



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0009610
(43) 공개일자 2023년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61B 5/263 (2021.01) A61B 5/268 (2021.01)
A61B 5/293 (2021.01) A61N 1/05 (2006.01)
A61N 1/36 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61B 5/263 (2021.01)
A61B 5/268 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2021-0090223

(22) 출원일자 2021년07월09일

심사청구일자 2021년07월09일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

심봉섭

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 96 더샵
엑스포 6단지 601동 603호

임태식

인천광역시 미추홀구 한나루로502번길 88 드림하
이즈2차 501호

(74) 대리인

특허법인 공간

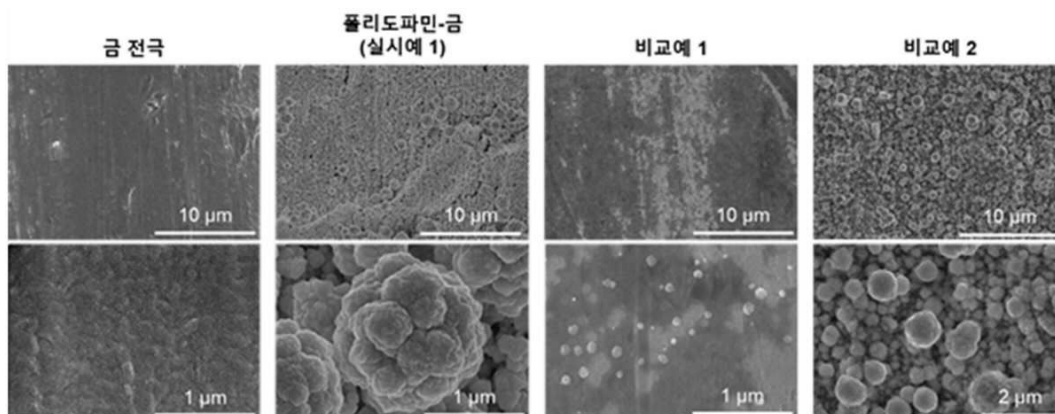
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 전기화학적 방법을 이용하여 높은 전기화학적 특성을 가지는 폴리도파민-금 복합재가 전극 표면에 증착된 형태를 가지는 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61B 5/293 (2022.01)
A61B 5/294 (2022.01)
A61N 1/0529 (2013.01)
A61N 1/0541 (2013.01)
A61N 1/0543 (2013.01)
A61N 1/3605 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
H01B 1/124 (2013.01)
A61B 2562/125 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119974
과제번호	2018K1A3A1A32055149
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국가간협력기반조성(R&D)
연구과제명	생체 in situ 전도성 폴리도파민 복합재의 전기화학적 3D 합성을 통한 생체 인터페
이스 소재 개발	

기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.05.30 ~ 2021.05.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711137671
과제번호	2021R1A4A1022920
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	Zero E-Waste를 위한 자연분해성 복합기능 전자소재 및 친환경공정 개발 기초연구실
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법에 있어서,

- 도파민 혹은 도파민 유도체 중 하나가 용액 내에 용해되어 있거나 준고체상에 포함되어 있는 도파민 용액을 준비하는 단계;
- 전기화학시스템을 도파민 용액에 작동 할 수 있도록 준비하되, 전기화학시스템의 전극이金を 포함하도록 구성하거나, 또는 상기 도파민 용액에金を 첨가하는 단계;
- 전기화학적 방법으로 상기 용액 내 도파민을 도파민 산화체로 산화시키고 상기 용액 내에金を금 이온으로 이온화시키는 단계; 및
- 상기 c) 단계에서 생성되는 도파민 산화체와금 이온이 산화/환원 반응되면서 폴리도파민과금나노입자가 생성되고, 상기 전극의 표면에 폴리도파민과금나노입자의 복합체가 증착되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민-금 복합재 전극은,

금 전극 대비 10^4 내지 1 Hz 주파수 영역에서의 전기화학적 임피던스가 1 내지 10^5 배 감소된 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도파민 혹은 도파민 유도체는,

유사 유멜라닌 물질로서, 도파민(dopamine), L-DOPA(L-3,4-dihydroxyphenylalanine), D-DOPA(D-3,4-dihydroxyphenylalanine), D,L-DOPA(D,L-3,4-dihydroxyphenylalanine), DHI(5,6-dihydroxyindole), DHICA(5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid)와 이들 물질의 유도체 중 하나 이상의 혼합물이 포함되어 중합된 고분자인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용액은,

도파민의 용해가 가능한 극성 양자성 용매, 또는 상기 극성 양자성 용매와 극성 비양자성 용매의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 극성 양자성 용매는,

중류수, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 나이트로메테인, n-뷰탄올 중 하나 이상을 포함하고,

상기 극성 비양자성 용매는, 상기 극성 양자성 용매와 혼합이 가능한 것으로서, $-3V \sim 3V$ (vs. $Ag/AgCl$)의 전위 창을 가지는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 용매는,

pH 가 4.5 ~ 7.0 이고, 용매 내 용존산소가 10 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계에서,

전극이 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함하거나, 도파민 용액 내에 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는,

상기 전기화학적 방법으로서, 순환전압전류법, 정전압법, 정전류법 및 플라즈마 처리법 중 하나 이상을 응용하거나 혼합사용하며, 작동전극에 인가되는 전압은 기준전극 또는 상대전극 대비 $-3.0 \sim 3.0 V$ (vs. $Ag/AgCl$)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법에 의해 제조되는 폴리도파민-금 복합재 전극.

