



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0085737
(43) 공개일자 2013년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/30 (2006.01) G01N 33/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0006761
(22) 출원일자 2012년01월20일
심사청구일자 2012년01월20일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
송민정
서울특별시 영등포구 대림2동 1076-4호 19층 1반
임대순
서울특별시 강남구 개포동 140 주공아파트
201-104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

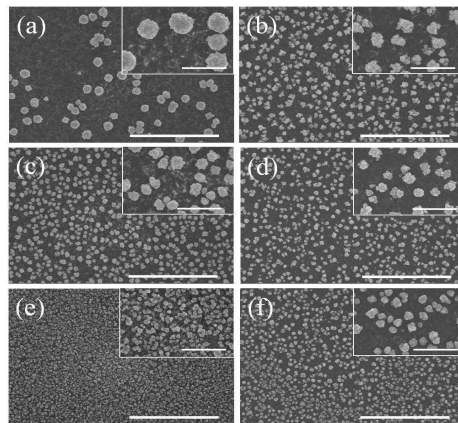
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금 나노입자가 분산된 과산화 전도성 고분자 나노선의 다이아몬드 박막 전극을 이용한 도파민 검출센서

(57) 요약

본 발명은 아스코르빅 산의 영향을 받지 않고, 도파민을 선택적으로 검출할 수 있는 금 나노입자가 분산된 과산화 전도성 고분자 나노선의 다이아몬드 박막 전극을 이용한 전기화학 센서를 제공한다. 본 발명에 따른 센서는 0.15 내지 500 μM 에 이르는 넓은 농도범위 내에서 선형성을 보이며, 0.131 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ 의 높은 감도와 0.03 μM 의 낮은 검출한계를 보이며 도파민을 감지할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김중훈

서울특별시 동대문구 전농3동 67-3

이승구

서울특별시 노원구 중계4동 주공2단지아파트 206동
211호

특허청구의 범위

청구항 1

작업전극; 상대전극; 및 기준전극;을 포함하는 도파민(Dopamine, DA) 검출 화학센서로서,
 상기 상대전극은 백금(Pt) 와이어로 이루어지고, 상기 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl)으로 이루어지며,
 상기 작업전극은 보론이 도핑된 다이아몬드 박막 전극이고, 상기 박막전극의 표면에는 전해중합반응을 통하여 결합되는 전도성고분자를 포함하며, 상기 전도성 고분자에는 금 나노입자가 도포된 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 다이아몬드 박막 전극의 평균 두께는 0.7~1.3 μm 인 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서.

청구항 3

제 1항에 있어서
 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)인 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서.

청구항 4

제 1항에 있어서
 상기 전도성 고분자는 산 용액을 사용하여 전기화학적으로 산화되어 음전하로 대전된 폴리아닐린(PANI_{ox})인 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서.

청구항 5

(a) 보론으로 도핑된 다이아몬드 박막 전극에 전도성 고분자를 코팅시키는 단계;
 (b) 상기 전도성 고분자를 전기화학적으로 과산화시키는 단계; 및
 (c) 상기 과산화된 전도성 고분자의 표면에 금 나노입자를 도포하여 작업전극을 제조하는 단계;를 포함하는 도파민 검출 화학센서의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)이고, 상기 (a) 단계는 아닐린을 함유하는 전해질 용액의 전위를 변화시켜 아닐린의 전기화학적 중합에 의해서 상기 전도성 고분자가 상기 다이아몬드 박막 전극에 융착되는 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,
 상기 작업 전극의 평균 두께는 0.7~3 μm 인 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 도파민 검출 화학센서를 이용하여 간섭화합물을 포함하는 시료로부터 도파민의 선택적 검출방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 간섭화합물은 아스코르빅 산인 것을 특징으로 하는 도파민의 선택적 검출방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자를 이용한 도파민(Dopamine, DA) 검출센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금 나노입자가 분산된 과산화 전도성 고분자 나노선의 다이아몬드 박막 전극을 이용하여 아스코르빅 산이 다량 들어있는 샘플에서 선별적으로 도파민만을 검출하는 고감도 전기화학 센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 도파민(Dopamine, DA)은 중추신경계에서 중요한 역할을 하는 신경전달 물질(Neuro-transmitter)로서, 노르에피네프린과 에피네프린의 전구체이며, 동식물에 존재하는 아미노산의 하나이며, 중추신경, 신장 및 호르몬 시스템 등에서 세포의 화학 메신저로서 중요한 생리적 역할을 한다 [R. M. Wightman, C. Amatore, R. C. Engstrom, P. D. Hale, E. W. Kristensen, W. G. Kuhr, and L. J. May, Neuroscience, 1988, 25, 513]. 도파민의 분비 및 활동이 비정상적으로 작동하여 과다 분비되면 환각이나 망상 같은 정신분열증에 걸리며, 도파민의 분비가 감소하면 행동장애가 나타나게 되어 파킨슨병과 같은 심각한 질환을 초래하는 것으로 알려져 있다 [J. I. Routh, R. E. Bannow, R. W. Fincham, and J. L. Stoll, Clin. Chem., 1971, 17, 867].

