를 이산화티타늄입자에 전달하는 방식의 광촉매에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이산화티타늄 입자에 도입되는 감광분자로서 공액화 고분자가 많이 이용되고 있으며, 공액화 고분자는 구조적으로 p-orbital이 중첩되며 포화결합과 불포화결합이 교대로 존재하고 있어 도핑 시 반도체적 특성을 나타낸다. 또한 공액화 고분자는 유기물이 갖는 구조적 다양성에 따라 구조 설계 및 에너지 밴드갭을 원하는

대로 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0008] 종래기술을 살펴보면, 대한민국 공개특허공보 10-2017-0110027호(2017년 10월 10일)에는 소수성(hydrophobicity) 아크릴레이트(acrylate) 모이어티, 음전하성 모이어티 및 자극반응성 중합체 로 이루어진 음전하를 띠는 자극반응성 공중합체와; 소수성 아크릴레이트 모이어티, 양전하성 모이어티 및 자극 반응성 중합체로 이루어진 양전하를 띠는 자극반응성 공중합체; 로 이루어지고, 각각 음전하를 띠는 구획과 양전하를 띠는 구획의 구별되는 구획을 가지는, 상반된 전하를 띤 자극 반응성(stimuli-responsiveness) 이방성 나노 입자를 포함하는 약물 전달체가 제시되어 있고, 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0047793호(2016년 05월 03일)에는 소재 입자; 상기 소재 입자의 표면 중의 일정 부분에만 부착된 광열 나노입자; 및 상기 소재 입자의 표면 중의 광열 나노입자가 부착되지 않은 나머지 부분에만 부착된 자성 나노입자;로 구성된 야누스 입자 형태인 것을 특징으로 하는 살균용 입자가 제시되어 있다.

[0009] 그러나, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입됨으로써 자가추진이 가능한 비대칭형(야누스) 이산화티타늄 마이크로입자는 알려진 바가 없다.

[0010] 따라서 본 발명에서는 가시광의 흡수가 가능한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 글루코스를 분해하는 GOx를 이산화티타늄 마이크로입자의 서로 반대편 반구면에 각각 도입하여 자가추진 및 글루코스의 분해가 가능한 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 제공하고자 한다. 또한 상기 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 이용하여 글루코스의 분해 정도를 측정하는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

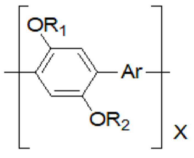
해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 자외선뿐만 아니라 가시광 조사시에 자가추진이 가능함으로써 글루코스의 분해를 더욱 촉진시킬 수 있으며, 더 나아가 글루코스의 분해 정도를 측정할 수 있는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

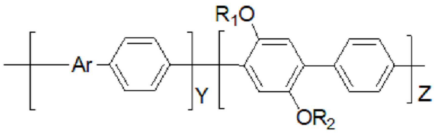
과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 글루코스를 분해하는 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자는, 이산화티타늄 마이크로입자; 상기 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 도입되는 아민기; 상기 아민기와 정전기적 인력에 의해 결합되는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자; 상기 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 도입되는 글루타르알데하이드; 및 상기 글루타르알데하이드와 공유결합에 의해 결합되는 글루코스 산화효소;를 포함하며, 상기 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나이며, 상기 이산화티타늄 마이크로입자의 결정상은 아나타아제(anatase) 형이고, 직경은 1 ~ 5 μm 인 것이 바람직하다.

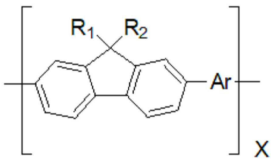
[0016] [화학식 1]

[0017] 

[0019] [화학식 2]

[0020] 

[0022] [화학식 3]

[0023] 

[0025] 또한, 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법은, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하는 제 1 단계; 이산화티타늄 마이크로입자를 제조하는 제 2 단계; 상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자의 표면에 아민기를 도입하는 제 3 단계; 상기 제 3 단계에서 제조된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자와 고체 파라핀 왁스를 이용하여 피커링 유화액을 제조하는 제 4 단계; 상기 피커링 유화액의 일측 반구면에 돌출된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 도입하는 제 5 단계; 상기 제 5 단계에서 제조된 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 일측 반구면에 도입된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 제 6 단계; 및 상기 제 6 단계에서 도입된 글루타르알데하이드에 글루코스 산화효소를 도입하는 제 7 단계;를 포함하며, 상기 이산화티타늄 마이크로입자이 결정상은 아나타제형이고, 직경은 1 ~ 5 ㎛인 것이 바람직하다.

[0026] 그리고, 본 발명에 따른 글루코스의 분해율(%)의 측정 방법은, ⅰ) 글루코스 수용액을 준비하고, 상기 글루코스 수용액에 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 혼합하는 단계; ii) 광원을 조사하여 글루코스를 분해하기 전에 상기 글루코스 수용액을 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 nm에서의 형광 강도를 측정하는 단계; iii) 광원을 조사하여 글루코스를 분해한 후에 상기 글루코스 수용액을 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 nm에서의 형광 강도를 측정하는 단계; 및 iv) 상기와 같이 측정된 글루코스 수용액의 형광 강도를 식 (1)에 대입하여 측정하는 단계;를 포함하며, 상기 광원은 가시광선이며, 복사에너지가 22 W/m^2이고, 파장(λ)은 400 ~ 800 nm인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 GOx가 상기 이산화티타늄 마이크로입자의 서로 다른 반구면에 도입됨으로써, 상기 도입된 공액화 고분자에 의해 가시광을 흡수할 수 있어 자외선뿐만 아니라 가시광 조사 시에도 글루코스를 분해시키는 효과를 갖는다.

[0029] 또한, 상기 글루코스의 분해물인 글루콘산에 의하여 pH가 감소되며, 이에 따라 상기 공액화 고분자에 테더링된 pH 감지 물질의 형광 강도 변화를 일으킴으로써, 글루코스의 분해 정도를 측정할 수 있는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조 공정에 대한 흐름도이며,

도 2는 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조 공정에 대한 모식도이며,

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 시간에 따른 pH 감소율(%)을 나타내는 그래프이며,

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2와 비교예 2의 시간에 따른 pH 감소율(%)을 나타내는 그래프이며,

도 5는 본 발명에 따른 실시예 3과 비교예 3의 시간에 따른 글루코스 분해율(%)을 나타내는 그래프이다.