청구항 10

전극 표면에 폴리도파민-금 복합재가 증착된 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 폴리도파민-금 복합재는,

금나노입자 표면에 폴리도파민이 고르게 코팅되어 있는 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자 또는 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리

도파민-금 복합재 전극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 10 ~ 100 nm이고, 상기 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 1 ~ 50 μm 인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 일반적으로 낮은 전기전도성을 가진 폴리도파민을 전기화학적 방법을 이용하여 금과 복합재화하여 전극 표면에 증착시킴으로써, 전극의 전기화학적 임피던스를 낮추고, 전하충전용량, 전하주입한계 및 사용안정성을 향상시킬 수 있는 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 사람의 뇌-신경과 기계장치와의 신호전달 시스템인 신경인터페이스는 인공와우, 인공눈, 인공팔 그리고 전자약과 같이 환자의 불편함을 해소하고 질병을 완화시키기 위한 다양한 능동형 이식장치의 원활한 작동을 위해서 필수적인 기술이다. 이러한 신경인터페이스의 형성을 위해서 필수적인 구성요소 중 하나가 이식형 신경전극이다.

[0004] 사람의 뇌와 신경에 직접 접촉하여 생체신호를 수집하거나 반대로 신경을 자극하여 특정 효과를 유도하기 위해서는 이식가능한 신경전극이 필요하다. 하지만 현재까지 알려진 신경전극 소재는 낮은 생체적합성과 장기간 사용시 전극소재의 분해와 면역반응에 의해 신경과의 접합을 상실하여 기능을 잃는 문제점들이 있다. 이를 극복하기 위해서 신경전극에 사용되는 소재는 생체적합성 뿐만 아니라 장시간 사용에도 신경전극으로서의 성능을 유지할 수 있어야 한다.

[0005] 일반적으로 사용되는 신경전극용 소재는 체내에서 반응성이 없고 높은 전기전도성을 가진 귀금속류 (백금, 금, 티타늄 등)를 이용하지만, 높은 전기전도성에 비하여 전기화학적 특성은 낮은 것으로 알려져 있으며, 특정 조건에서 귀금속의 용해와 같은 부반응으로 인해 반응성 물질이 형성될 수 있다는 가능성이 있다. 전도성고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT), 폴리피롤(polypyrrole, PPy), 폴리아닐린(polyaniline, PANI) 등은 전기화학적 특성이 뛰어나며, 생체적합성 물질로 알려져 있어 신경전극 대체소재로서 많은 연구가 진행되고 있지만, 여전히 낮은 생체내 안정성으로 인한 장기간 사용이 힘들다는 점으로 인해 한계가 뚜렷하다. 또한, 전도성고분자의 분해산물들은 독성을 가질 수 있기 때문에 장기간 사용시 생체 내에서의 적합성도 문제점이다. 그 밖에도 탄소나노튜브와 그래핀 같은 탄소나노물질의 경우에도 높은 전기화학적 특성과 안정성을 가지고 있어 신경전극소재로 연구되고 있지만, 아직 탄소나노물질의 생체 내에서의 적합성에 대한 증거가 더 필요한 상황이다.

[0006] 본 발명에서는 상기와 같이 현재 사용되고 있거나 개발되고 있는 생체전극소재의 한계점을 극복하기 위하여 생체내에 존재하는 물질인 도파민(dopamine)을 이용하여 생체유래 전도성 물질인 유멜라닌(eumelanin)과 유사한 구조의 합성 폴리도파민(polydopamine, PDA)을 이용한다.

[0007] 생체유래전도성 물질로 알려져 있는 유멜라닌은 DHI(5,6-dihydroxyindole)와 DHICA(5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid) 단량체의 중합체로서, 다른 전도성 고분자들과 유사하게 공액구조(pi-pi conjugation)를 가지고 있다. 유멜라닌은 일반적으로 100 내지 150 nm 크기의 구형입자형태로, 사람의 피부, 머리카락과 새의 깃털, 오징어의 먹물 등과 같이 다양한 생체 내에서 안정적으로 존재하는 물질이며, 자외선을 차단하거나 구조색을 구현하는 등의 역할을 한다. 일반적으로 낮은 전도성을 가진 것으로 알려져 있으며, 최대 10^{-3} 에서 10^{-9} S/cm까지 수화될수록 전기전도성이 향상되는 것으로 알려져 있다(비특허문헌 1,2,3,4). 하지만 최근 오징어먹물로부터 추

출한 유멜라닌 입자를 이용하여 1.17 S/cm의 고전도성 복합재 연구결과가 보고되어 전도성소재로서의 유멜라닌 사용의 가능성을 열어주었다(비특허문헌 5).