[0003] 따라서 각종 병증의 조기 진단이나 치료의 목적으로 도파민을 빠르고 정확하게 검출하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전기화학적 방법을 이용한 검출법은 대상물질이 전기화학적 활성을 보이는 경우, 효율적이고 유용한 것으로 알려져 있으며, 도파민은 쉽게 산화되는 성질을 가지고 있으므로, 이러한 전기화학적 방법을 이용하여 검출이 가능하다.

[0004] 하지만, 생체 내에는 도파민과 비슷한 전압에서 산화되는 아스코르빅 산 (Ascorbic acid, AA) 이라는 성분이 존재하며, 아스코르빅산의 농도는 도파민에 비해 상대적으로 높다. 더불어 산화되어진 도파민은 아스코르빅 산의 산화를 촉진하는 촉매 역할을 하며, 아스코르빅 산은 도파민이 검출되는데 있어서 간섭 화합물로 작용하여 검출 효율을 떨어뜨린다. 또한 산화된 결과물이 축적되어 전극 표면을 오염시키기도 하므로 기존의 전극을 사용한 전기화학적 방법은 도파민의 농도를 검출하는데 있어서 낮은 선택성과 감도를 보이는 한계가 있어 적합하지 않다 [S. S. Kumar, J. Mathiyarasu, and K. L. Phani, J. Electroanal. Chem., 2005, 578, 95].

[0005] 따라서, 아스코르빅 산이 함유되어 있는 환경에서도 아스코르빅 산의 영향 없이 선별적으로 도파민만을 검출할 수 있는 새로운 화학 센서의 개발이 필요한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 아스코르빅 산의 영향을 받지 않고 선별적으로 도파민을 검출 할 수 있는 고감도 전기화학 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 과제를 해결하기 위하여,

[0008] 본 발명은 작업전극; 상대전극; 및 기준전극을 포함하는 도파민(Dopamine, DA) 검출 화학센서로서, 상기 상대전극은 백금(Pt) 와이어로 이루어지고, 상기 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl)으로 이루어지며,

[0009] 상기 작업전극은 보론이 도핑된 다이아몬드 박막 전극이고, 상기 박막전극의 표면에는 전해중합반응을 통하여 결합되는 전도성 고분자를 포함하며, 상기 전도성 고분자에는 금 나노입자가 도포된 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서를 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다이아몬드 박막 전극은 보론이 도핑되어 반도체 특성을 보이는 전극일 수 있으며, 상기 다이아몬드 박막 전극의 두께는 0.7 내지 1.3 μm 인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)일 수 있으며, 상기 폴리아닐린은 산용액을 사용하여 전기

