

금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 제조와 메틸렌 블루의 촉매 환원 응용

허윤미 · 민경익[†]

경북대학교 의생명융합공학과
(2021년 2월 8일 접수, 2021년 2월 16일 수정, 2021년 2월 23일 채택)

Preparation of Gold-Peptide Hybrid Nanoparticles and Its Applications in Catalytic Reduction of Methylene Blue

Yun-Mi Hur and Kyoung-Ik Min[†]

Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 41566 Korea
(Received February 8, 2021; Revised February 16, 2021; Accepted February 23, 2021)

초 록

본 연구에서는 타이로신이 풍부한 펩타이드, Tyr-Tyr-Leu-Tyr-Tyr (YYLYY)를 이용하여 금 나노입자를 담지한 균일한 금-펩타이드 계층적 초분자 구조체의 합성에 대해 연구하였다. 펩타이드의 광가교 반응을 통해 다이타이로신 결합으로 자기조립된 펩타이드 나노입자를 합성하였고, 타이로신의 생체 광물화 특성을 이용하여 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 친환경적 방법으로 합성하였다. 합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 투과 전자 현미경(TEM), 주사 투과 전자 현미경(SEM), 동적 광산란(DLS), 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectroscopy), 에너지 분산 X선 분광법(STEM-EDS), X선 회절 분석법(XRD)을 통해 분석하였다. 또한 합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 메틸렌 블루의 환원 반응에서 $13.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 반응속도 상수를 가지는 촉매 특성을 확인하였다.

Abstract

In the present work, we studied a method for the synthesis of uniform gold-peptide hierarchical superstructures using tyrosine rich peptide, Tyr-Tyr-Leu-Tyr-Tyr (YYLYY). Peptide nanoparticles self-assembled by dityrosine bonds were synthesized through the photo-crosslinking reaction of the peptide, and gold-peptide hybrid nanoparticles were synthesized using biomineralization properties of tyrosine in a green synthetic manner. The synthesized gold-peptide hybrid nanoparticles were then characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, dynamic light scattering, UV-vis spectroscopy, scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. Furthermore, the catalytic activity of gold-peptide hybrid nanoparticles was confirmed by the reduction reaction of methylene blue where the catalytic reaction rate constant was $13.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: Peptide, Tyrosine, Hybrid, Gold nanoparticle, Methylene blue

1. 서 론

생체 광물화 과정(biomineralization process)을 모방하여 금속 나노입자의 생체 물질 매개 친환경 합성(green synthesis)은 환원제 및 안정제 역할을 하는 생체 물질의 능력을 활용하고, 온화한 합성 조건에서 금속 나노입자의 핵 생성 및 성장을 가능하게 한다[1,2]. 이에 따라 금속 나노입자의 합성 단계에 DNA, 단백질, 균 추출물, 식물 추출물 등을 환원제로 활용한 합성법이 개발되었으며, 합성된 금속 나노입자는 촉매, 센서, 항균, 이미징 등 다양한 분야에서 광범위하게 응용되고

있다[2]. 다양한 생체 물질 중, 펩타이드 매개 금속 나노입자의 친환경 합성은 에너지 효율적, 저독성, 안전한 합성 공정뿐만 아니라, 펩타이드의 자기조립이 발생하는 동안에 계층적 무기 나노재료(hierarchical inorganic nanomaterials)의 형성을 지원하는 우수한 템플릿으로도 사용될 수 있어 최근 크게 주목받고 있다[3]. 그러나 동일한 펩타이드 서열에서 높은 결합력을 가진 서열은 종종 낮은 금속 환원력을 보이는 경향이 있어, 우수한 금속 환원력 및 결합력을 동시에 갖게 하는 것은 어렵다[4]. 뿐만 아니라, 펩타이드 분자의 구조화는 일반적으로 수소결합, 정전기 상호작용, 소수성 상호작용, 반데르발스 힘 등과 같은 비공유결합을 통해 구조체를 형성하기 때문에 제조된 초분자구조체(superstructure)가 주변 환경 변화에 따라 본래의 구조가 변형되기 쉬운 단점이 있다[5,6]. 따라서 서열의 조합, 금속 환원력 및 결합력, 구조 제어 등의 특성을 고려하여, 체계적으로 설계된 계층적 초분자구조 형태(rationally designed hierarchical superstructure)로 합성하는

[†] Corresponding Author: Kyungpook National University,
Biomedical Convergence Science and Technology, Daegu 41566 Korea
Tel: +82-53-950-4547 e-mail: kimin@knu.ac.kr

작업은 여전히 도전적인 과제로 남아있다.