[0008] 본 발명에서 사용하는 폴리도파민은 생체 내에 존재하는 도파민이 중합된 유멜라닌 유사 고분자로 알려져 있다. 일반적으로 염기성용액, 활성산소종, 산화제 등의 조건에서 도파민의 산화에 의해 중합되는 물질이다. 유멜라닌과 유사한 단량체와 구조, 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 마찬가지로 낮은 전기전도성으로 전도성 소재로 사용하는데 한계가 있다. 하지만 최근 산화 화학 기상 증착법 (oxidative chemical vapor deposition)을 이용하여 0.43 S/cm의 높은 전기전도성을 가지는 폴리도파민을 합성하여 폴리도파민의 전도성 소재 활용 가능성을 보여주었다(비특허문헌 6).

[0009] 폴리도파민의 전기화학적 합성은 'ECECE' 메커니즘으로 알려져 있으며, 'E'는 전기화학적 반응(electrochemical reaction)을 의미하고 'C'는 화학적 반응(chemical reaction)을 의미한다(비특허문헌 7). 이 때문에 일반적으로 자기중합(self-polymerization)이 일어나는 용매 조건에서 전기화학적 합성을 하며, 인산염 완충용액(phosphate buffer saline, PBS)과 트리스 완충용액(Tris buffer, tris(hydroxymethyl)aminomethane)이 대표적인 용액조건이다. 이 조건에 합성된 폴리도파민은 합성과정에서 전극에 흐르는 전류의 양을 감소시키며, 전기화학적 임피던스를 감소시키는 등 절연체에 가까운 전기전도성으로 인하여 전극의 성능을 떨어뜨린다(비특허문헌 8,9). 이를 해결하기 위하여 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리피롤 등과 같은 다른 전도성 물질과의 복합재화를 시도하고 있다(비특허문헌 10,11).

[0010] 그러나 여전히 폴리도파민의 낮은 전기전도성으로 인하여 응용성이 떨어지므로, 폴리도파민의 낮은 전기전도성을 개선할 필요가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Ligonzo, T.; Ambrico, M.; Augelli, V.; Perna, G.; Schiavulli, L.; Tamma, M. A.; Biagi, P. F.; Minafra, A.; Capozzi, V., Electrical and optical properties of natural and synthetic melanin biopolymer. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009, 355 (22-23), 1221-1226.
- (비특허문헌 0002) Mostert, A. B.; Powell, B. J.; Pratt, F. L.; Hanson, G. R.; Sarna, T.; Gentle, I. R.; Meredith, P., Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2012, 109 (23), 8943-8947.
- (비특허문헌 0003) Wuensche, J.; Cicoira, F.; Graeff, C. F. O.; Santato, C., Eumelanin thin films: solution-processing, growth, and charge transport properties. *Journal of Materials Chemistry B* 2013, 1 (31), 3836-3842.
- (비특허문헌 0004) Rienecker, S. B.; Mostert, A. B.; Schenk, G.; Hanson, G. R.; Meredith, P., Heavy Water as a Probe of the Free Radical Nature and Electrical Conductivity of Melanin. *Journal of Physical Chemistry B* 2015, 119 (48), 14994-15000.
- (비특허문헌 0005) Eom, T.; Jeon, J.; Lee, S.; Woo, K.; Heo, J.E.; Martin, D.C.; Wie, J.J.; Shim, B.S., Naturally derived melanin nanoparticle composites with high electrical conductivity and biodegradability. *Particle & Particle Systems Characterization* 2019, 36(10), 1900166
- (비특허문헌 0006) Coskun, H.; Aljabour, A.; De Luna, P.; Farka, D.; Greunz, T.; Stifter, D.; Kus, M.; Zheng, X.L.; Liu, M.; Hassel, A.W.; Schofberger, W.; Sargent, E.H.; Sariciftci, N.S.; Stadler, P., Biofunctionalized conductive polymers enable efficient CO₂ electroreduction. *Science Advances* 2017, 3(8), e1700686
- (비특허문헌 0007) Li, Y.L.; Liu, M.L.; Xiang, C.H.; Xie, Q.J.; Yao, S.Z., Electrochemical quartz crystal microbalance study on growth and property of the polymer deposit at gold electrodes during oxidation of dopamine in aqueous solutions. *Thin Solid Films* 2006, 497(1), 270-278

(비특허문헌 0008) Li, SX.; Wang, HF.; Young, MG.; Xu, FJ.; Cheng, G.; Cong, HB., Properties of Electropolymerized Dopamine and Its Analogues. Langmuir 2019, 35(5), 1119-1125

(비특허문헌 0009) Chen, DQ.; Mei, YH.; Hu, WH.; Li, CM., Electrochemically enhanced antibody immobilization on polydopamine thin film for sensitive surface plasmon resonance immunoassay. Talanta 2018, 182, 470-475

(비특허문헌 0010) Kim, R.; Nam, Y., Polydopamine-doped conductive polymer microelectrodes for neural recording and stimulation. Journal of Neuroscience Methods 2019, 326, 108369

(비특허문헌 0011) Kim, S.; Jang LK.; Jang M.; Lee, S.; Hardy JG.; Lee, JY.; Electrically Conductive Polydopamine-Polypyrrole as High Performance Biomaterials for Cell Stimulation in Vitro and Electrical Signal Recording in Vivo. ACS Applied Materials and Interfaces 2018, 10(39), 33032-3304