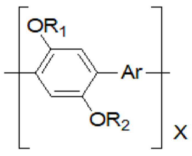
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아닌 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

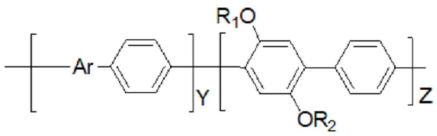
[0034] 이하, 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자 및 그 제조방법에 대하여 첨부된 도면에 의거하여 구체적으로 설명하기로 한다. 본 발명에 첨부된 도 1은 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조 공정에 대한 흐름도이며, 도 2는 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조 공정에 대한 모식도이며, 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 시간에 따른 pH 감소율(%)을 나타내는 그래프이며, 도 4는 본 발명에 따른 실시예 2와 비교예 2의 시간에 따른 pH 감소율(%)을 나타내는 그래프이며, 도 5는 본 발명에 따른 실시예 3과 비교예 3의 시간에 따른 글루코스 분해율(%)을 나타내는 그래프이다.

[0036] 본 발명은 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 아래의 화학식 1 내지 3으로 표시되는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 정전기적 인력으로 도입되고, 또한 상기 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 GOx가 공유 결합으로 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자 및 그 제조방법을 제공한다. 여기서, 상기 마이크로입자는 이산화티타늄 마이크로입자에 한정되지 않고 이산화규소(SiO_2), 산화아연(ZnO), 황화카드뮴(CdS) 등이 가능하며, 이러한 마이크로입자에 아민기를 도입한 후, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자와 GOx를 도입함으로써 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조가 가능하다.

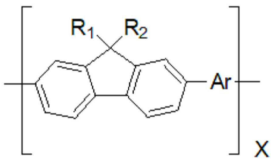
[0038] [화학식 1]

[0039] 

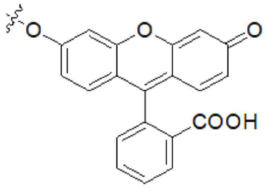
[0041] [화학식 2]

[0042] 

[0044] [화학식 3]

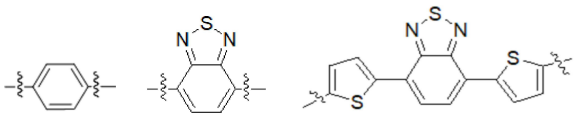
[0045] 

[0047] [화학식 4]

[0048] 

[0050] 화학식 1 내지 3에서 R_1은 C_nH_{2n}-M이며, R_2는 C_nH_{2n}-N이다. 이때 n은 1 내지 20의 정수이다. 또한 M은 [화학식 4]의 구조를 가지는 pH 감지 물질인 플루오레세인(fluorescein)이고, N은 $-SO_3^-$, $-COO^-$ 및 $-OPO_3^{2-}$ 중 어느 하나의 수용성 그룹이다.

[0051] 또한 X는 [화학식 1] 혹은 [화학식 3]의 수평균 분자량을 3,000 내지 100,000이 되도록 하는 정수인 것이 바람직하다. 그리고, Y와 Z의 값은 화학식 2의 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서, Y는 0 내지 0.99의 실수이고, Z는 1-Y인 것이 바람직하다.

[0052] 또한 화학식 1 내지 3에서 Ar은,  에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 화학식 1 내지 3로 표시되는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하는 제 1 단계(S100);와, 이산화티타늄 마이크로입자를 제조하는 제 2 단계(S200);와, 상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자 표면에 아민기를 도입하는 제 3 단계(S300);와, 상기 제 3 단계에서 제조된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 O/W 피커링(Oil-in-Water Pickering) 유화액 제조방법을 통해 유화액을 제조하는 제 4 단계(S400);와, 상기 제 1 단계에서 제조된 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 도입하는 제 5 단계(S500); 상기 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 도입되지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)를 도입하는 제 6 단계(S600); 및 이산화티타늄 마이크로입자에 도입된 글루타르알데하이드를 이용하여 GOx를 도입하는 제 7 단계(S700)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0056] 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0058] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자는 본 발명의 제 1 단계(S100)에서 측쇄가 C_nH_{2n}-M과 C_nH_{2n}-N으로 이루어진 페닐렌 및 플로오렌 화합물과 페닐렌, 벤조싸이아다이아졸(benzothiadiazole) 및 비스싸이에닐벤조싸이아다이아졸(bisthienylbenzothiadiazole)로 이루어진 화합물과의 스즈키 커플링 반응(**Suzuki coupling** reaction)에 의하여 일반적으로 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아

니다.

[0060] 또한, 본 발명의 제 2 단계(S200)에서는 에탄올과 이산화티타늄 전구체인 티타늄 테트라부톡사이드(Titanium tetrabutoxide)를 이용하여 이산화티타늄 마이크로입자를 제조한다.

[0062] 이후, 제 3 단계(S300)에서 제 2 단계(S200)에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자에 3-아미노프로필트리에톡시실레인(3-aminopropyl triethoxysilane, 이하 APTES)을 톨루엔에서 반응함으로써 이산화티타늄 마이크로입자 표면에 아민기를 도입하게 된다.

[0063] 상기와 같이 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 제 4 단계(S400)에서 O/W 피커링(Oil-in-Water Pickering) 유화액 제조방법을 통해 도 2와 같이 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면이 유화액 표면에 삽입되어 고정된다.

[0064] 즉, 상기와 같이 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자가 O/W 피커링 유화액 제조방법에 의해 유화액을 형성하면, 도 2에 도시된 바와 같이 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면이 고체 파라핀 왁스의 내부로 삽입되고, 상기 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면은 외측으로 돌출된다.

[0066] 또한, 제 5 단계(S500)에서 상기 유화액의 내부로 삽입된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면은 물에서 아민이 양성자화 되면서 양전하를 띄고, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자는 물에서 음전하를 띄게 됨으로써, 상기 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 정전기적 인력으로 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 도입된다.

[0067] 이후, 가열한 뒤 클로로포름으로 녹여내어 상기 고체 파라핀 왁스를 제거함으로써, 이산화티타늄 마이크로입자 반대측 반구면에 상기 pH 감지 분자가 도입된 공액화 고분자가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 얻게 된다.

[0069] 또한, 본 발명의 제 6 단계(S600)에서는 pH 7.4인 phosphate-buffered saline(이하, PBS) 버퍼 용액과 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)를 사용하여 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 도입되지 않은 이산화티타늄 마이크로입자 일측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입한다.

[0071] 이후, 제 7 단계(S700)는 상기 제 6 단계(S600)에서 도입된 글루타르알데하이드의 알데하이드기와 GOx의 아민기를 반응시켜 이민 결합을 형성함으로써, GOx를 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 도입되지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 도입한다.

