



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0110245
(43) 공개일자 2019년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) G01N 21/552 (2014.01)
G01N 21/78 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/22 (2013.01)
G01N 21/554 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0031946
(22) 출원일자 2018년03월20일
심사청구일자 2018년03월20일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김규원
인천광역시 연수구 청능대로 124 금호동아아파트
마니반란
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 게스트하우스 404호
(74) 대리인
차준용

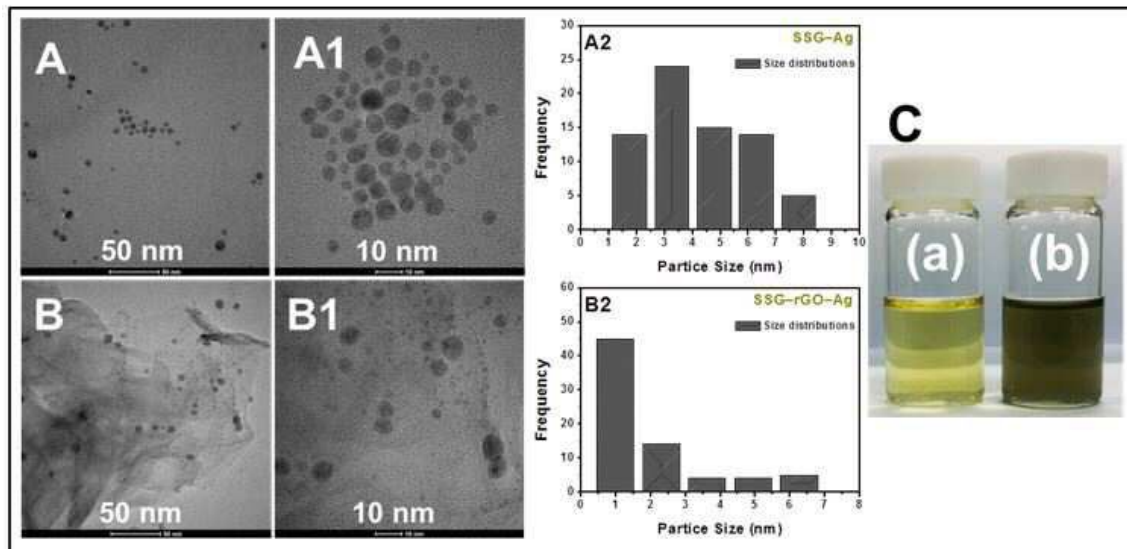
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 환원된 그래핀 산화물 및 은 나노 복합체를 이용한 수은이온 검출용 센서

(57) 요약

본 발명은 아민으로 기능화된 실리카이트 졸-겔 매트릭스(silicate sol-gel matrix), 환원된 산화그래핀(RGO) 및 은(Ag) 나노입자를 포함하는 수은이온 검출용 센서에 관한 것으로, 본 발명의 수은이온 검출용 센서는 높은 수분산성을 가지며, 수용액 상에서 우수한 안정성을 나타내었다. 또한 Hg(II) 이온의 존재하에서 용액의 색이 노란색에서 무색으로 변화하였으며, 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 밴드가 소광되었다. 이는 AgHg-아말감 결정 형성에 기인한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/78 (2013.01)

G01N 33/1813 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(silicate sol-gel matrix), 환원된 산화그래핀(RGO) 및 은(Ag) 나노입자를 포함하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리케이트 졸-겔 매트릭스는 N^1 -(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민을 실란 모노머로 하여 제조된 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노 복합체는 330 ~ 550nm에서 견고한 SPR 흡수 밴드를 나타내는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 SPR 흡수 밴드는 센서가 수은이온과 결합하는 경우 소광되는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 SPR 흡수 밴드가 완전히 소광되는 수은이온의 농도는 100 μ M인 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 센서는 황색이며 수은이온과 결합하는 경우 무색으로 색이 변하는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 센서에 포함된 은 나노입자와 수은이온 사이의 화학적 상호작용에 의한 AgHg-아말감 결정의 성장으로 수은이온을 검출하는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서.