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 폴리도파민이 가지고 있는 친수성, 생체적합성, 생분해성, 금속이온킬레이션 등과 같은 다기능성을 생체인터페이스용 생체전극 등의 분야에 적용하는 데 있어서 걸림돌이 되는 폴리도파민의 낮은 전기전도성 문제를 해결하기 위한 것으로, 폴리도파민을 금과 복합재화 하여 폴리도파민의 전기전도성을 향상시킬 수 있도록 하는 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 데 그 목적이 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기와 같이 폴리도파민을 금과 복합재화 하는데 있어서, 자기중합이 일어나지 않는 조건에서 순환전압전류법을 통하여 도파민의 산화와 금의 용해반응을 유도하고, 도파민 산화체와 금이온의 산화/환원 반응을 이용하여 금나노입자가 포함된 폴리도파민이 코팅된 전극을 제조하는 폴리도파민-금 복합재 전극 제조방법을 제공하고자 하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 a) 도파민 혹은 도파민 유도체 중 하나가 용액 내에 용해되어 있거나 준고체상에 포함되어 있는 도파민 용액을 준비하는 단계; b) 전기화학시스템을 도파민 용액에 작동 할 수 있도록 준비하되, 전기화학시스템의 전극이 금을 포함하도록 구성하거나, 또는 상기 도파민 용액에 금을 첨가하는 단계; c) 전기화학적 방법으로 상기 용액 내 도파민을 도파민 산화체로 산화시키고 상기 용액 내에 금을 금 이온으로 이온화 시키는 단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 생성되는 도파민 산화체와 금 이온이 산화/환원 반응되면서 폴리도파민과 금나노입자가 생성되고, 상기 작동전극의 표면에 폴리도파민과 금나노입자의 복합체가 증착되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 폴리도파민-금 복합재 전극은, 금 전극 대비 10^4 내지 1 Hz 주파수 영역에서의 전기화학적 임피던스가 1 내지 10^5 배 감소된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도파민 혹은 도파민 유도체는, 유사 멜라닌 물질로서, 도파민(dopamine), L-DOPA(L-3,4-dihydroxyphenylalanine), D-DOPA(D-3,4-dihydroxyphenylalanine), D,L-DOPA(D,L-3,4-dihydroxyphenylalanine), DHI(5,6-dihydroxyindole), DHICA(5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid)와 이들 물질의 유도체 중 하나 이상의 혼합물이 포함되어 중합된 고분자일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용액은, 도파민의 용해가 가능한 극성 양자성 용매, 또는 상기 극성 양자성 용매와 극성 비양자성 용매의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 극성 양자성 용매는, 증류수, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 나이트로메테인, n-부탄올 중 하나 이상을 포함하고, 상기 극성 비양자성 용매는, 용매의 반응성에 대하여 -3V ~ 3V(vs Ag/AgCl) 범위의 전위창을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용매는, pH 가 4.5 ~ 7.0의 약산성 혹은 중성 이고, 용매 내 용존산소가 10

ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계는, 상기 작동전극이 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함하거나, 도파민 용액 내에 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전극은, 금을 포함하는 각종 금속, 합금, 스테인리스 스틸, 전도성고분자, 탄소재료, 그래핀, 탄소나노섬유, 활성산소, 반도체, 세라믹 및 금속산화물 중 하나 이상을 포함하는 도파민의 전기화학적 산화를 유도할 수 있는 전기 혹은 전기화학적 전도성을 가지는 소재를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계는, 상기 전기화학적 방법으로서, 순환전압전류법, 정전압법, 정전류법 및 플라즈마 처리법 중 하나 이상을 응용하거나 혼합사용하며, 작동전극에 인가되는 전압은 Ag/AgCl 기준 전극 또는 상대전극 대비 $-3.0 \sim 3.0$ V, 바람직하게는 $-0.5 \sim 2$ V의 전압범위일 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 상기 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법에 의해 제조되는 폴리도파민-금 복합재 전극을 제공한다.
- [0026] 또한 본 발명은 전극 표면에 폴리도파민-금 복합재가 증착된 것을 특징으로 하는, 폴리도파민-금 복합재 전극을 제공한다.
- [0027] 상기 폴리도파민-금 복합재는, 금나노입자 표면에 폴리도파민이 고르게 코팅되어 있는 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자 또는 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자를 포함할 수 있으며, 상기 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 $10 \sim 100$ nm이고, 상기 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 $1 \sim 50$ μ m 인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법에 따르면, 자기 중합이 일어나지 않는 조건에서 순환전압전류법을 통하여 도파민을 산화시키고 금을 금이온으로 용해시키며, 이에 따라 생성되는 도파민 산화체와 금이온의 산화/환원 반응을 이용하여 폴리도파민과 금나노입자를 생성하고, 이와 같이 생성된 폴리도파민은 금나노입자 표면에 고르게 코팅되거나 금나노입자가 포함된 폴리도파민 입자가 되어 전극 표면에 코팅됨으로써, 폴리도파민-금 복합재 전극을 형성할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 동시에 폴리도파민의 킬레이션 효과에 의하여 카테콜의 수산화기가 금나노입자 표면에 정렬되면서 폴리도파민의 공액구조가 형성됨으로써, 전극의 전기화학적 임피던스를 낮추고, 전하충전용량과 전하주입 한계는 향상시키는 효과가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 높은 전기화학적전도성, 생체적합성 및 생체안정성을 가지는 폴리도파민을 이용하여 전기전도성이 향상된 폴리도파민-금 복합재 전극을 제조함으로써, 이와 같이 제조된 폴리도파민-금 복합재 전극은 생체 바이오센서, 생체배터리, 신경전극, 이식형전극 등의 각종 신경인터페이스와 생체인터페이스의 전극, 인공근육 및 약물전달 시스템을 포함하는 미래의 생체전자공학을 위한 전도성 재료에 적용할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 폴리도파민-금 복합재 전극은 특정 분자들을 검출하기 위한 친환경센서, 친환경기능성 전극 등의 친환경 소자로의 다양한 응용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리도파민-금 복합재 전극과 금 전극의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리도파민-금 복합재 전극과 금 전극에 대한 임피던스 성능 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극 및 이의 제조방법을 상세히 설명하도록 한다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0037] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0038] 본 발명을 설명하는 데 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0039] 폴리도파민의 전기화학적 중합과 전기화학적 특성에 관하여 많은 선행연구가 진행되어 왔다. 하지만 현재까지 보고된 전기화학적 중합조건은 자가중합이 일어나는 인산염 완충용액나 트리스 완충용액 조건에서 진행되는 경우가 대부분이며, 그 결과 중합 후 전극의 전기화학적 성능을 저하시킨다.
- [0040] 여기서, 상기 자가중합이란 용매 내에서 화학적 산화반응에 의하여 도파민의 산화가 일어나 산화된 도파민이 서서히 폴리도파민으로 중합되는 것을 의미하며, 일반적으로 pH 7.0 이상의 약염기 조건, 활성산소종이 생성되는 조건 등이 용매조건에 해당한다.
- [0041] 또한, 상기 전기화학적 특성이란 임피던스, 전하충전용량, 전하전달저항, 전하주입한계를 포함하는 전자-이온 전도도와 관련된 특성을 의미한다.
- [0042] 본 발명에서는 이러한 전기화학적으로 합성된 낮은 전기화학적 특성의 폴리도파민의 문제점을 해결하여, 보다 높은 전기화학적 특성을 가지며 높은 수준의 안정성을 가지는 복합재를 제조하는 것을 목적으로 지니고 있다.
- [0043] 참고로, 본 발명의 폴리도파민은 도파민을 중합 시킨 고분자를 기본으로 하며, 상기 도파민은 유사 유멜라닌 물질로서, 도파민(dopamine), L-DOPA(L-3,4-dihydroxyphenylalanine), D-DOPA(D-3,4-dihydroxyphenylalanine), D,L-DOPA(D,L-3,4-dihydroxyphenylalanine), DHI(5,6-dihydroxyindole), DHICA(5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid)와 이들 물질의 유도체 중 하나 이상의 혼합물이 포함되어 중합된 고분자이다.
- [0045] 본 발명에 따른 높은 전기화학적 특성을 가지는 폴리도파민-금 복합재 전극은 전극 표면에 전기전도성이 뛰어난 폴리도파민-금 복합재가 증착된 것으로, 더욱 상세하게는, 금나노입자 표면에 폴리도파민이 고르게 코팅되어 있는 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자와 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자가 전극 표면에 증착되어 있는 구조를 가진다.
- [0046] 상기 코어셸 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 10 ~ 100 nm이고, 상기 폴리도파민 덩어리에 금나노입자가 박혀있는 구조를 가지는 폴리도파민-금 입자의 크기는 1 ~ 50 μm 이다.
- [0047] 이와 같은 구조를 통하여, 기존의 금 전극 표면에 폴리도파민이 코팅된 전극에 비하여 향상된 폴리도파민의 공액구조를 형성함으로써, 기존의 금 전극에 비해 극적으로 개선된 전기화학적 특성을 가지며, 금 전극 표면에 안정적으로 코팅되어 전기화학적으로 높은 안정성을 가진다.
- [0048] 보다 구체적으로는, 본 발명에 따른 폴리도파민-금 복합재 전극은 금 전극에 비하여 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)는 10^4 내지 1 Hz의 주파수 영역에서의 전기화학적 임피던스를 1 내지 10^5 배 감소시키며, 전하저장용량(charge storage capacity, CSC) 및 전하주입한계(charge injection limit, CIL)가 각각 수 배에서 수십 배 증가한 특성을 가진다.
- [0049] 또한, 본 발명에 따른 폴리도파민-금 복합재 전극은 1000회의 CV(cyclic voltammetry) 테스트 후에도 안정적인 임피던스 및 전하주입한계 성능을 유지하여 높은 전기화학적 안정성을 가지는 것으로 나타났다.
- [0051] 이하, 본 발명의 전기화학적 방법을 이용한 전기전도성 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법을 상세히 설명하도록 한다.