화학적으로 산화되어 음전하로 대전된 폴리아닐린(PANI_{ox})일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도파민 검출 화학센서는
- [0013] (a) 보론으로 도핑된 다이아몬드 박막 전극에 전도성 고분자를 용착시키는 단계;
- [0014] (b) 상기 전도성 고분자를 전기화학적으로 과산화시키는 단계; 및
- [0015] (c) 상기 과산화된 전도성 고분자의 표면에 금 나노입자를 도포하여 작업전극을 제조하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0016] 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)일 수 있으며, 상기 (a) 단계는 아닐린을 함유하는 전해질 용액의 전위를 변화시켜 아닐린의 전기화학적 중합에 의해서 상기 전도성 고분자가 상기 다이아몬드 박막 전극에 용착되는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작업전극의 평균 두께는 0.7-3 μm 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 아스코르빅 산의 영향을 받지 않고, 도파민을 선택적으로 검출할 수 있는 금 나노입자가 분산된 과산화 전도성 고분자 나노선의 다이아몬드 박막 전극을 이용한 전기화학 센서를 제공한다. 본 발명에 따른 센서는 0.15 내지 500 μM 에 이르는 넓은 농도범위 내에서 선형성을 보이며, 0.131 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ 의 높은 감도와 0.03 μM 의 낮은 검출한계를 보이며 도파민을 감지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 다양한 전위에서 전착된 금 나노구조의 SEM이미지이다: 개질된 BDD 전극에서 (a) -0.1 V, (b) -0.2 V, (c) -0.3 V, (d) -0.4 V, (e) -0.5 V, 및 (f) -0.6 V. 스케일 바, 5 μm (삽입 바: 1 μm)
- 도 2는 50 mV/s의 스캔속도로 10 mM K₃Fe(CN)₆가 함유된 0.1M KCl의 용액에서 가공하지 않은 BDD전극 (A), PANI/BDD 전극 (B), AuNPs/PANI/BDD 전극(C)의 순환전류전압곡선이다.
- 도 3은 PANI/BDD전극에서 PANI 과산화의 효과에 따른 0.5 mM DA와 0.5 mM AA의 산화에 대한 네모와 전류전압곡선(SWVs)이다.
- 도 4는 AuNPs/PANI_{ox}/BDD 전극에서 0.5 mM DA (a), 0.5 mM AA (b), DA와 AA의 혼합(c) 및 PBS (pH7)(d)의 산화에 대한 네모와 전류전압곡선(SWVs) 및 순환 전류전압곡선(CVs) 이다.
- 도 5는 AuNPs/PANI_{ox}/BDD 전극에서 DA의 측정에 대한 SWV 피크 전류의 보정 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0021] 다이아몬드는 생체 적합성 뿐만 아니라, 화학 안정성, 열 전도성, 견고성, 광학적 특성이 우수하다. 그러나 다이아몬드 자체는 전기적 전도가 일어나지 않는 절연체이기 때문에 보론을 가지고 도핑함으로써 반도체 특성을 보이도록 개질하였다. 보론이 도핑된 다이아몬드(Boron-Doped Diamond, BDD) 필름은 우수한 화학적, 물리적, 기계적 불활성 및 독특한 광학 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며 활성 전극으로 상당한 관심을 모으고 있다. 보론으로 도핑된 다이아몬드는 반도체의 특성을 보이며, 이러한 전극 기판은 높은 시그널-노이즈 비와 오랜 안정성, 높은 감도, 좋은 재현성 때문에 기존의 금이나 백금 등을 사용한 전극보다 더 낮은 농도까지 검출이 가능하다.
- [0022] 폴리아닐린(polyaniline; PANI) 나노복합체는 넓은 표면적, 균질성, 고유의 산화환원 특성 높은 전기전도성 및 전극 표면에 대한 강한 접착력을 보이는 특징을 가지고 있으며, 바이오 센서에서 전극 재료 후보물질로 선호되어 왔다. 또한 나노구조화 된 PANI는 다른 기능 재료에 적합한 호스트 매트릭스로 사용이 가능하다. 특히 희귀 금속 나노입자 같은 촉매 나노입자와 나노구조화 된 전도성 폴리머 복합체는 다양한 전기화학 센서에서 시너지 효과를 창출하였다.
- [0023] 본 발명에서는 금 나노입자가 분산된 과산화 전도성 고분자 나노선의 다이아몬드 박막 전극을 이용하여 화학 센서를 제조하고, 도파민의 검출능력을 측정함으로써, 넓은 농도 범위 내에서 보이는 선형성과 높은 감도 및 낮은

검출 한계를 가지는 특성을 확인하였다.