청구항 8

환원된 그래핀 산화물을 제조하는 단계;

실리케이트 졸-겔 매트릭스 용액에 상기 환원된 그래핀 산화물을 첨가하는 단계; 및

질산은(AgNO_3)을 첨가하여 용액의 색이 노란색이 될 때까지 교반하는 단계를 포함하는 수은이온 검출용 센서 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 환원된 그래핀 산화물을 제조하는 단계는

그래핀 산화물(GO)을 제조하는 단계;

그래핀 산화물을 초음파 처리한 후, 아스코르브산을 첨가하고 교반하여

처리하여 교반하는 단계; 및

생성된 흑색 분산액을 원심 분리하고 물로 세척한 후 오븐에서 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

실리케이트 졸-겔 매트릭스 용액은 N^1 -(3-트리메톡시실릴프로필) 디에틸렌트리아민을 수용액에 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수은이온 검출용 센서 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(silicate sol-gel matrix), 환원된 산화그래핀(RGO) 및 은(Ag) 나노입자를 포함하는 수은이온 검출용 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 환경 및 인체 건강에 심각한 위협을 초래하며 여러 가지 원인으로 인해 발생하는 중금속 오염이 세계적으로 급격히 증가함에 따라, 이러한 오염 물질에 대한 가능한 센서-프로브로 탄소/금속 기반 나노 복합 재료에 대한 집중적인 연구가 확대되었다. 이러한 중금속 중 수은(Hg)은 저농도에서도 생물체 및 생태계에 대해 독성이 강하다. 수은은 중독되면 신경계에 이상이 생겨 언어장애, 운동 장애 등이 나타나고 심하면 사지가 마비될 수 있는 치명적인 물질이다. 이처럼 수은이온은 인간의 건강에 유해한 영향을 끼치기 때문에 생물학적으로 중요한 중금속이다. 따라서 수용액 상에 존재하는 Hg(II) 이온의 고감도 및 선택적 검출 및 측정은 인간 건강, 분자 생물학 및 환경 안전에 필수적이다. 따라서 간단하고 저렴하며 민감한 프로브를 개발하는 것이 요구된다.

[0004] 금(Au) 및 은(Ag)과 같은 금속 NP의 고유한 광학 특성은 다양한 분석물에 대한 센서-프로브를 제조하기 위해 관심을 모으고 있다. 그 결과, 금속 NP의 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)은 주위 환경의 굴절률뿐만 아니라 크기와 모양에 의존한다. SPR 밴드에서 청색 또는 적색 시프트 및 소광은 모두 센서 응용을 위한 간단하고 효율적인 디스플레이 도구이다. SPR 기반 센서-프로브의 효율성은 항상 NP의 표면 순도에 의존한다. 따라서 감지 및 바이오 이미징 분야에서 폭넓은 적용 범위를 가지고 있기 때문에 무해한 환원제를 사용하여

금속 NP를 제조하기 위해서는 혁신적인 합성 접근법의 개발이 필요하다.