20개의 자연 아미노산 중 폐놀기를 포함하고 있는 타이로신은 두개의 타이로신이 공유결합하여 다이타이로신 결합을 형성할 수 있고, 양자 결합 전자 이동(proton-coupled electron transfer) 특성으로 금속 이온을 환원할 수 있을 뿐만 아니라, 금속-OH 및 금속- π 상호작용으로 금속 나노입자와 강하게 결합을 할 수 있다[7-9]. 따라서 타이로신을 도입한 펩타이드는 메탈 이온을 환원시키는 동시에 견고한 템플릿으로써 활용될 수 있다[8,10]. 본 연구에서는 이러한 타이로신의 특성을 활용하여, 금 나노입자가 담지된 균일한 금-펩타이드 계층적 초분자 구조체의 합성에 대해 연구하였다. 타이로신이 풍부한 펩타이드, Tyr-Tyr-Leu-Tyr-Tyr (YYLYY)를 이용하여 다이타이로신 결합으로 자기조립된 펩타이드 나노입자를 합성하고, 펩타이드 나노입자 내에 존재하는 타이로신의 생체 광물화 특성을 이용하여 금 나노입자를 담지한 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 친환경적 방법으로 합성하였다. 합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 다양한 분석기법을 통해 분석하였고, 메틸렌 블루의 환원 반응에 촉매로 사용하여 촉매 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

YYLYY 서열 펩타이드(순도 98%)는 GL Biochem (China)사에서, 염화금산(chloroauric acid, HAuCl₄), 트리스(2,2'-바이피리딘)디클로로루테늄(II) hexahydrate, Ru(BPY)₃Cl₂, 과황산암모늄(ammonium persulfate, APS) 및 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride, NaBH₄)는 Sigma-Aldrich사에서, pH 10 완충 용액 및 메틸렌 블루 삼수화물(methylene blue trihydrate)은 Samchun chemical사에서, 투과전자현미경 분석에 사용된 그리드(FC-200 mesh Cu)는 Ted Pella사에서 각각 구입하여 사용하였다.

2.2. 금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 합성

계층적 나노구조 템플릿으로 활용하기 위한 펩타이드 나노입자의 합성을 위해 pH 10 완충 용액에 녹인 5 mg/mL 펩타이드 YYLYY 용액 200 μ L, 0.5 mM Ru(BPY)₃Cl₂ 수용액 200 μ L, 10 mM APS 수용액 600 μ L를 모두 혼합하여 1 mL의 펩타이드 나노입자 혼합 용액을 제조하였다. 그 후, 혼합 용액을 직경 1 cm인 석영관에 담고, 상온에서 10 cm 거리의 백색광 램프(OSRAM, DULUX L LED, 18 W, 2 EA) 빛에 6 min간 노출시켰다. 광개방 반응 후 13500 rpm에서 2 min간 원심 분리하고, 침전물을 회수하여 증류수로 세척하는 과정을 3번 반복한 후 다시 증류수에 분산시켰다. 금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 합성을 위하여 합성된 펩타이드 나노입자 용액 500 μ L와 0.25 mM 농도의 염화금산 수용액 500 μ L를 혼합하여 총 1 mL의 혼합액을 제조하였다. 혼합액은 30 min 동안 암실에서 안정화시킨 후, 13500 rpm에서 2 min간 원심 분리하고, 침전물을 회수하여 증류수로 세척하는 과정을 2번 반복한 후 다시 증류수에 분산시켰다. 이후, 310 nm 파장의 UV 광(Vilber, T-6M, 6 W, 6개)에 3 h 동안 노출시켰으며, 반응이 완료된 금-펩타이드 하이브리드 용액은 13500 rpm에서 2 min간 원심 분리하여, 증류수에 분산시키는 세척 과정을 2번 반복하였다. 모든 실험은 3번 반복 진행하였으며, 측정 데이터는 평균값으로 표시하였다.