[0024] 본 발명은 작업전극; 상대전극; 및 기준전극을 포함하는 도파민 (Dopamine, DA) 검출 화학센서로서, 상기 상대전극은 백금(Pt) 와이어로 이루어지고, 상기 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl)으로 이루어지며,

[0025] 상기 작업전극은 보론이 도핑된 다이아몬드 박막 전극이고, 상기 박막전극의 표면에는 전해중합반응을 통하여 결합되는 전도성고분자를 포함하며, 상기 전도성 고분자에는 금 나노입자가 도포된 것을 특징으로 하는 도파민 검출 화학센서를 제공한다.

[0026] 본 발명에 따른 상기 다이아몬드 박막 전극은 보론이 도핑되어 반도체 특성을 보이는 전극일 수 있으며, 상기 다이아몬드 전극의 두께는 0.7-1.3 μm 인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)일 수 있으며, 상기 폴리아닐린은 산용액을 사용하여 전기화학적으로 산화되어 음전하로 대전된 폴리아닐린(PANI_{ox})일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도파민 검출 화학센서는

[0029] (a) 보론으로 도핑된 다이아몬드 박막 전극에 전도성 고분자를 용착시키는 단계;

[0030] (b) 상기 전도성 고분자를 전기화학적으로 과산화시키는 단계; 및

[0031] (c) 상기 과산화된 전도성 고분자의 표면에 금 나노입자를 도포하여 작업전극을 제조하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0032] 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline; PANI)일 수 있으며, 상기 (a) 단계는 아닐린을 함유하는 전해질 용액의 전위를 변화시켜 아닐린의 전기화학적 중합에 의해서 상기 전도성 고분자가 상기 다이아몬드 박막 전극에 용착되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작업전극의 평균 두께는 0.7-3 μm 인 것이 바람직하다.

[0034] 일반적으로, 중성용액의 조건에서 도파민의 pKa는 약 8.9로 양전하를 띠는 반면, 아스코르빅 산의 pKa는 4.17로 음전하를 띠는 성질을 가진다. 이러한 성질로 인하여 음전하로 대전된 폴리아닐린 고분자와 양전하를 띠는 도파민은 정전기적 인력으로 결합하게 되며, 음전하를 띠는 아스코르빅 산이 함유된 환경에서도 도파민만을 선택적으로 검출할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도파민 검출 화학센서는 보론으로 도핑된 다이아몬드 박막 전극(BDD)에 아닐린의 전위를 변화시켜 전도성 고분자로 중합하고, 과산화시킨 후 금 나노입자를 전착시키는 방법으로 제조될 수 있다.

[0036] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에서 사용한 모든 모액은 pH 7.0의 0.05 M 포스페이트 버퍼용액에 녹여서 제조하였다. 도파민 염산염과 L-아스코르빅 산, 아닐린, 염화금(III)은 Sigma-Aldrich 화학에서 구입하였다. 헥사시아노철(II) 칼륨과 황산은 삼전화학(경기도, 한국)에서 구입하였다. 3.2 nm 크기의 평균 입자를 가진 나노 다이아몬드 파우더는 JinGanYuan 신 물질 개발 주식회사에서 구입하였다. 폴리 디아틸디메틸 암모늄 클로라이드 (PDDA, MW: 400,000~500,000)와 폴리 소듐 4-스티렌 설포네이트(PSS, MW: 70,000)는 덕산약품(경기도, 한국)에서 구입하였다.

[0038] 전극의 형태는 전계방사형 전자주사현미경(FE-SEM) (JSM-7500F, JEOL, Japan)을 사용하여 조사하였다. 현미경의 작동 전압은 15 KW 였다. 전기화학량은 카운터 전극으로서 백금(Pt) 와이어, 기준 전극으로 은/염화은(Ag/AgCl) 전극, 작업전극으로 개질된 BDD전극으로 구성된 삼-전극 시스템을 사용하여 VersaSTAT 3 instrument (Princeton Applied Research, USA)로 측정하였다. 네모파 전압전류법을 기록하기 위해 다음과 같은 매개변수가 사용되었다: step potential = 4 mV, 네모파 진폭 = 25 mV, 진동수 = 10 Hz, scan rate = 40 mVs⁻¹.