- [0005] 나노 탄소의 원자적으로 두꺼운 시트로서, 그래핀 산화물(GO) 및 환원된 그래핀 산화물(rGO)은 흥미로운 전자, 광학 및 기계적 특성으로 인해 특히 주목을 받고 있다. 다양한 광학 및 바이오 센서 개발을 위한 우수한 신호 전달 요소를 조사하기 위해 집중적인 연구가 진행 중이다. 그러나 GO와 rGO의 센서 프로브의 효능과 역할에 대한 연구는 아직 초기 단계에 있다. 몇몇 연구자들은 비공유 물리 흡착(non-covalent physisorption)을 통해 다양한 금속 및 금속 산화물 나노 구조 (nanostructures, NSs)와 결합하는 능력에 주목했다.
- [0006] 특히, π -리치 접합 표면 도메인은 rGO가 비공유 상호 작용을 통해 NSs와 상호 작용할 수 있으며, 특히 금속 나노 입자(nanoparticles, NPs)는 다양한 타겟(중금속 및 생체 분자)과 상호 작용할 수 있으므로 rGO/금속 나노 입자 기반 프로브 설계를 위한 새로운 기회가 될 수 있다.
- [0007] 일반적으로 rGO의 수용성은 제한적이며 분산 가능한 rGO 현탁액을 제조하기 위해서는 유기 용매가 필요하다. 또한, 현재 rGO/금속 나노 입자의 합성은 금속 전구체를 환원시키기 위해 유해한 환원제를 필요로 한다.
- [0008] 또한, 나노 입자 표면에서, 기능화(functionalization)는 표적 침입에 민감한 센싱 표면을 제조하는데 필요하다. 그러나 유해한 환원제나 기능화 과정을 사용하면 변형되지 않은 유사체(analogue)와 비교하여 나노 입자 표면의 친화성이나 특이성이 현저히 상실되어 감지 과정에서 민감성이나 선택성이 감소한다.
- [0009] 이러한 문제를 극복하기 위해 rGO 및 rGO/금속 나노 입자 기반의 환원제 및 표면 개질 없는 센서 프로브의 높은 수분산성의 개발에 주력하고 있다. 최근 과학계에서는 rGO의 탁월한 신호 전달 능력 때문에, rGO/금속 나노 입자 기반 센서 프로브의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Sedghi et al., 2017, "TiO₂/polymeric supported silver nanoparticles applied as superior nanocatalyst in reduction reactions" Materials Research Bulletin, 92 (2017) 65-73.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 금속 나노 입자 기반 센서 프로브에서의 적용을 장려하기 위해 보다 높은 수분산성 및 안정성을 갖는 rGO/금속 나노 입자를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명자는 다른 유해한 외부 환원제 없이 아민기를 갖는 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG)로 기능화된 rGO에 은 나노 입자(Ag NPs)를 고정시키는 간단한 접근법을 개발하였다.
- [0015] 본 발명은 아민으로 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(silicate sol-gel matrix), 환원된 산화그래핀(RGO) 및 은(Ag) 나노입자를 포함하는 수은이온 검출용 센서를 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 환원된 그래핀 산화물을 제조하는 단계; 실리케이트 졸-겔 매트릭스 용액에 상기 환원된 그래핀 산화물을 첨가하는 단계; 및 질산은(AgNO₃)을 첨가하여 용액의 색이 노란색이 될 때까지 교반하는 단계를 포함하는 수은이온 검출용 센서 제조방법을 제공한다.
- [0017] 상기 환원된 그래핀 산화물을 제조하는 단계는 그래핀 산화물(GO)을 제조하는 단계; 그래핀 산화물을 초음파 처리한 후, 아스코르브산을 첨가하고 교반하여 처리하여 교반하는 단계; 생성된 흑색 분산액을 원심 분리하고 물로 세척한 후 오븐에서 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] GO의 화학적 환원은 rGO를 전도성으로 만들지만, 불충분한 수분산성(aqueous dispersibility)을 초래한다. rGO

사이의 $\pi-\pi$ 스택킹 상호 작용은 이러한 특징을 유발하고, 개별 rGO 시트의 기능화를 거의 불가능하게 한다. 이러한 장애로 인해, 대부분의 rGO/금속 NP 복합체는 침전물 또는 응집체의 형태로 되어있어 우수한 수분산성이 선호되는 실용적인 응용 분야에서는 사용할 수 없다. 복잡한 합성 절차와 유해한 시약을 피하면서 높은 수분산성 외에, 금속 NPs의 크기와 균일성을 정밀하게 제어하는 것이 rGO 기반 센서 프로브를 개발하는데 가장 중요하다.

[0019] 본 발명자는 단지 1시간 동안 혼합만으로 SSG-rGO 복합체를 합성하고, SSG-rGO 및 AgNO_3 의 48시간 동안 원스텝 기계적 교반에 의해 용액 내 SSG-rGO-Ag NSs를 개시하였다. 이러한 과정에서 rGO 표면에 효과적인 졸-겔 기능화(functionalization)가 발생하여 SSG-rGO의 콜로이드 안정성이 크게 향상되었다.