2.3. 특성 분석

합성된 금-펩타이드 하이브리드의 특성 분석을 위하여 바이오 투과 전자현미경(bio-transmission electron microscope, Bio-TEM; Hitachi; HT 7700), 전계방사형 투과전자현미경(field emission transmission electron microscope, FE-TEM; FEI company; Titan G2 chemiSTEM Cs Probe), 자외선 및 가시광선 분광분석기(UV-Vis spectrophotometer, Nanodrop 2000c, Thermo Fisher Scientific), 동적광산란광도계(dynamic light scattering, DLS; ELSE-2000; Otsuka Electronics; Japan) 및 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD; Panalytical EMPYREAN)를 사용하였다.

2.4. 촉매 반응 분석

금-펩타이드 하이브리드의 촉매 반응 분석을 위하여 메틸렌 블루의 환원 반응을 진행하였다. 메틸렌 블루의 농도에 따라 반응 속도가 결정되는 1차 반응을 유도하기 위하여 과량의 NaBH₄를 사용하여 실험을 진행하였다. 증류수 2400 μ L, 0.5 mM의 메틸렌 블루 100 μ L, 200 mM의 NaBH₄ 300 μ L, 0.25 mM의 금-펩타이드 하이브리드 200 μ L를 4 mL 큐벳에 혼합하였다. 혼합액은 교반상태에서 시간에 따른 664 nm에서의 UV-Vis 스펙트럼을 측정하여, 메틸렌 블루의 환원에 따른 흡광도 변화를 확인하였다. 메틸렌 블루 농도에 따른 촉매 반응의 속도 상수(k_{app})는 다음의 식으로 유도하였다[10]. 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}^t/C_{MB}^0 이며 이는 초기 및 시간 t 에서의 흡광도 비 $A_{664\text{ nm}}(t)/A_{664\text{ nm}}(0)$ 로 간접적인 측정이 가능하므로, 반응 속도 상수 k_{app} 의 값은 다음과 같이 계산되었다.

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

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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 합성

타이로신은 다이타이로신 공유결합을 통해 자기조립된 단단한 펩타이드 템플릿 구조체를 만들 수 있으며[10], 동시에 높은 산화 환원 활성을 가지고 있기 때문에 추가적인 화학적 환원제 및 안정제의 사용 없이 친환경적으로 금 나노입자를 합성할 수 있다[12-14]. 본 연구에서는 이러한 타이로신의 특성을 활용하여 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 합성하였다. 사용된 펩타이드 YYLYY는 고밀도의 다이타이로신 공유결합을 유도하도록 양쪽 끝에 한 쌍의 타이로신을 각각 포함하였으며, 펩타이드 단량체들 사이의 소수성 상호작용을 증가시키기 위해 서열 중앙에 아이소부틸 작용기를 갖는 류신 아미노산을 포함시켰다. Figure 1에 금-펩타이드 하이브리드 나노입자 제조를 위한 펩타이드 YYLYY의 화학적 구조와 합성 방법을 나타내었다. 먼저 계층적 나노구조 템플릿으로 활용하기 위한 펩타이드 나노입자는 다이타이로신 결합에 많이 사용되는 Ru(BPY)₃Cl₂ 광촉매와 APS 혼합 용액의 가시광선 광개방을 통해 합성되었다. Ru(BPY)₃Cl₂ 광촉매와 APS의 광반응은 가시광선 빛 에너지로부터 타이로신의 폐놀기에 라디칼을 형성하여 두 분자의 타이로신이 공유결합을 형성하게 한다[7].

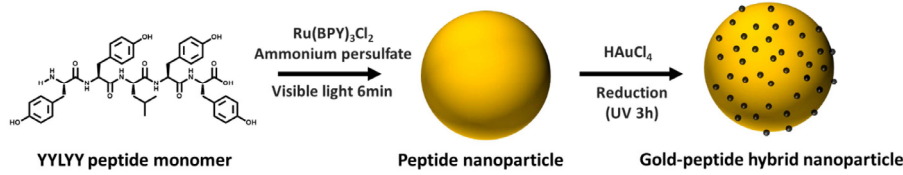


Figure 1. Chemical structure of YYLYY peptide monomer and scheme for hierarchical synthesis of gold-peptide hybrid nanostructure.