[0073] 상기 제 7 단계에서 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 도입되지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 도입함으로써, 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조가 완료된다.

[0075] 상기와 같이 제조되는 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 이용한 글루코스 분해 방법과 글루코스 분해율(%)의 측정 방법은 다음과 같다.

[0077] 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자에 의한 글루코스 분해는 우선 상기 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 도입된 GOx에 의해 글루코스가 분해된다. 상기와 같이 GOx에 의해 글루코스의 분해시 글루콘산(gluconic acid)과 과산화수소가 발생된다.

[0078] 이때 가시광선을 조사하게 되면 상기 과산화수소를 분해하고, 글루코스 수용액 내에서의 글루코스와 과산화수소의 분해 및 그 농도 차이에 의해 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 자가추진을 발생시키게 된

다. 이러한 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 자가추진에 의해 가시광선을 조사하지 않을 때 보다 상기 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자가 빠르게 자가추진되어 글루코스를 분해를 더욱 촉진하게 된다.

[0079] 또한, 상기 과산화수소의 분해시 사용되는 광원은 가시광선이며, 복사에너지는 22 W/m^2이고, 파장(λ)은 400 ~ 800 nm인 것이 바람직하다.

[0081] 상기와 같이 발생된 글루콘산은 수용액의 pH를 저하시키게 되고, 상기와 같이 저하된 pH에 의해 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 도입된 pH 감지 분자인 플루오레세인의 형광 강도가 감소하게 된다.

[0082] 즉, 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자에 도입된 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 nm에서 형광 강도의 변화를 측정하여 글루코스의 분해율(%)을 측정하게 된다.

[0084] 상기와 같이 측정된 광조사 전과 광조사 후의 형광 강도를 아래의 식 (1)에 대입하여 글루코스 분해율(%)을 측정하게 된다.

[0086]
$$\text{글루코스 분해율}(\%) = \frac{\text{광조사 전의 형광 강도} - \text{광조사 후의 형광 강도}}{\text{광조사 전의 형광 강도}} \times 100 \quad \cdots \quad \text{식 (1)}$$

[0088] 이하, 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조방법에 대하여 실시예를 통하여 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0090] **[제조예 1] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자의 제조(제 1 단계, S100)**

[0092] **[제조예 1-1] 화학식 1의 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 벤젠)의 제조**

[0094] 상기 제조예 1-1에서는 화학식 1에서 R_1과 R_2는 탄소ⓒ의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 벤젠인 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 pH 감지 분자가 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0095] 즉, 100 mL인 3 구 플라스크에 1,4-dibromobenzene-2-sodium hexanesulfonate-5-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol) ester (0.825 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF)와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0096] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0097] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 투석한 후에 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-1에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하, A-1)를 제조하였다.

[0099] 상기와 같이 제조된 A-1은 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0101] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 7.6-6.7 (m, 16H), 4.1-3.5 (m, 4H), 3.2-2.8 (t, 12H), 2.1-1.6 (d, 8H) ppm.

[0103] **[제조예 1-2] 화학식 1의 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 2,1,3-벤조싸이아다이아졸)의 제조**

[0105] 상기 제조예 1-2에서는 화학식 1에서 R_1과 R_2는 탄소ⓒ의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 2,1,3-벤조싸이아다이아졸인 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0106] 즉, 100 mL 3 구 플라스크에 1,4-dibromobenzene-2-sodium hexanesulfonate-5-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 4,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (1 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 DMF와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0107] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0108] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 동안 투석한 후에 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-2에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하, A-2)를 제조하였다.

[0110] 상기와 같이 제조된 A-2는 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0111] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 8.2-7.1 (br, 14H), 4.1-2.4 (br, 10H), 2.0-1.1 (br, 6H) ppm.

[0113] **[제조예 1-3] 화학식 2의 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 비스싸이에닐벤조싸이아다이아졸)의 제조**

[0115] 상기 제조예 1-3에서는 화학식 2에서 R_1과 R_2는 탄소(C)의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 비스싸이에닐벤조싸이아다이아졸인 페닐렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0116] 즉, 100 mL 3 구 플라스크에 1,4-dibromobenzene-2-sodium hexanesulfonate-5-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole (0.057 mmol)와 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester (0.571 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 DMF와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0117] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0118] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 투석하였다. 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-3에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하 A-3)를 제조하였다.

[0120] 상기와 같이 제조된 A-3은 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0121] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 8.2-7.3 (br, 8.1H), 7.2-6.8 (br, 7H), 4.0 (br, 6.8H), 2.7 (br, 7H), 2.0-1.5 (br, 5H) ppm.

[0123] **[제조예 1-4] 화학식 3의 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 벤젠)의 제조**

[0125] 제조예 1-4에서는 화학식 1에서 R_1과 R_2는 탄소ⓒ의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 벤젠인 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0126] 즉, 100 mL 3 구 플라스크에 2,7-dibromofluorene-9-sodium hexanesulfonate-9-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester (1 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 DMF와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0127] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0128] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 투석하였다. 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-4에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하, A-4)를 제조하였다.

[0130] 상기와 같이 제조된 A-4는 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0131] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 7.70 (br, 14H), 3.98-3.66 (br, 6H), 2.75-2.41 (br, 6H), 2.0-1.3 (br, 4H) ppm.

[0133] **[제조예 1-5] 화학식 3의 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 벤조싸이아다이아졸)의 제조**

[0135] 제조예 1-5에서는 화학식 1에서 R_1과 R_2는 탄소ⓒ의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 벤조싸이아다이아졸인 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0136] 즉, 100 mL 3 구 플라스크에 2,7-dibromofluorene-9-sodium hexanesulfonate-9-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 4,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (1 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 DMF와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0137] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0138] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 투석하였다. 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-5에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하, A-5)를 제조하였다.

[0140] 상기와 같이 제조된 A-5는 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0141] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 8.31 - 7.96 (m, 18H), 2.33 (br s, 8H), 2.16 (br s, 8H), 1.48 (br s, 4H),

0.86 (br s, 4H) ppm.

[0143] **[제조예 1-6] 화학식 3의 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(Ar = 비스싸이에닐벤조싸이아다이아졸)의 제조**

[0145] 상기 제조예 1-6에서는 화학식 1에서 R_1과 R_2는 C의 개수가 6개인 알킬기이며, Ar은 비스싸이에닐벤조싸이아다이아졸인 플루오렌계 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조한다. 구체적인 공액화 고분자의 제조방법은 아래와 같다.