- [0052] 본 발명에 따른 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법은 다음과 같다.
- [0053] a) 도파민 혹은 도파민 유도체 중 하나가 용액 내에 용해되어 있거나 준고체상에 포함되어 있는 도파민 용액을 준비하는 단계;
- [0054] b) 기화학시스템을 도파민 용액에 작동 할 수 있도록 준비하되, 전기화학시스템의 전극이 금을 포함하도록 구성하거나, 또는 상기 도파민 용액에 금을 첨가하는 단계;
- [0055] c) 전기화학적 방법으로 상기 용액 내 도파민을 도파민 산화체로 산화시키고 상기 용액 내에 금을 금 이온으로 이온화 시키는 단계; 및
- [0056] d) 상기 c) 단계에서 생성되는 도파민 산화체와 금 이온이 산화/환원 반응되면서 폴리도파민과 금나노입자가 생성되고, 상기 작동전극의 표면에 폴리도파민과 금나노입자의 복합체가 증착되는 단계;를 포함한다.
- [0058] 이와 같이, 전기화학적으로 용해된 금 이온은 전기화학적으로 산화된 도파민 산화체와 산화/환원 반응하여, 산화된 도파민을 고리화시켜 폴리도파민을 형성시키고, 금 이온은 다시 환원되어 금나노입자가 되며, 상기 금나노입자와 폴리도파민은 함께 작동전극 표면에 증착된다.
- [0059] 이때, 산화된 도파민은 도파민 퀴논(dopamine quinone)이며, 산화에 의하여 고리화되어 류코도파민크롬(leucodopaminechrome)으로 변하는 물질이다.
- [0060] 상기와 같이, 본 발명에 따른 폴리도파민-금 복합재 전극의 제조방법은 전기화학적 방법을 폴리도파민의 합성을 유도하고, 작동전극 표면에 폴리도파민과 금의 복합체 입자를 증착시켜 작동전극 표면에 폴리도파민-금 복합체가 코팅되도록 하며, 이와 같이 제조되는 폴리도파민-금 복합재 전극은 금 전극 대비 10^4 내지 10^5 Hz 주파수 영역에서의 전기화학적 임피던스가 1 내지 10^5 배 감소된 것을 특징으로 한다.
- [0062] 이하, 상기 a) 단계 내지 d) 단계에 대하여 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [0063] 상기 a) 단계에서, 상기 용매는 도파민의 화학적 자기중합이 일어나지는 않는 용매가 바람직하다. 도파민은 pH 7.0 이상의 약염기성 조건, 활성산소종의 존재하, 산화제 등이 존재하는 조건에서 산화에 의해 화학적 자기중합이 일어난다. 화학적 반응에 의해 일어나는 자기중합은 일반적으로 낮은 전기전도성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 특히 전기화학적으로 절연체에 가까운 특성을 보이는 것으로 알려져 있다.
- [0064] 즉, 상기와 같은 자기중합 조건에서 전기화학중합을 시도할 경우, 화학적 중합이 동시에 발생하기 때문에 증착된 폴리도파민은 낮은 전기화학적 특성을 보이게 된다.
- [0065] 따라서, 상기 a) 단계에서 도파민이 용해되는 용매는 pH 4.5 ~ 7.0의 약산성 혹은 중성 조건 및 용매 내 용존산소가 10 ppm 이하인 용매조건을 만족하도록 함으로써, 화학적 자기중합에 의해 폴리도파민이 합성되는 것을 방지한다.
- [0066] 이때, 본 발명에서 도파민의 전기화학중합 시 사용가능한 용매는 도파민의 용해가 가능한 극성 양자성 용매를 단독으로 사용하거나, 상기 극성 양자성 용매와 극성 비양자성 용매의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 여기서 상기 도파민의 용해가 가능한 극성 양자성 용매는, 증류수, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 나이트로메테인, n-뷰탄올 등과 같은 극성 양자성 용매 단일 혹은 1종 이상의 혼합액을 의미한다. 약산성 조건은 염산, 황산, 질산, 아세트산, 포름산, 시안산, 트리클로로아세트산 등의 산을 첨가하여 pH 4.5 ~ 7.0의 조건을 맞추는 것을 의미한다.
- [0068] 또한, 상기 극성 비양자성 용매는 상기 극성 양자성 용매와 혼합이 가능한 것으로서, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 아세토니트릴(acetonitrile), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 등과 같이 넓은 전위창을 가지고 있으며, 바람직하게는 -3V ~ 3V (vs Ag/AgCl)의 범위를 가지는 극성 비양자성 용매를 의미한다.
- [0069] 또한, 상기 준고체상은 액체, 고체, 기체, 고분자겔 등 도파민이 포함될 수 있는 모든 매체를 포함한다.