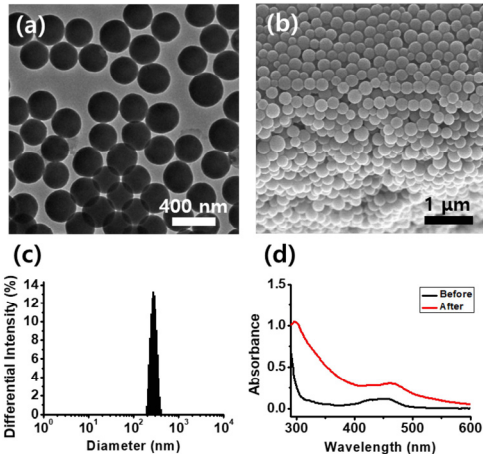


Figure 2. (a) TEM image and (b) SEM image of peptide nanoparticles. (c) Size distribution of peptide nanoparticles. (d) UV-Vis spectra of peptide solution before (black) and after photo-crosslink reaction (red).

다이티로신 결합으로 자기조립된 펩타이드 나노입자의 형성을 확인하기 위하여 펩타이드, Ru(BPY)₃Cl₂, APS의 최종 농도를 각각 1 mg/mL, 0.1, 6 mM로 설정하여 실험을 진행한 후 결과를 분석하였다 (Figure 2). TEM 및 SEM 분석에서 균일한 크기의 구형 펩타이드 나노입자가 형성되었음을 확인하였다. Figure 2(c)의 DLS 결과에 따르면, 279.1 ± 44.4 nm의 평균 입도를 가지는 펩타이드 나노입자가 형성된 것을 확인하였으며, 이는 TEM 및 SEM에서 관찰된 결과와 일치하였다. Figure 2(d)의 펩타이드 나노입자 형성 전후의 UV-Vis 결과를 통해, 광가교 반응 후 일반적으로 다이티로신 결합 형성에서 관측되는 330 nm 파장에서의 흡광도의 증가가 관찰되었다[7,10,15]. 합성된 펩타이드 나노입자 내 존재하는 티로신의 생체 광물화(biomineralization) 특성을 활용하여 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 합성하기 위해서 HAuCl₄를 펩타이드 나노입자 용액에 혼합하였고, UV 광반응을 진행하였다(Figure 1). 그 결과, 펩타이드 나노입자에 11.3 ± 3.8 nm의 평균 입도크기를 갖는 금 나노입자가 담지된 금-펩타이드 하이브리드 나노구조체가 형성되었다(Figure 3(a)). Figure 3(b)의 고배율 TEM 이미지를 살펴보면, 금 나노입자의 결정구조가 관측되었으며, 면심입방구조의 (111)면에 해당하는 0.23 nm의 격자 프린지(lattice fringe)가 관찰되었다. Figure 3(c,d)의 STEM-EDS 분석 결과, 금-펩타이드 하이브리드 나노입자가 TEM에서 보여지는 금 나노입자 및 펩타이드의 탄소 위치와 일치함을 보였으며, 금 나노입자가 펩타이드 나노입자에서 선택적으로 핵 형성 및 성장이 이루어진 것을 확인하였다. 또한, 합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 초음파(JAC-3010, KODO, 300W)에 30 min 동안 노출하여도 구조가 안정적으로 유지되고 있음을 확인하였다(Figure 3(e,f)). Figure 4(a)의 금 나노입자 형성 전후의 UV-Vis 결과를 살펴보면, 반응이 완료된 용액의 500~600 nm 파장에서의 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 현상(SPR, surface plas-