[0146] 즉, 100 mL 3 구 플라스크에 2,7-dibromofluorene-9-sodium hexanesulfonate-9-(2-(3-hexyloxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl))benzoic acid (0.825 mmol)과 4,7-bis-[5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl]benzo-2,1,3-thiadiazole (1 mmol), 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5 mol%)를 습기가 제거된 30 mL의 DMF와 2 M K_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 85 ℃에서 48 시간 동안 환류함으로써, pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 제조하였다.

[0147] 이후에 상온에서 냉각시킨 후 500 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출 시킨 다음 석출물을 여과하였다.

[0148] 상기와 같이 여과하여 얻어진 고체는 3 차 증류수에 녹인 후 분자량 12,400 셀룰로오스 반투막으로 48 시간 동안 투석하였다. 감압 하에서 동결건조하여 제조예 1-6에 따른 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(이하, A-6)를 제조하였다.

[0150] 상기와 같이 제조된 A-6는 ^{1}H-NMR을 이용하여 아래와 같이 그 제조를 확인하였다.

[0151] ^{1}H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 8.29 - 7.43 (br, 10H), 7.32-6.9 (br, 12H), 4.0-3.8 (br, 8H), 2.5 (br, 8H), 2.1-1.6 (br, 8H) ppm.

[0153] **[제조예 2] 이산화티타늄 마이크로입자의 제조(제 2 단계, S200)**

[0155] 상기 제 2 단계는 이산화티타늄 마이크로입자를 제조하는 단계(S200)로서 아래와 같다.

[0156] 이산화티타늄 마이크로입자를 제조하기 위하여 500 mL 3 구 플라스크에 250 mL 에탄올을 넣고 78 ℃에서 교반한다. 그 후 티타늄 테트라부톡사이드 8.5 mL를 넣고 8시간 동안 교반 시킨 후, 냉각시키고 2 L 비이커로 옮겨 반응 용액이 50 mL가 될 때까지 상기 에탄올을 휘발시킨 후, 이산화티타늄 마이크로입자의 침전물을 얻는다.

[0157] 이때 얻어진 이산화티타늄 마이크로입자의 침전물은 1,800 rpm으로 원심분리하여 회수하고, 이후 에탄올로 3번 수세하고 원심분리하여 건조하였다.

[0158] 상기와 같이 건조된 이산화티타늄 마이크로입자를 가열로(furnace)를 이용하여 550 ℃에서 2 시간 열처리함으로써, 아나타아제(Anatase)형의 결정 격자를 가진 이산화티타늄 마이크로입자를 제조한다.

[0160] **[제조예 3] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 제조(제 3 단계, S300)**

[0162] 상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자는 제 3 단계(S300)를 통해 아민기를 도입하게 된다.

[0163] 상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자에 아민기를 도입하기 위한 과정은 다음과 같다.

[0164] 즉, 톨루엔 80 mL에 상기 제 2 단계에서 제조된 이산화티타늄 마이크로입자 1 g과 APTES 2.5 mL를 넣고, 100 ℃에서 12시간 동안 환류하였다.

[0165] 이후에 상온으로 냉각하고 1,800 rpm으로 원심분리하여 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 회수하였다. 이때 미반응 APTES를 제거하기 위해 에탄올로 수세한 뒤 건조하였다.

[0166] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 FT-IR 스펙트럼과 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron. Spectroscopy, 이하 XPS) 및 원소분석을 통해 이산화티타늄 마이크로입자에 아민기의 도입을 확인하였다.

[0168] **[제조예 4] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 이용한 피커링 유화액 제조(제 4 단계, S400)**

[0170] 상기 제 2 단계에서 제조된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에만 상기 제 1 단계에서 제조된 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자를 도입하기 위하여 피커링 유화액을 제조하는 제 4 단계(S400)은 아래와 같다.

[0171] 즉, 피커링 유화액을 제조하기 위하여 20 mL 바이알에 5 mL의 증류수를 넣은 후 상기 제 3 단계에서 제조된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 100 mg을 넣고 분산시킨다. 그 후 4.5 g의 고체 파라핀 왁스를 넣고 65 ℃에서 녹인 후 1,000 rpm으로 교반시킨다.

[0172] 상기와 같이 피커링 유화액이 형성되면 바이알을 차가운 물에 넣고 300 rpm으로 교반시키며 냉각시킨다. 이때 증류수로 3회 수세한 후 증류수에 넣은 상태로 보관한다.

[0173] 상기와 같이 얻어진 피커링 유화액은 도 2에 도시된 바와 같이 코어가 고체 파라핀 왁스로 구성되며, 상기 고체 파라핀 왁스의 표면에 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면이 삽입되어 고정되어 있다.

[0174] 상기와 같이 피커링 유화액을 제조한 후에는 상기 피커링 유화액을 가열한 뒤 클로로포름으로 녹여 상기 고체 파라핀 왁스를 제거한다.

[0176] **[제조예 5] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반대측 반구면에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자의 도입(제 5 단계, S500)**

[0178] **[제조예 5-1] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-1의 도입**

[0180] 상기 제조예 4에서 제조한 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면이 상기 피커링 유화액의 코어인 고체 파라핀 왁스에 삽입되어 고정된 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반대측 반구면에 [제조예 1-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1을 도입하는 방법은 아래와 같다.

[0182] 즉, [제조예 1-1]에서 제조한 A-1 수용액에 상기 제조예 4에서 제조한 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면이 상기 피커링 유화액의 코어인 고체 파라핀 왁스에 삽입되어 고정된 피커링 유화액을 침지시킨 후 6 시간 동안 교반한다. 이때 A-1은 피커링 유화액에 삽입되어 고정된 일측 반구면의 반대측 반구면에 정전기적 인력으로 도입된다.

[0183] 상기 A-1이 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반대측 반구면에 도입된 이후 클로로포름과 가열을 통해 피커링 유화액 코어 즉, 고체 파라핀 왁스를 제거한 후 2,000 rpm으로 원심분리하여, 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-1)을 제조하게 된다.

[0185] **[제조예 5-2] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-2의 도입**

[0187] 상기 [제조예 4]에서 제조한 피커링 유화액의 코어 즉, 고체 파라핀 왁스에 고정되어 있지 않은 이산화티타늄

마이크로입자의 반대측 반구면에 [제조예 1-2]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-2를 도입하는 방법은 상기 [제조예 5-1]과 동일하며, 상기와 같은 과정을 통해 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-2가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-2)을 제조하게 된다.