[0020] 상기 SSG 기능화로 인해 높은 수분산성을 나타내며 rGO와 그 표면은 아민 기능화된(SSG의 아민기). 그리고 상기 아민기는 첨가된 AgNO_3 의 핵 형성 부위와 환원제 역할을 한다.

[0021] 따라서 기계적 교반의 48시간 동안, AgNO_3 전구체는 직접 Ag NPs로 환원되고 SSG의 아민 그룹뿐만 아니라 rGO의 산소 작용기를 통해 SSG-rGO 표면에 증착된다. 생성된 SSG-rGO-Ag NSs는 SSG-rGO의 히드록실 및 아민기로 인해 잘 분산된 수성 콜로이드를 형성할 수 있으며, 이는 다양한 센서 플랫폼에서의 잠재적 응용에 유익할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 수은이온 검출용 센서는 높은 수분산성을 가지며, 3개월 이상 수용액 상에서 우수한 안정성을 나타내었다. 또한 Hg(II) 이온의 존재하에서 용액의 색이 노란색에서 무색으로 변화하였으며, 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 밴드가 소광되었다. 이는 AgHg-아말감 결정 형성에 기인한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 SSG-Ag NPs(A-A2) 및 SSG-rGO-Ag NSs(B-B2)의 TEM 이미지 및 막대그래프; SSG-Ag NPs(a) 및 SSG-rGO-Ag NSs(b)의 사진 이미지(C)를 나타낸 도면이다.

도 2는 SSG-Ag NPs(A) 및 SSG-rGO-Ag NSs(B)의 STEM 이미지; SSG-rGO-Ag NSs의 STEM-HAADF 이미지로 STEM-EDX 매핑 분석(C1-C3) 및 SEM-EDX 라인 스캔 분석(D, D1)을 나타낸 도면이다.

도 3은 UV-Vis 흡수 스펙트럼(A) 및 라만 스펙트럼(B)을 나타내는 그래프이고((a) rGO, (b) SSG-rGO, (c) SSG-Ag NPs 및 (d) SSG-rGO-Ag NSs); XRD 패턴(C)을 나타내는 그래프이다((a) GO, (b) rGO, (c) SSG-Ag NPs and (d) SSG-rGO-Ag NSs).

도 4는 SSG-rGO-Ag NSs의 XPS를 나타낸 그래프이다((A) 각 영역에 대한 조사 스펙트럼 및 확대 스펙트럼, (B) Cl_{1s} , (C) Ag_{3d} , (D) N_{1s} and (E) Si_{2p} 영역).

도 5는 (A) SPR $100\ \mu\text{M}$ Hg(II) 이온 첨가 전(a) 및 후(b) SSG-rGO-Ag NSs에서 관찰된 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 그래프; 삽화는 디지털 사진 이미지이고; (B) Ag NS와의 완전한 상호 작용(a) 및 AgHg-아말감 결정(b)을 형성하기 위해 소비된 Hg(II) 이온 농도를 나타내는 플롯이다.

도 6은 각각의 $10\ \mu\text{M}$ 의 Hg(II) 이온을 첨가할 때 SSG-Ag NP(A) 및 SSG-rGO-Ag NSs(B)에서 관찰된 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 그래프이고; Hg(II) 이온의 첨가에 따른 (C) SSG-Ag NP 및 (D) SSG-rGO-Ag NSs의 흡수 강도 및 파장의 변화를 나타낸 플롯이다.

도 7은 $100\ \mu\text{M}$ Hg(II) 이온을 첨가하기 전(A) 및 후(B) SSG-rGO-Ag NSs의 고배율 SEM 이미지이다.

도 8은 SSG-rGO-Ag NSs의 SEM-EDX 매핑(A), 포인트 ID(B) 및 라인 스캔 분석(C)을 나타내는 도면이다.

도 9는 SSG-rGO-Ag NSs의 SEM-EDX point ID 분석 및 원소 조성을 나타내는 도면이다.