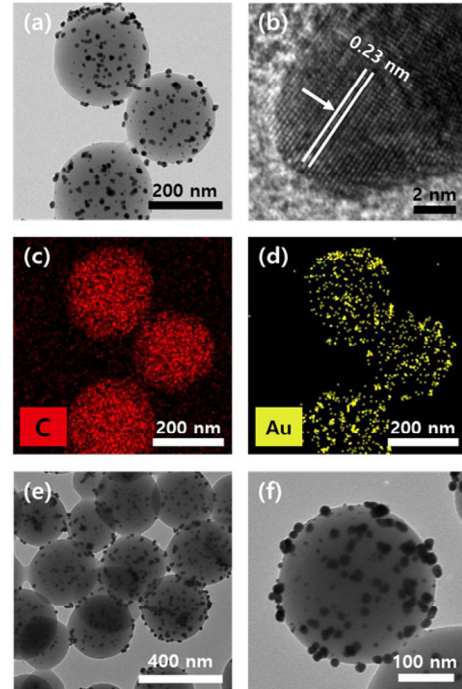


Figure 3. (a) Low and (b) high-resolution TEM images of gold-peptide hybrid nanoparticles with crystalline lattice of 0.23 nm. (c,d) Elemental mapping image (carbon C, gold Au) of gold-peptide hybrid nanoparticles. (e,f) TEM images of recovered gold-peptide hybrid nanoparticles after ultrasonic treatment for 30 min.

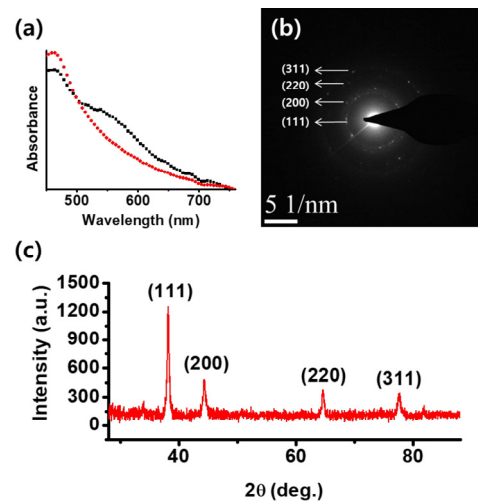


Figure 4. (a) UV-Vis spectra of peptide nanoparticles (red) and gold-peptide hybrid nanoparticle (black). (b) SAED pattern and (c) XRD pattern of gold-peptide hybrid nanoparticle.

Table 1. Comparison of Catalytic Activities (Rate Constant) of Various Reported Catalysts for the Reduction of Methylene Blue

Entry no.	Catalyst	MB (mM)	Cat. (equiv.)	NaBH ₄ (equiv.)	Rate constant (s ⁻¹)
1	Au@Peptide YYLYY	0.05	1	180	13.4 × 10 ⁻³
2	Ag@PDA[16]	0.0003	0.8	166666.7	6.0 × 10 ⁻³
3	Cu-PDA@Sand[17]	0.003	7.6	200	12.5 × 10 ⁻³
4	Au@polypyrrole/Fe ₃ O ₄ [18]	1.9	61.2	33.6	4.5 × 10 ⁻³
5	SMt@GO@Au[19]	0.08	0.3	639.4	8.8 × 10 ⁻³

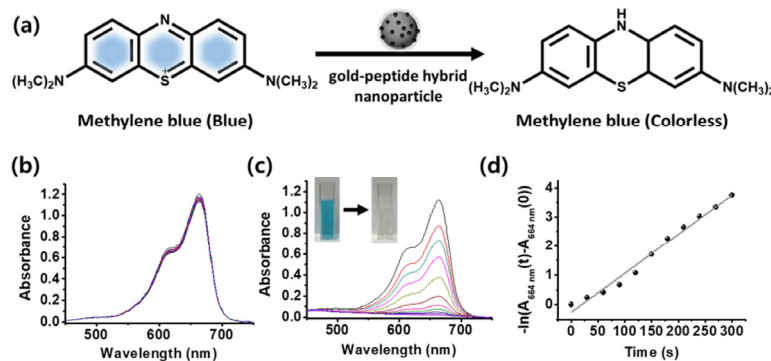


Figure 5. (a) Reaction scheme for catalytic reduction of methylene blue using gold-peptide hybrid nanoparticle as a catalyst. (b,c) Time-dependent UV-Vis spectra of reactant (b) in the absence and (c) in the presence of gold-peptide hybrid nanoparticle. (inset) Photograph of methylene blue solution before (blue color) and after (transparent) the catalytic reaction. (d) Plot of $-\ln[A_{664 \text{ nm}}(t)/A_{664 \text{ nm}}(0)]$ versus time for the catalytic reduction of methylene blue.