[0189] **[제조예 5-3] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-3의 도입**

[0191] [제조예 4]에서 제조한 피커링 유화액 코어 즉, 고체 파라핀 왁스에 고정되어 있지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 [제조예 1-3]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-3를 도입하는 방법은 상기 [제조예 5-1]과 동일하며, 상기와 같은 과정을 통해 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-3가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-3)을 제조하게 된다.

[0193] **[제조예 5-4] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-4의 도입**

[0195] [제조예 4]에서 제조한 피커링 유화액 코어 즉, 고체 파라핀 왁스에 고정되어 있지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 [제조예 1-4]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-4를 도입하는 방법은 상기 [제조예 5-1]과 동일하며, 상기와 같은 과정을 통해 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-4가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-4)을 제조하게 된다.

[0197] **[제조예 5-5] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-5의 도입**

[0199] [제조예 4]에서 제조한 피커링 유화액 코어 즉, 고체 파라핀 왁스에 고정되어 있지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 [제조예 1-5]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-5를 도입하는 방법은 상기 [제조예 5-1]과 동일하며, 상기와 같은 과정을 통해 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-5가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-5)을 제조하게 된다.

[0201] **[제조예 5-6] 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 A-6의 도입**

[0203] [제조예 4]에서 제조한 피커링 유화액 코어 즉, 고체 파라핀 왁스에 고정되어 있지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 [제조예 1-6]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-6를 도입하는 방법은 상기 [제조예 5-1]과 동일하며, 상기와 같은 과정을 통해 일측 반구면에는 아민기가 도입되고 또한 반대측 반구면에는 A-6가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(이하, B-6)을 제조하게 된다.

[0205] **[비교예 6] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자가 도입되지 않은 이산화티타늄 마이크로입자의 일측 반구면에 글루타르알데하이드의 도입(제 6 단계, S600)**

[0207] **[제조예 6-1] B-1의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0209] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1이 반대측 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-1의 일측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 아래와 같다.

[0210] 원심분리 튜브에 pH 7.4인 PBS 버퍼 용액 30 mL를 넣고 B-1을 분산시킨다. 그 후 글루타르알데하이드 1.25 mL를 넣고 볼텍스 믹서(vortex mixer)를 이용하여 4시간 동안 교반한다. 얻어진 A-1과 글루타르알데하이드가 서로 다

른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1은 pH 7.4인 PBS 버퍼 용액으로 3회 수세하고 1,800 rpm으로 원심분리하여 회수하였다.

[0212] **[제조예 6-2] B-2의 다른 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0214] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-2가 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-2의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 상기 제조예 6-2와 동일하다.

[0215] 이를 통해 반구면의 일측에는 A-2가 도입되고, 반대측 반구면에는 글루타르알데하이드가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-2를 제조하였다.

[0217] **[제조예 6-3] B-3의 다른 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0219] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-3가 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-3의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 상기 제조예 6-2와 동일하다.

[0220] 이를 통해 반구면의 일측에는 A-3가 도입되고, 반대측 반구면에는 글루타르알데하이드가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-3를 제조하였다.

[0222] **[제조예 6-4] B-4의 다른 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0224] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-4가 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-4의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 상기 제조예 6-2와 동일하다.

[0225] 이를 통해 반구면의 일측에는 A-4가 도입되고, 반대측 반구면에는 글루타르알데하이드가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-4를 제조하였다.

[0227] **[제조예 6-5] B-5의 다른 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0229] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-5가 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-5의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 상기 제조예 6-2와 동일하다.

[0230] 이를 통해 반구면의 일측에는 A-5가 도입되고, 반대측 반구면에는 글루타르알데하이드가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-5를 제조하였다.

[0232] **[제조예 6-6] B-6의 다른 반구면에 글루타르알데하이드의 도입**

[0234] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-6가 반구면에만 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-6의 반대측 반구면에 글루타르알데하이드를 도입하는 방법은 상기 제조예 6-2와 동일하다.

[0235] 이를 통해 반구면의 일측에는 A-6가 도입되고, 반대측 반구면에는 글루타르알데하이드가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-6를 제조하였다.

[0237] **[제조예 7] GOx가 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자의 제조(제 7 단계, S700)**

[0239] **[제조예 7-1] C-1에 GOx의 도입**

[0241] GOx를 이산화티타늄 마이크로입자에 공유결합으로 도입하기 위해 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1과 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1을 pH 7.4인 PBS 버퍼 용액 20 mL에 분산시킨 후, 2 mg의 GOx를 넣고 12 시간 동안 교반한다.

[0242] 이때 이산화티타늄 마이크로입자 표면에 존재하는 글루타르알데하이드에 존재하는 알데하이드기와 GOx의 아민기가 반응하여 이민 결합을 형성하면서 상기 GOx가 이산화티타늄 마이크로입자 표면에 도입된다.

[0243] 이후에 미반응 GOx를 제거하기 위해 pH 7.4인 PBS 버퍼 용액으로 수세 후 2,000 rpm으로 원심분리하여 A-1과 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1을 회수하여 제조하였다.

[0245] **[제조예 7-2] C-2에 GOx의 도입**

[0247] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-2와 글루타르알데하이드가 각각 반구면의 일측과 반대측에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-2에 GOx를 도입하는 방법은 [제조예 7-1]과 동일하며, 이를 통해 A-2와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-2를 제조하였다.

[0249] **[제조예 7-3] C-3에 GOx의 도입**

[0251] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-3와 글루타르알데하이드가 반씩 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-3에 GOx를 도입하는 방법은 [제조예 7-1]과 동일하며, 이를 통해 A-3와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-3를 제조하였다.

[0253] **[제조예 7-4] C-4에 GOx의 도입**

[0255] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-4와 글루타르알데하이드가 반씩 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-4에 GOx를 도입하는 방법은 [제조예 7-1]과 동일하며, 이를 통해 A-4와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-4를 제조하였다.

[0257] **[제조예 7-5] C-5에 GOx의 도입**

[0259] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-5와 글루타르알데하이드가 반씩 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-5에 GOx를 도입하는 방법은 [제조예 7-1]과 동일하며, 이를 통해 A-5와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-5를 제조하였다.

[0261] **[제조예 7-6] C-6에 GOx의 도입**

[0263] pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-6와 글루타르알데하이드가 반씩 도입된 이산화티타늄 마이크로입자

인 C-6에 GOx를 도입하는 방법은 [제조예 7-1]과 동일하며, 이를 통해 A-6와 GOx가 서로 다른 반구면에 도입된 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-6를 제조하였다.