[0039] **실시예. Au-NPs/PANI_{ox} 전극의 제조**

[0040] 열산화 실리콘 웨이퍼에 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 필름을 용착시키기 위하여 먼저 다이아몬드 나노입

자 종자로 치밀하게 코팅하였다. 그 후, 도핑된 다이아몬드 필름을 다이아몬드 종자로 코팅된 기관에서 약 1 μm 의 두께로 성장시켰다.

[0041] 0.2 M 황산용액과 0.1 M 아닐린을 함유하는 전해질 용액에 +1.5 V를 720초 흘려주어 아닐린의 전기화학 중합에 의해 폴리아닐린 나노구조를 BDD 전극에 용착시켰다. 그 후, 전극을 증류수로 씻고 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 그 다음에 상기 PANI 필름을 0.5 M 황산용액에서 +0.8 V로 600초 동안 흘려주며 암페트로메트리로 처리하여 산화시켰다. 마지막으로 PANI_{ox}/BDD전극에 금 나노입자들과 0.5 M 황산 용액 및 0.2 mM 염화금 용액에서 600초 동안 -0.5 V의 정전위 하에서 처리하여 전기화학적으로 용착시켜 Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극을 얻었다.

[0042] 실험예. Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극의 물성 확인

[0043] 다양한 전위에서 PANI 필름으로 개질된 BDD 전극에 전착된 금 나노입자의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 측정하였으며, 이를 도 1에 나타내었다. 금 나노클러스터는 600초 동안 2 mM HAuCl₄과 0.5 M H₂SO₄이 함유된 용액에서 전기화학적으로 용착되었다. 음 전위가 -0.5 V에 도달할 때까지 Au-NPs의 밀도는 상승하였다(도 1(a)-(e)). -0.6 V 보다 큰 전위가 적용되었을 때는 이들의 밀도가 감소하였다(도 1(f)). 이 결과로부터 최적의 전위가 -0.5 V임을 확인하였다(도 1(e)). 또한, 이 전위에서 금 나노클러스터는 전극 표면에 80 nm의 평균 직경으로 균질하게 분산되었다.

[0044] BDD 전극의 순환전류전압곡선(Cyclic voltammograms, CVs)을 도 2에 나타내었다. 10 mM K₃Fe(CN)₆^{3-/4-}이 함유된 3 M 염화칼륨 수용액에서 가공하지 않은 BDD, PANI/BDD 및 Au-NPs/PANI/BDD 전극(C)의 순환전류전압곡선(CVs)을 보여준다. 가공하지 않은 BDD 전극의 경우, 양극 피크(0.45 mA, 0.4 V)와 음극 피크(0.34 mA, 0.1 V)에서 한 쌍의 파동이 관찰되었으며, 피크 전위 분리(ΔE_p)는 약 0.3V였다. PANI/BDD에 대한, 양극 피크 전위 (E_{pa})는 0.31V의 피크-투-피크 분리(ΔE_p)로 0.02 V(전류: -0.71 mA)에서 음극피크전위(E_{pc}) 0.33V(전류: 0.64mA)를 보였다. 또한, AuNPs/PANI/BDD 전극은 0.85 mA (E_{pa} 0.03 V)의 증대된 산화피크 전류(최대 순간 전류)와 -0.75 mA (E_{pc} 0.07 V)의 감소 피크 전류(최대 순간 전류)를 보여주었다. ΔE_p 는 0.23 V 였으며, 낮은 ΔE_p 는 빠른 전자 전송 운동을 나타낸다. 각 전극에 대한 전기 화학 반응의 크기는 Au-NPs/PANI/BDD > PANI/BDD > BDD 순으로 증가하였다. 피크 전류(최대 순간 전류)에서 증가는 유효표면적의 증가를 나타낸다. 또한 확산 제어 가역 산화 환원 피크는 전극과 산화환원종 사이에 순조롭게 직접 전자 전달을 의미한다. Au-NPs/PANI/BDD 전극에서 현저하게 향상된 신호는 Au-NPs의 시너지 효과와 전자 전달을 가속화하고 효과적인 표면 영역을 확대하는데 중요한 역할을 한 PANI 층에 의한 것이다. Au-NPs/PANI/BDD 전극의 유효면적은 하기 Randles-Sevcik 방정식을 사용하여 결정하였다.