mon resonance)에 의한 흡광도 증가를 확인하였다. 또한, Figure 4(b,c)의 금 나노입자의 SAED 패턴 및 XRD 분석 결과를 통해 HR-TEM 결과와 일치하는 다결정(polycrystalline)의 금 나노입자가 합성되었음을 확인하였고, 면심입방구조에서 (111), (200), (220), (311)를 나타내는 38.2°, 44.4°, 64.6°, 77.7°에서 회절 피크를 확인하였다(JCPDS no. 04-0784).

3.2. 금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 메틸렌 블루 촉매 환원 반응 응용

합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자의 촉매 활성을 평가하기 위하여 모델반응으로, 분광학적 분석이 용이한 메틸렌 블루의 환원 반응을 진행하였다(Figure 5(a))[16]. 메틸렌 블루의 환원반응 진행은 과량의 환원제 NaBH₄ 존재하에 시간에 따른 664 nm 파장에서의 UV-Vis 스펙트럼을 측정하여 흡광도 변화로 확인하였다. 대조군 실험으로써, 금 나노입자가 도입되지 않은 펩타이드 나노입자를 촉매제로 사용하였을 때, 664 nm 파장에서의 흡광도 변화는 관찰되지 않았다(Figure 5(b)). 이와는 반대로, 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 촉매제로 사용하여 실험을 진행하였을 때, 매우 빠르게 색이 투명하게 변하는 것을 확인하였고, 반응 시간이 지남에 따라 664 nm 파장에서의 흡광도 감소가 관측되었다(Figure 5(c)). Figure 5(d)는 반응 속도 상수(k_{app}) 값을 산출하기 위한 시간에 따른 $-\ln(A_{664 \text{ nm}}(t)/A_{664 \text{ nm}}(0))$ 의 그래프이다. 그래프의 기울기를 통해 $13.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 반응 속도 상수 k_{app} 값을 계산하였다. 기존 선행 연구에서 보고된 메탈 하이브리드 나노입자의 촉매 활성과 비교하였을 때, 타이로신이 풍부한 펩타이드로 제조된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 더 적은 양의 당량비를 사용하였음에도 우수한 촉매 활성을 가짐을 확인하였다(Table 1)[16-19].

4. 결 론

본 연구에서는 타이로신이 풍부한 펩타이드 YYLYY를 사용하여, 금 나노입자가 담지된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 합성하였다. 펩타이드의 가시광선 광개교 반응을 통해 다이타이로신 결합으로 자기조립된 279.1 ± 44.4 nm의 평균입도 크기를 갖는 펩타이드 나노입자를 합성하였으며, 타이로신의 생체 광물화 특성을 활용하여 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 합성된 금-펩타이드 하이브리드 나노입자는 다양한 분석기법을 통해 특성이 확인되었다. 또한 메틸렌 블루의 환원 반응에 금-펩타이드 하이브리드 나노입자를 촉매제로 사용하여 실험을 진행하였을 때, $13.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 반응 속도 상수를 가지는 촉매 활성을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 타이로신이 풍부한 펩타이드는 바이오물질과 금속 나노입자를 혼성하여 새로운 기능성 나노 하이브리드 소재를 친환경적으로 제조할 수 있는 사례로서, 향후 생명 공학 및 나노 공학 등의 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1C1C1005824).