[0265] **[실시예 1] 암실에서의 글루코스 분해반응**

[0267] 20 mL 바이알에 175 mM 농도의 글루코스 수용액을 10 mL 넣고 [제조예 7-1]에서 제조한 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1 30 mg을 상기 글루코스 수용액에 투입하였다. 암실에서 상기 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1이 투입된 글루코스 수용액이 담긴 바이알을 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이후 공극 크기(pore size)가 0.80 ㎛인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터로 상기 글루코스 수용액으로부터 D-1을 제거하였다. 이때 시간에 따른 글루코스 분해 정도를 측정하기 위하여 상기 글루코스 수용액의 pH를 측정하였다.

[0268] 통상적으로 상기 글루코스 수용액으로부터 글루코스가 분해될 때 글루콘산이 생성되고, 상기와 같이 생성된 글루콘산은 상기 글루코스 수용액의 pH를 감소시키게 된다. 따라서 상기 글루코스 수용액의 pH를 측정하면 글루코스의 분해 정도를 측정할 수 있다.

[0270] [비교예 1]

[0272] [비교예 1-1]

[0274] [제조예 1-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1 0.21 mg가 들어있는 10 mL 고분자 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 상기 바이알에 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. 상기 A-1과 글루코스가 들어있는 바이알을 암실에서 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이후 시간에 따른 pH의 변화를 측정하였다.

[0276] [비교예 1-2]

[0278] [제조예 2]에서 제조한 이산화티타늄 마이크로입자 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 상기 바이알에 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. 이산화티타늄 마이크로입자와 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 암실에서 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였다. 이후에 공극 크기(pore size)가 0.80 ㎛인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터로 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 pH의 변화를 측정하였다.

[0280] [비교예 1-3]

[0282] [제조예 3]에서 제조한 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 바이알에 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자와 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 암실에서 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였다. 이후에 공극 크기(pore size)가 0.80 ㎛인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터로 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 pH의 변화를 측정하였다.

[0284] [비교예 1-4]

[0286] [제조예 5-1]에서 제조한 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(B-1) 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 바이알에 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. B-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 암실에서 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였다. 이후에 공극 크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터로 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 pH의 변화를 측정하였다.

[0288] [비교예 1-5]

[0290] [제조예 6-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자(A-1)와 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(C-1) 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. C-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 암실에서 2시간 동안 교반하여 글루코스 분해 반응을 실시하였다. 이후에 공극 크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터로 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0292] 상기 [실시예 1]과 [비교예 1]에서 측정된 pH를 이용하여 pH 감소율(%)을 식 (2)를 통해 계산하여 도 3에 나타내었다.

[0294] $$pH\ 감소율(\%) = \frac{초기\ pH - 일정\ 시간\ 후의\ pH}{초기\ pH} \times 100 \quad \cdots \quad 식\ (2)$$

[0296] 즉, 도 3을 살펴보면, 실시예 1의 경우에는 시간이 경과함에 따라 상기 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)이 120분 이후까지 지속적으로 증가하고 있으나, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5의 경우에는 시간이 경과함에 따라 상기 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)이 변화가 없는 것을 알 수 있다.

[0297] 따라서, 도 3에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1을 사용하여 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)을 측정한 결과 시간에 따라 pH 감소율(%)이 점처로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 이를 통해 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1에 의해 글루코스가 분해되어 글루콘산이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0298] 즉, 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자는 GOx가 이산화티타늄 마이크로입자에 성공적으로 도입되었으며, 이를 통해 글루코스의 분해 반응에 유용하게 적용할 수 있음을 확인하였다.

[0300] [실시예 2] 가시광선 하에서 글루코스 분해반응

[0302] 20 mL 바이알에 175 mM 농도의 글루코스 수용액을 10 mL 넣고 [제조예 7-1]에서 제조한 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1 30 mg을 상기 글루코스 수용액에 투입하였다.

[0303] 상기 D-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 공극크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터를 이용하여 D-1을 제거하고, 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0305] [비교예 2]

[0307] [비교예 2-1]

[0309] [제조예 1-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1 0.21 mg가 들어있는 10 mL 고분자 용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 상기 바이알에 글루코스 1.75 mmol을 투입하여 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. A-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다. 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0311] [비교예 2-2]

[0313] [제조예 2]에서 제조한 이산화티타늄 마이크로입자 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 상기 바이알에 글루코스 1.75 mmol을 투입하여 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. 이산화티타늄 마이크로입자와 글루코스가 들어있는 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 공극크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터를 이용하여 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0315] [비교예 2-3]

[0317] [제조예 3]에서 제조한 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 상기 바이알에 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자와 글루코스가 들어있는 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 공극크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터를 이용하여 이산화티타늄 마이크로입자를 제거하고, 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0319] [비교예 2-4]

[0321] [제조예 5-1]에서 제조한 이산화티타늄 마이크로입자 반구면에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-1 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. B-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다.

[0322] 광조사 이후 공극크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터를 이용하여 B-1을 제거하고, 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0324] [비교예 2-5]

[0326] [제조예 6-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1와 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 투입한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. C-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 바이알의 거리는 5 cm로 하였다.

[0328] 광조사 이후 공극크기(pore size)가 0.80 μm인 셀룰로오스 아세테이트 시린지 필터를 이용하여 C-1을 제거하고, 이후 시간에 따른 상기 글루코스 수용액의 pH의 변화를 측정하였다.

[0330] 상기 [실시예 2]와 [비교예 2]에서 측정된 pH를 이용하여 pH 감소율(%)을 상기 식 (1)을 통해 계산하여 도 4에 나타내었다.

[0332] 즉, 도 4를 살펴보면, 실시예 2의 경우에는 50분까지 상기 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)이 지속적으로 증가한 후, 이후에는 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 비교예 2-1 내지 비교예 2-5의 경우에는 시간이 경과함에 따라 상기 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)이 변화가 없는 것을 알 수 있다.