- [0071] 한편, 본 발명은 상기 a) 단계 이후에는 비전도성 고분자 물질을 상기 도파민 용액에 추가하여 용해시키거나, 비전도성 고분자용액을 상기 도파민 용액에 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 비전도성 고분자와의 혼합을 통해 폴리도파민-금 복합재 전극의 형상과 전기화학적 특성, 즉, 임피던스, 전하충전용량, 전하주입한계, 물질반응성 등이 조절할 수 있으며, 목적에 따라 생체적합성, 약물담지, 이온펌핑 등의 다양한 기능성을 부여할 수 있다.
- [0072] 즉, 본 발명은 상기 a) 단계의 도파민 용액에 비전도성 고분자를 혼합하여, 전기화학적으로 작동전극 표면에 증착되는 폴리도파민의 전기전도성을 개선할 수 있다.
- [0073] 상기 비전도성 고분자는 폴리도파민과 함께 전극에 증착되거나, 폴리도파민의 구조에 영향을 줄 수 있는 고분자로서, 코팅된 폴리도파민의 전기화학적 특성에 영향을 줄 수 있는 것을 의미하며, 이로 제한되지는 않으나, 예시적으로 폴리스틸렌설포네이트, 폴리바이닐알코올, 폴리디아틸디메틸암모늄 클로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글라이콜, 폴리비닐알콜 등을 포함한다.
- [0074] 상기 혼합용 고분자나 혼합물을 전도성이 있는 물질로 사용할 경우, 향상된 전극의 전기화학적 특성이 폴리도파민에 의한 것으로 보기 어려우므로, 비전도성 물질로 한정한다.
- [0076] 또한, 상기 b) 단계에서 전기화학시스템을 도파민 용액에 작동할 수 있도록 준비하기 위해서는 전극시스템을 구성하여야 하는데, 1개이상의 전극으로 구성되어있으며, 바람직하게는 작동전극, 상대전극, 기준전극으로 구성된 3 전극시스템이어야 한다. 이 때의 작동전극은 금을 포함하는 각종 금속, 합금, 스테인리스 스틸, 전도성고분자, 탄소재료, 그래핀, 탄소나노섬유, 활성탄소, 반도체, 세라믹, 금속산화물 등 도파민의 전기화학적 산화를 유도할 수 있는 전기 혹은 전기화학적 전도성을 가진 소재를 포함하는 전극으로 구성된다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전극 시스템을 3 전극 시스템으로 구성할 수 있으며, 이 때의 상대전극 및 기준전극은 각각 백금 및 Ag/AgCl 전극을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않으며 상대전극은 금, 스테인리스스틸, ITO, FTO 등 반응성이 적고 전도성이 좋은 소재, 기준전극은 SCE, SHE, NHE, RHE 등의 전극이 사용될 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에서 전기화학적 폴리도파민의 중합을 위해서는 금 이온이 사용되며, 상기 금 이온은 상기 작동전극 또는 용매 내에 포함될 수 있다.
- [0078] 즉, 본 발명은 금 이온원으로서, 상기 작동전극 내에 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함하거나, 또는 도파민 용액 내에 금 이온, 금, 합금된 금, 금 입자, 금 코팅, 금박, 금 화합물, 금 복합재 등의 형태로 금을 포함한다.
- [0079] 상기와 같이, 작동전극 또는 용액 내에 존재하는 금은 염소이온(Cl^-)이 존재하는 용액에서 전기화학적으로 금 이온(Au^{3+})으로의 용해가 가능하다.
- [0081] 또한, 상기(c) 단계에서 상기 전기화학적 방법은, 순환전압전류법, 정전압법, 정전류법 및 플라즈마 처리법 중 적어도 하나 이상을 응용하거나 혼합사용하며, 작동전극에 인가되는 전압은 $-3.0 \sim 3.0 \text{ V}$, 바람직하게는 $-0.5 \sim 2.0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)의 전압범위를 포함한다. 참고로, $0.5 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)의 전압범위에서는 도파민의 산화가 일어나며, $0.8 \sim 1.3 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)의 전압범위에서는 금의 이온화가 일어난다.
- [0082] 이때, 상기 순환전압전류법은 $-0.5 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)의 전압 범위를 포함하는 전압 범위에서 전압을 일정 속도 ($0.1 \sim 1000 \text{ mV/s}$), 일정 횟수 동안 ($1 \sim 1000$ 회) 수차례 반복하여 인가하는 방법을 의미한다. 정전압법은 $0.8 \sim 1.3\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) 이상의 전압을 일정 시간 ($1\text{s} \sim 24\text{hr}$) 동안 인가하는 방법을 의미하며, 정전류법은 일정 전류 ($1\mu\text{A} \sim 10\text{mA}$)를 일정 시간 ($1\text{s} \sim 24\text{hr}$) 동안 인가하는 방법을 의미하며, 플라즈마 처리법은 전극에 고전압($1\sim 1000\text{V}$) 혹은 고전류($1\text{mA} \sim 1000\text{A}$)를 인가하여 발생하는 플라즈마를 이용하는 방법을 의미한다.
- [0083] 이러한 단계를 거쳐 d)단계에서 파민 산화체와 금 이온이 산화/환원 반응되면서 폴리도파민과 금나노입자가 생성되고, 상기 작동전극의 표면에 폴리도파민과 금나노입자의 복합체가 증착되게 된다.
- [0085] 이하, 본 발명에 따른 높은 전기화학적 성능의 폴리도파민-금 복합재 전극의 실시예를 포함하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 더 다양한 방법 및 형태로 구현될 수 있으며,

본 실시예는 본 발명이 실질적으로 적용 가능함을 보이기 위한 수단으로 제공되는 것이다.

<실시예 1>

본 발명에 따른 높은 전기화학적 성능을 가지는 폴리도파민-금 복합재 전극을 제조하기 위하여 다음과 같이 실험을 구성하였다.

(a) 도파민 용액의 준비

도파민은 일반적으로 구매가능한 도파민 하이드로클로라이드(dopamine hydrochloride)를 구매하여 사용하며, 증류수에 20 mM 농도가 되도록 용해시킨다. 이때, 도파민 용액은 자외선 등에 의한 자기중합이 일어날 수 있기 때문에 4시간 이내에 사용하였다.

(b) 합성용 금 전극 준비

순도 99.99 % 이상의 100 μm 의 금와이어를 20 mm 길이로 절단한 후, 한쪽 끝을 5 mm 남기고 10 mm 폭의 폴리이미드 테이프를 이용하여 절연층을 형성해준다.