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C^* v^{1/2}$$

[0045]

[0046] n은 산화 환원 반응에 참여하는 전자의 개수이고, v는 전위 섭동의 스캔 속도(Vs^{-1})이며, A는 전극의 면적(cm^2)이고, D는 용액상에 있는 분자의 확산계수($cm^2 s^{-1}$)이며, C*는 대량 용액에 있는 프로브 분자의 농도($mol cm^{-3}$)이고, I_p 는 산화환원 커플(A)의 최대 전류이다. 개질된 전극의 순환 전류전압곡선은 다양한 스캔속도에서 K₃Fe(CN)₆ 10 mM을 함유하는 3 M KCl 용액에서 측정되었다.

[0047] PANI 필름의 산화에 따른 PANI/BDD 전극에서 0.5 mM 도파민과 0.5 mM 아스코르빅산에 대한 네모파 전류전압곡선(Square Wave Voltammetry, SWV) 반응을 도 3에 나타내었다. 과산화 없는 PANI/BDD 전극에서 도파민의 산화전위는 약 0.12 V로 아스코르빅 산과 유사하다. PANI 필름은 양전하를 띄며, 아스코르빅 산(AA) 같은 음전하 물질과 연결을 촉진한다. 반면, 그들의 전위는 각각 PANI_{ox}로 개질된 전극에서 0.4 V 및 0.5 V로 분리되었다. 과산화 과정을 통해 -OH- 이온은 PANI 필름의 마지막 그룹에 형성되었다. 이것은 양전하 DA와 음전하 PANI_{ox} 사이의 정전기적 인력에 의해 중성용액에서 DA에 유리하다. DA의 산화 피크 전류(최대 순간 전류)는 증가하였으며, 이는 PANI_{ox} 필름이 뛰어난 양이온 교환력을 가져 도파민에 대해 우수한 선택성과 감도를 나타내는 것을 의미한다.

다.

[0048] (a) 0.5 mM DA, (b) 0.5 mM AA, (c) 0.5 mM DA 와 0.5 mM AA 의 혼합액 및 (d) Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극에서의 PBS에서의 CV 및 SWV 응답을 도 4에 나타내었다. 여기서, PBS는 기준 시료로 사용하였다. 0.5 mM DA의 산화 피크는 57.5 피크 전류(최대 순간 전류)와 +0.27 V에서 매우 강했다. (0.5 mM DA는 57.5피크 전류(최대 순간 전류)와 +0.27 V에서 매우 강한 산화피크를 나타내었다) 도 4에 표시된 바와 같이, 산화과정은 분명히 억제되었으며, 전류는 AA의 용액에서 산화피크 없이 급속하게 감소되었다. 혼합용액의 경우, DA의 피크 전류(최대 순간 전류)는 0.5 mM DA의 것과 거의 동일하다. 이것은 최대점의 전류가 AA의 존재에 의해 영향을 받지 않으며, Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극은 AA의 존재에 DA를 선택적으로 결정할 수 있는 것을 의미한다.

[0049] Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극에서 0.5 mM AA 존재 하에 DA 산화에 대한 보정 플롯을 도 5에 나타내었다. 도파민에 대한 민감도는 $1.5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ M의 선형범위에서 약 131 mM^{-1} ($R=0.997$)이다. 0.1 mM AA의 존재하에 DA의 검출 한도는 3 신호 대 잡음 비율로 약 30 nM 인 것으로 확인되었으며, Au-NPs/PANI_{ox}/BDD 전극은 AA의 존재 하에 선택적으로 DA를 검출할 수 있었다. DA의 측정에 대해 문헌에 보고된 개질된 BDD 전극의 센서 기록을 표 1에 비교하였다. 표 1에서 확인할 수 있듯이 많은 센서들이 낮은 감도, 좁은 선형범위 높은 검출한계를 나타내었다. 하지만 PDMA 필름이 코팅된 BDD 전극은 본 발명의 전극보다 높은 감도를 가지며, 선형범위가 매우 좁았다. 본 발명의 나노구조 전극은 이전에 보고된 다른 센서들 보다 더 뛰어난 감지 성능을 보여주었다.