[0333] 따라서, 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1을 사용하여 글루코스 수용액의 pH 감소율(%)을 측정한 결과 50분까지 pH 감소율(%)이 증가하는 것을 알 수 있고, 이를 통해 본 발명에 따른 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1에 의해 글루코스가 분해되어 글루콘산이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0334] 또한 D-1은 가시광에 의해 활성화 되는 광촉매로써, GOx에 의해 글루코스 분해 시 생성되는 과산화수소를 분해시킨다. 따라서 [실시예 1]과는 달리 [실시예 2]에서는 가시광 조사시 글루코스와 과산화수소가 함께 분해되어 일어나는 확산 현상으로 [실시예1]에 비해 빠른 속력의 자가추진이 일어나며, 이러한 자가추진으로 글루코스 분해를 더욱 촉진한다. 이와 같은 결과는 동일한 시간 동안 [실시예 1]에 비해 [실시예 2]에서 더 높은 pH 감소율(%)을 나타내는 것을 통해 확인할 수 있다.

[0335] 또한, 이에 반하여, 가시광을 조사하여도 [비교예 1]처럼 [비교예 2-1]의 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1을 사용한 경우와, [비교예 2-2]의 이산화티타늄 마이크로입자를 사용한 경우와, [비교예 2-3]의 아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자를 사용한 경우와, [비교예 2-4]의 이산화티타늄 마이크로입자 표면의 반구면에 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자(B-1)를 사용한 경우 및 [비교예 2-5]의 A-1과 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1을 사용하여 pH 감소율(%)을 계산한 결과, 도 4의 비교예 2에 나타난 바와 같이, 상기 pH 감소율(%)이 증가하지 않는 것을 확인하였다.

[0336] 즉, 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자는 글루코스 분해 반응에 유용하게 응용할 수 있으며 가시광 조사시 자가추진을 통해 글루코스 분해를 촉진할 수 있음을 확인하였다.

[0338] **[실시예 3] 글루코스 분해율(%)의 측정**

[0340] 20 mL 바이알에 175 mM 농도의 글루코스 수용액을 10 mL 넣고 [제조예 7-1]에서 제조한 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자인 D-1의 30 mg을 글루코스 수용액에 넣는다.

[0341] 이후에 D-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 반응 용액의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 시간에 따라 글루코스 분해 정도 측정을 위해 공액화 고분자인 A-1에 포함된 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출

파장 520 nm에서 형광 강도를 측정하였으며, 상기 식 (2)를 이용하여 글루코스 분해율(%)을 계산하였다.

[0343] [비교예 3]

[0345] [비교예 3-1]

[0347] [제조예 1-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1 0.21 mg가 들어있는 10 mL 고분자 용액을 20 mL 바이알에 제조한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 투입하여 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. A-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 반응 용액의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 시간에 따라 글루코스 분해 정도 측정을 위해 A-1의 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장 520 nm에서 형광 강도를 측정하였으며, 상기 식 (2)를 이용하여 글루코스 분해율(%)을 계산하였다.

[0349] [비교예 3-2]

[0351] [제조예 5-1]에서 제조한 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-1의 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 제조한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. B-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 반응 용액의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 시간에 따라 글루코스 분해 정도 측정을 위해 A-1의 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장 520 nm에서 형광 강도를 측정하였으며, 상기 식 (2)를 이용하여 글루코스 분해율(%)을 계산하였다.

[0353] [비교예 3-3]

[0355] [제조예 6-1]에서 제조한 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1과 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1 30 mg가 분산되어 있는 10 mL 수용액을 20 mL 바이알에 제조한다. 그 후 글루코스 1.75 mmol을 넣어 글루코스의 농도를 175 mM로 제조한다. C-1과 글루코스가 들어있는 상기 바이알을 2시간 동안 교반하며 가시광선(22 W/m^2, λ = 450 nm)을 조사하여 글루코스 분해 반응을 실시하였으며, 이때 광원과 반응 용액의 거리는 5 cm로 하였다. 광조사 이후 시간에 따라 글루코스 분해 정도 측정을 위해 A-1의 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장 520 nm에서 형광 강도를 측정하였으며, 상기 식 (2)를 이용하여 글루코스 분해율(%)을 계산하였다.

[0357] 상기 [실시예 3]과 [비교예 3]에서 수행한 글루코스 분해율(%)의 측정 결과를 도 5에 나타내었다.

[0359] 도 5를 살펴보면, 실시예 3의 경우에 시간이 지남에 따라 글루코스 분해율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 D-1에 도입된 GOx에 의해 글루코스가 분해될 때 생성되는 글루콘산의 영향으로 pH가 저하되면서 pH 감지 분자인 플루오레세인의 화학 구조가 바뀌어 520 nm에서 형광 강도가 감소하기 때문에 나타난다.

[0360] 이에 반하여, 가시광선을 조사하여도 [비교예 3-1]의 pH 감지 분자가 테더링된 공액화 고분자인 A-1을 사용한 경우와, [비교예 3-2]의 이산화티타늄 마이크로입자 표면의 반구면에 A-1이 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 B-1을 사용한 경우 및 [비교예 3-3]의 A-1과 글루타르알데하이드가 서로 다른 반구면에 도입된 이산화티타늄 마이크로입자인 C-1을 사용한 경우에는 도 5에 도시된 바와 같이, 시간이 지나도 pH 감지 분자인 플루오레세인

의 형광 강도가 변하지 아니하여 글루코스 분해율(%)이 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

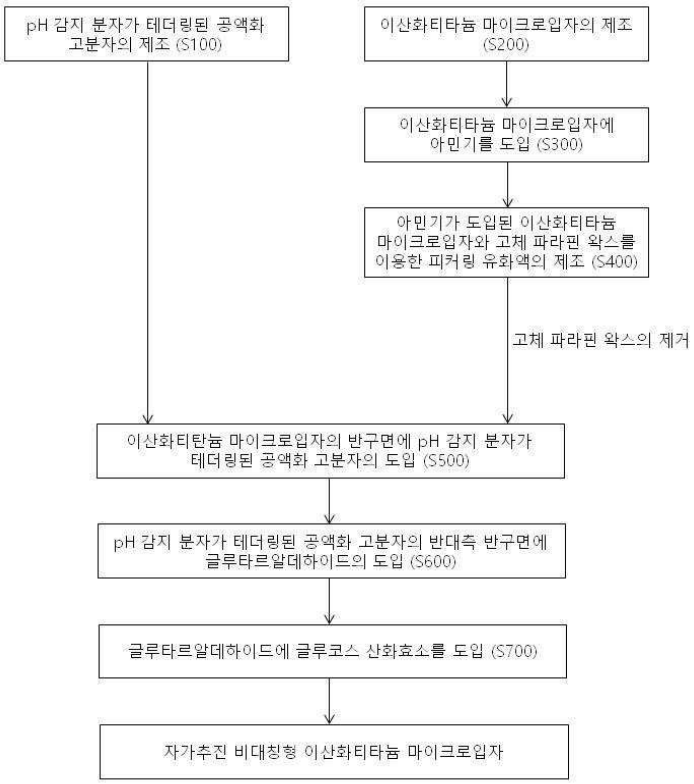
[0361] 즉, [비교예 3-1] 내지 [비교예 3-3]은 마이크로입자에 GOx가 도입되지 않았기 때문에 글루코스가 분해되지 않아 플루오레세인의 형광 강도가 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 자가추진 비대칭형 이산화티타늄 마이크로입자를 이용하여 글루코스를 분해할 수 있으며, 또한 pH 감지 분자인 플루오레세인의 최대 방출 파장인 520 ㎚에서 형광 강도를 측정함으로써, 글루코스의 분해 정도를 측정할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0363] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