References

- G. Zan and A. Wu, Biomimetic and bioinspired synthesis of nano-materials/nanostructures, *Adv. Mater.*, **28**, 2099-2147 (2016).
- J. Huang, L. Lin, D. Sun, H. Chen, D. Yang, and Q. Li, Bio-inspired

- synthesis of metal nanomaterials and applications, *Chem. Sov. Rev.*, **44**, 6330-6374 (2015).
3. M. B. Dickerson, K. H. Sandhage, and R. R. Naik, Protein-and peptide-directed syntheses of inorganic materials, *Chem. Rev.*, **108**, 4935-4978 (2008).
 4. Y. N. Tan, J. Y. Lee, and D. I. Wang, Uncovering the design rules for peptide synthesis of metal nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5677-5686 (2010).
 5. K. Baek, I. Hwang, I. Roy, D. Shetty, and K. Kim, Self-assembly of nanostructured materials through irreversible covalent bond formation, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2221-2229 (2015).
 6. T. Luo and K. L. Kiick, Noncovalent modulation of the inverse temperature transition and self-assembly of elastin-b-collagen like peptide bioconjugates, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15362-15365 (2015).
 7. D. A. Fancy and T. Kodadek, Chemistry for the analysis of protein-protein interactions: rapid and efficient cross-linking triggered by long wavelength light, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **96**, 6020-6024 (1999).
 8. J. Lee, M. Ju, O. H. Cho, Y. Kim, and K. T. Nam, Tyrosine-rich peptides as a platform for assembly and material synthesis, *Adv. Sci.*, **6**, 1801255 (2019).
 9. F. Ramezani, M. Amanlou, and H. Rafii-Tabar, Comparison of amino acids interaction with gold nanoparticle, *Amino Acids*, **46**, 911-920 (2014).
 10. K. I. Min, D. H. Kim, H. J. Lee, L. Lin, and D. P. Kim, Direct synthesis of a covalently self-assembled peptide nanogel from a tyrosine-rich peptide monomer and its biomineralized hybrids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **130**, 5732-5736 (2018).
 11. J. Lu, J. Fang, J. Li, C. Wang, Z. He, L. Zhu, Z. Xu, and H. Zeng, Polydopamine nanotubes decorated with Ag nanoparticles as catalyst for the reduction of methylene blue, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 156-164 (2019).
 12. P. R. Selvakannan, A. Swami, D. Srisathiyarayanan, P. S. Shirude, R. Pasricha, A. B. Mandale, and M. Sastry, Synthesis of aqueous Au core-Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air-water interface, *Langmuir*, **20**, 7825-7836 (2004).
 13. J. Xie, J. Y. Lee, D. I. Wang, and Y. P. Ting, Silver nanoplates: From biological to biomimetic synthesis, *ACS Nano*, **1**, 429-439 (2007).
 14. S. Si, R. R. Bhattacharjee, A. Banerjee, and T. K. Mandal, A mechanistic and kinetic study of the formation of metal nanoparticles by using synthetic tyrosine-based oligopeptides, *Chem. Eur. J.*, **12**, 1256-1265 (2006).
 15. Y. Ding, Y. Li, M. Qin, Y. Cao, and W. Wang, Photo-cross-linking approach to engineering small tyrosine-containing peptide hydrogels with enhanced mechanical stability, *Langmuir*, **29**, 13299-13306 (2013).
 16. J. Lu, J. Fang, J. Li, C. Wang, Z. He, L. Zhu, Z. Xu, and H. Zeng, Polydopamine nanotubes decorated with Ag nanoparticles as catalyst for the reduction of methylene blue, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 156-164 (2019).
 17. N. Wang, Z. Zhang, J. Huang, and Y. Hu, Facile synthesis of copper ions chelated sand via dopamine chemistry for recyclable and sustainable catalysis, *Chem. Eng. Sci.*, **203**, 312-320 (2019).
 18. T. Yao, T. Cui, H. Wang, L. Xu, F. Cui, and J. Wu, A simple way to prepare Au@ polypyrrole/Fe₃O₄ hollow capsules with high stability and their application in catalytic reduction of methylene blue dye, *Nanoscale*, **6**, 7666-7674 (2014).
 19. F. Xiao, H. Ren, H. Zhou, H. Wang, N. Wang, and D. Pan, Porous montmorillonite@ graphene oxide@ Au nanoparticle composite microspheres for organic dye degradation, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5420-5429 (2019).

Authors

Yun-Mi Hur; Undergraduate Student, Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea; huryunmi001@gmail.com

Kyoung-Ik Min; Ph. D., Assistant Professor, Biomedical Convergence Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea; kimin@gmail.com