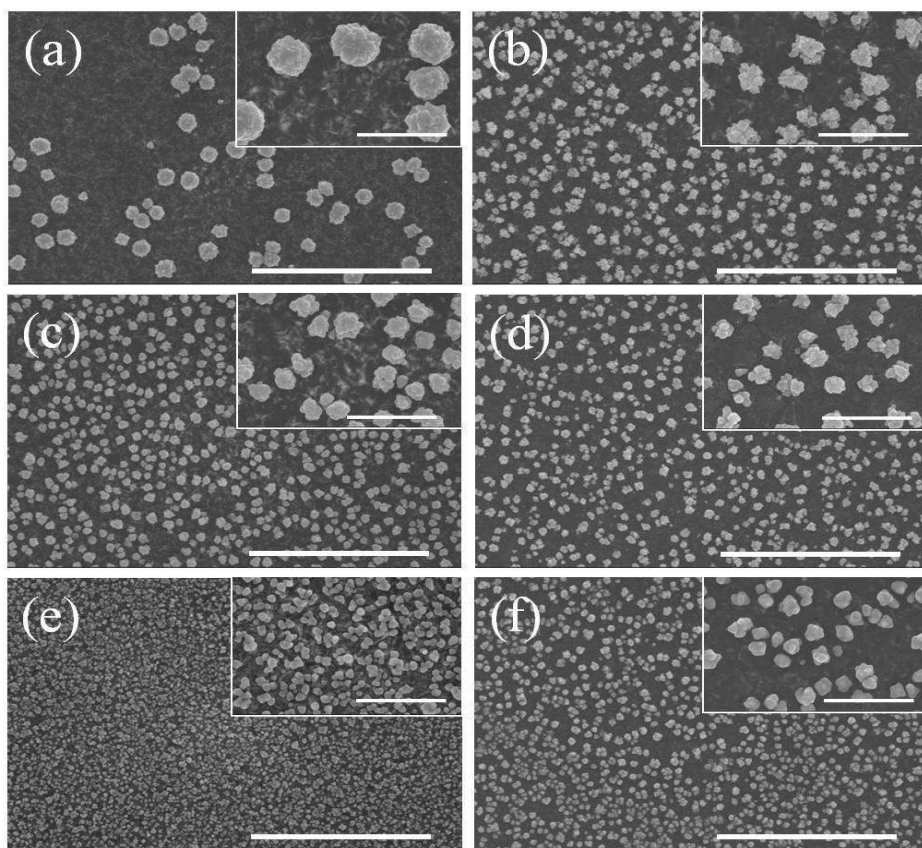
표 1

[0050] BDD 전극을 사용하는 도파민의 결정을 위한 검출성능 비교

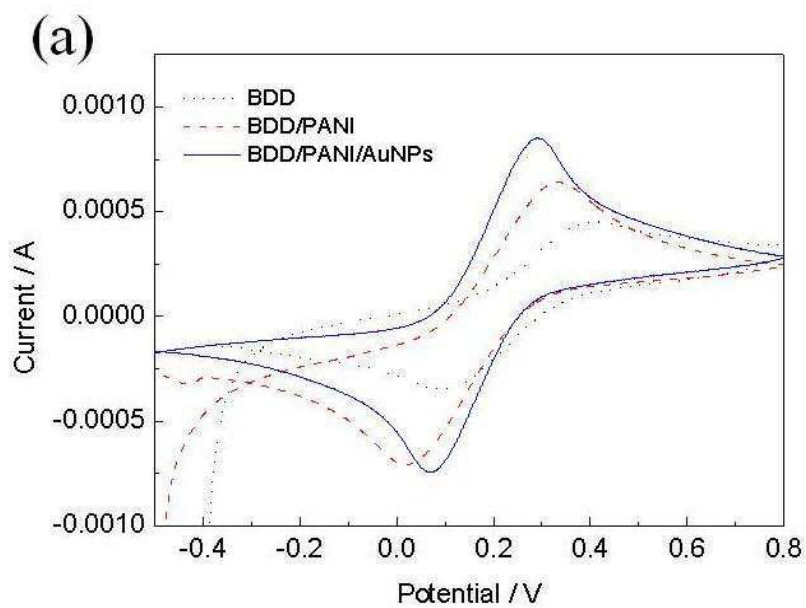
The modified electrode	Linear range (μM)	etection limit (μM)	nsitivity ($\mu\text{M } \mu\text{M}^{-1}$)
PDMA film-coated BDD	0.2 ~ 2.6	0.06	0.363
(Au/PAH) ₄ /(PSS/PAH) ₄ /PS multilayer-sphere modified ABDD	5 ~ 100	0.8	0.059
SAM/Au/BDD	0.01 ~ 10	0.001	0.00026
PPA/PTy-modified BDD	Up to 80	0.05	0.02
AuNPs/PANI _{ox} /BDD	0.15 ~ 500	0.03	0.131