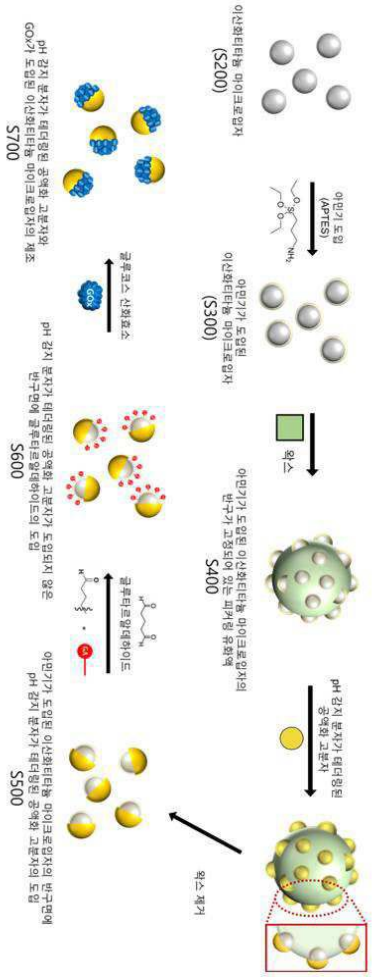
부호의 설명

도면

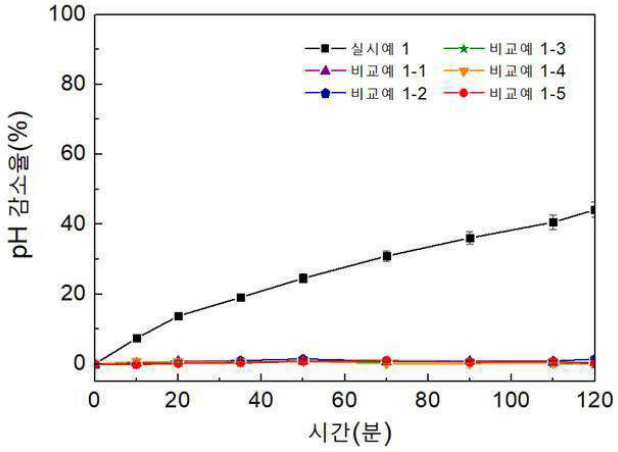
도면1



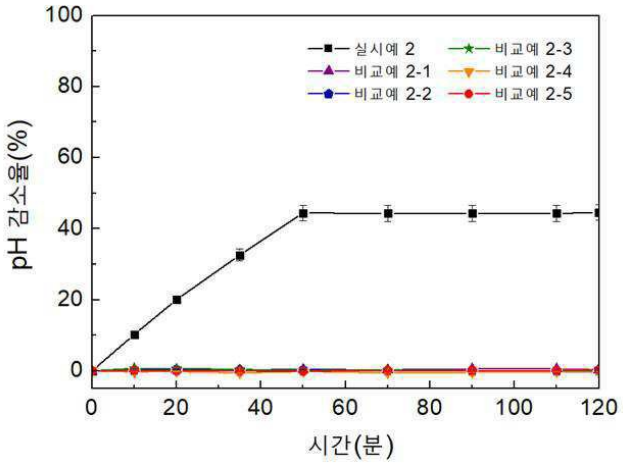
도면2


이산화티타늄 마이크로입자
(S200)
아민기 도입
(APTES)
아민기가 도입된
이산화티타늄 마이크로입자
(S300)
왁스
아민기 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의
반구가 고정되어 있는 피커링 유화액
S400
pH 감지 분자가 탑다형된
공액화 고분자
왁스 제거
아민기가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 반구면에
pH 감지 분자가 탑다형된 공액화 고분자의 도입
S500
글루타르알데하이드
양 말단에 알데하이드기가 도입된
pH 감지 분자가 탑다형된 공액화 고분자가 도입된
반구면에 글루타르알데하이드를 매개로 하여
S600
글루코스 산화효소
GOx가 도입된 이산화티타늄 마이크로입자의 제조
pH 감지 분자가 탑다형된 공액화 고분자와
S700

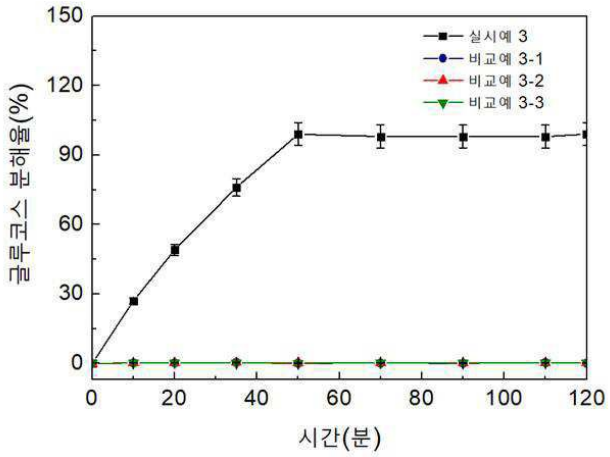
도면3


100
80
60
40
20
0
pH 감소율(%)
0
20
40
60
80
100
120
시간(분)
실시예 1
비교예 1-1
비교예 1-2
비교예 1-3
비교예 1-4
비교예 1-5

도면4


100
80
60
40
20
0
pH 감소율(%)
0
20
40
60
80
100
120
시간(분)
실시예 2
비교예 2-1
비교예 2-2
비교예 2-3
비교예 2-4
비교예 2-5

도면5


150
120
90
60
30
0
0
20
40
60
80
100
120
글루코스 분해율(%)
시간(분)
실시예 3
비교예 3-1
비교예 3-2
비교예 3-3