(c) 3전극 시스템 구성

전위차발생기에 작동전극으로 상기 (b)의 금와이어를 연결하고, 기준전극은 Ag/AgCl 전극, 상대전극은 백금판을 이용하여 구성하였다.

(d) 폴리도파민-금 복합재 전극 제조

상기 (c) 3전극 시스템을 상기 (a) 도파민 용액에 담근 후 -0.5 내지 1.3 V의 전압을 작동전극에 100mV/s의 속도로 100회 반복하여 인가하였다.

<비교예 1>

폴리도파민-금 복합재 전극 제조에 있어서, 작동전극에 인가하는 전압범위를 -0.5 내지 0.9 V 로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리도파민-금 복합재 전극 제조하였다.

<비교예 2>

도파민 용액을 준비하는데 있어서, 증류수 대신 20mM Tris-HCl 완충용액(pH 8.5)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리도파민-금 복합재 전극 제조하였다.

<시험예 1>

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복합재 전극은 1X PBS, 20mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 및 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ 의 전해질 용액에서 전기화학적 특성을 측정하여 비교하였다. 측정된 결과는 도 2에 나타내었다.

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리도파민-금 복합재 전극과 금 전극의 주사전자현미경 사진이다.

도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 대한 사진을 확인해보면 폴리도파민-금 복합재가 전극 표면에 형성된 것을 확인할 수 있었다.

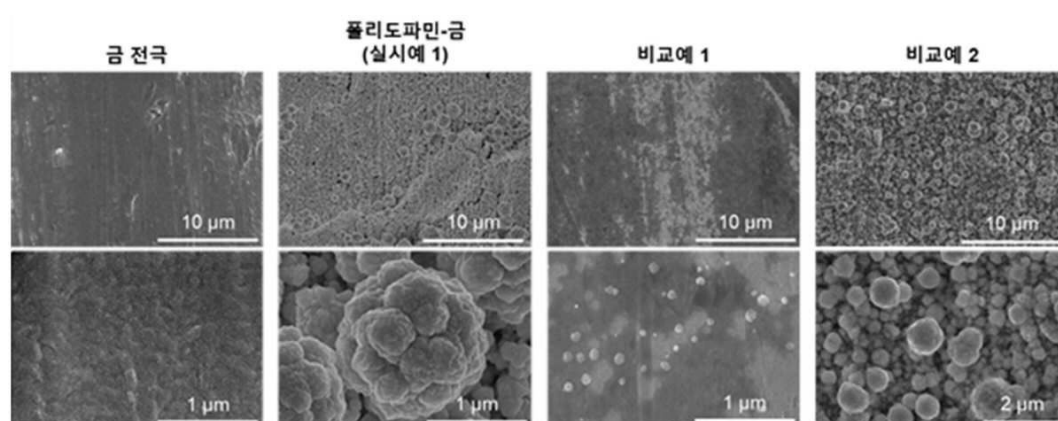
또한, 비교예 1의 경우는 기존 금 전극과 큰 차이가 없어, 폴리도파민의 합성이 원활하게 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있으며, 비교예 2의 경우는 실시예 1과 비슷한 형태로 폴리도파민-금 복합재가 형성된 것을 확인할 수 있다.

- [0111] 도 2는 본발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리도파민-금 복합재 전극과 금 전극에 대한 임피던스 성능 평가 결과이다.
- [0112] 도 2에 나타난 바와 같이, 1X PBS의 전해질 용액에서 폴리도파민-금 복합재 전극의 임피던스를 측정한 경우, 기존 금 전극에 비하여 실시예 1은 약 100배 가량 전기화학적 임피던스가 감소한 것을 확인할 수 있으며, 비교예 1 및 2는 각각 증가 혹은 소량의 감소만 보였다.
- [0113] 또한, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 전해질 용액에서 폴리도파민-금 복합재 전극의 임피던스를 측정한 경우, 실시예 1은 감소하였지만 비교예 2는 증가하였다.
- [0114] 또한, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ 의 전해질 용액에서 폴리도파민-금 복합재 전극의 임피던스를 측정한 경우, 실시예 1은 기존 금 전극과 유사한 임피던스를 나타냈지만, 비교예 2는 크게 증가하였다.
- [0115] 즉, 금 전극 표면에 폴리도파민-금 입자를 증착시켜서 폴리도파민-금 복합재 전극을 제조하는 데 있어서, 전기화학적 제조방법을 이용하여 폴리도파민-금 복합재 전극 제조 시 -0.5 내지 0.8 V의 전압범위에서는 폴리도파민-금 입자가 금 전극 표면에 제대로 증착되지 않았고, -0.5 내지 1.3 V의 전압범위에서 폴리도파민-금 입자가 생성되어 금 전극 표면에 제대로 증착되는 것으로 나타났다.
- [0116] 또한, 상기와 같은 전기화학적 방법을 이용하여 폴리도파민-금 복합재 전극을 제조하는 데 있어서, 도파민이 용해되는 용매가 pH 8.5와 같은 약염기 조건에서는 폴리도파민-금 복합재 전극의 전기전도도가 크게 감소하는 것으로 나타났다.
- [0118] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

[0120]

도면

도면1



도면2