도면

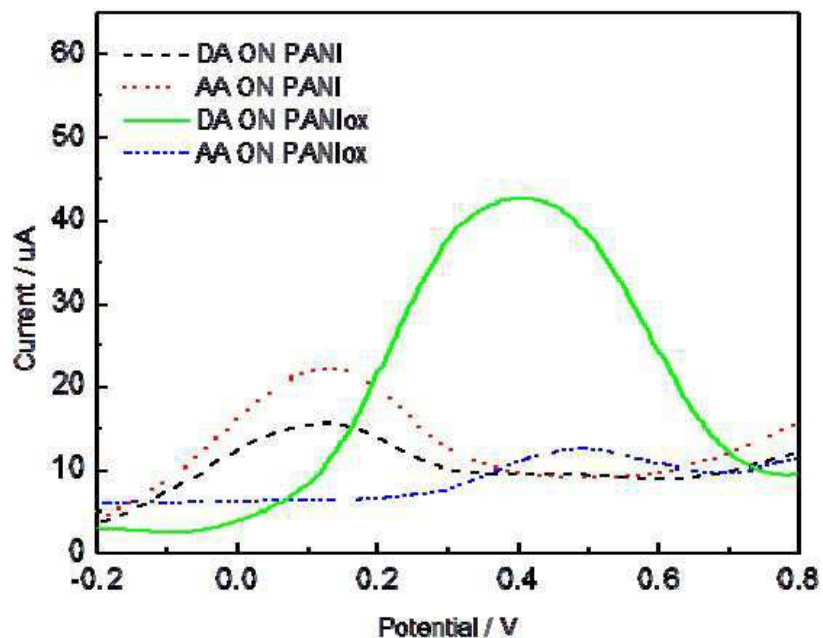
도면1



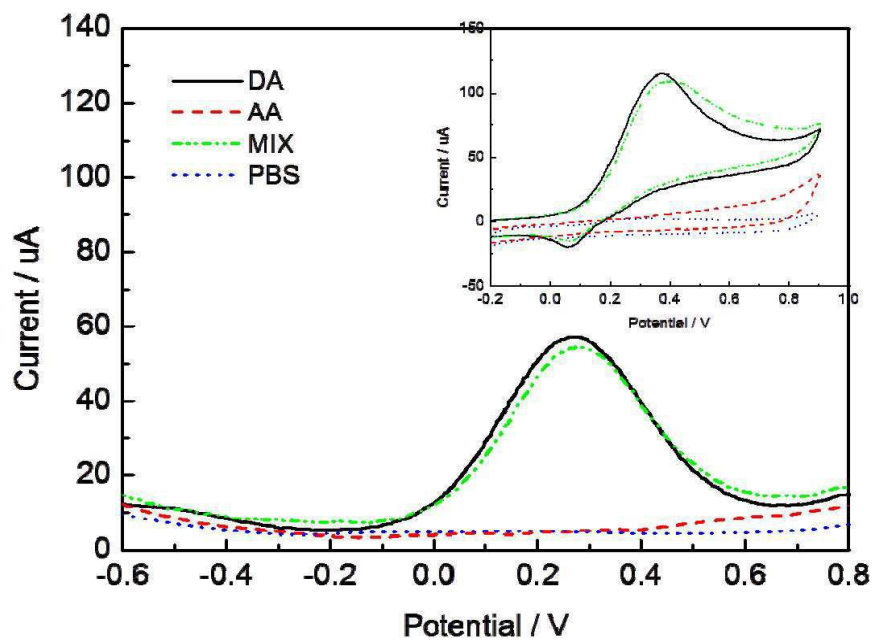
도면2



도면3



도면4



도면5