도 10은 $100\ \mu\text{M}$ Hg(II) 이온의 첨가 전(a)과 후(b) SSG-rGO-Ag NSs로 개질된 ITO 전극을 0.1M PBS(pH 7.0)에서 50mV/s 의 스캔 속도로 측정된 CVs를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0027] **실시예**

[0028] **(1) 시약**

[0029] 그래파이트(분말<20 μ m), 아스코르브산 (ascorbic acid, AA), 질산은 (AgNO₃), 염화수은(II) 및 N¹-(3-트리메톡시실릴프로필) 디에틸렌트리아민 (SSG 제조에 사용되는 실란 단량체)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다.

[0031] **(2) SSG-Ag NPs 및 SSG-rGO-Ag NSs의 합성**

[0032] 격렬한 교반 조건하에서 1M 실란 단량체 10 μ L를 수용액 10mL에 첨가하여 균일한 1 mM SSG 용액을 제조하고, 60분 동안 계속 교반하였다.

[0033] 변형된 Hummers법에 따라 그래파이트로부터 그래핀 산화물(GO)을 제조하였다.

[0034] rGO의 상세한 합성 절차는 다음과 같다. 20mL의 GO(2mg/mL)를 2시간 동안 초음파 처리하여 황갈색 분산액을 수득하였다. 이어서, 80mg의 아스코르브산을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 48시간 동안 교반하였다. 생성된 흑색 분산액을 원심 분리하고 물로 5회 세척한 후 오븐에서 건조시켰다.

[0035] 격렬한 교반 하에 1M 실란 단량체 10 μ L를 10mL의 수용액에 첨가하여 균질한 1mM SSG(silicate sol-gel matrix) 용액을 제조하였다. SSG-rGO 복합체를 제조하기 위해 1시간 동안 격렬하게 교반하면서 SSG 용액에 rGO의 분취량(0.1 mg/mL)을 첨가하였다.

[0036] SSG-rGO-Ag 나노 구조(nanostructures, NSs)를 준비하기 위해, AgNO₃의 분취량(1 mM)을 SSG-rGO 용액에 첨가하여 48시간 동안 교반하였으며, 용액의 색이 노란색으로 바뀌어 Ag NSs의 형성을 나타내었고 수득된 균질 용액은 추가 사용을 위해 냉장고에 보관하였다.

[0037] SSG-Ag NSs를 제조하기 위하여 rGO를 첨가하지 않고 상기 실험절차를 동일하게 진행하였다.

[0039] **(3) Hg(II)이온의 스펙트럼 및 색변화 측정**

[0040] SSG-rGO-Ag NS를 Hg(II) 이온의 스펙트럼 및 색변화 측정은 Thermo Scientific Evolution 60S UV-가시 분광 광도계를 사용하여 수행되었다. 상이한 농도의 Hg(II) 이온을 첨가하면서 흡수 스펙트럼을 기록하였다. 마이크로 리터(microliters)로 새로 제조된 Hg(II) 이온 용액을 SSG-rGO-Ag NSs 용액 0.5 mL이 들어 있는 석영 큐벳에 넣고 잘 흔들어 일정한 휴식 시간(2분) 이후 스펙트럼 변화를 기록하였다.

[0042] **실험예**

[0043] **(1) 구조적 특성**

[0044] 도 1은 제조된 SSG-Ag NPs 및 SSG-rGO-Ag NSs의 전형적인 TEM 이미지, 히스토그램 및 광학 사진을 나타내며, Ag NPs는 rGO 표면에 고정밀도로 성장되어 협소한 크기 분포로 고정되어 있고 평균 입자 크기는 3.6nm(표준 편차 : 2.1)이다 (그림 1B-B2).

[0045] 또한, rGO없이 동일한 방법으로 제조된 프리(free) Ag NPs는 평균 입자 크기가 4.8nm(표준 편차: 2.4)인 넓은 크기 분포를 나타냈으며(도 1A-A2), 이는 Ag NPs를 분산시키고 안정화시키는 SSG-rGO의 역할을 강조한다.

[0046] 도 1A1과 B1은 각각 이미지 J 소프트웨어로 입자 크기 분석을 측정하는데 사용되었다.

[0047] 이 물질의 광학 사진(도 1C)은 높은 콜로이드 안정성과 특히 SSG-rGO-Ag NSs의 높은 수분산성을 나타낸다(도 1C(b)).

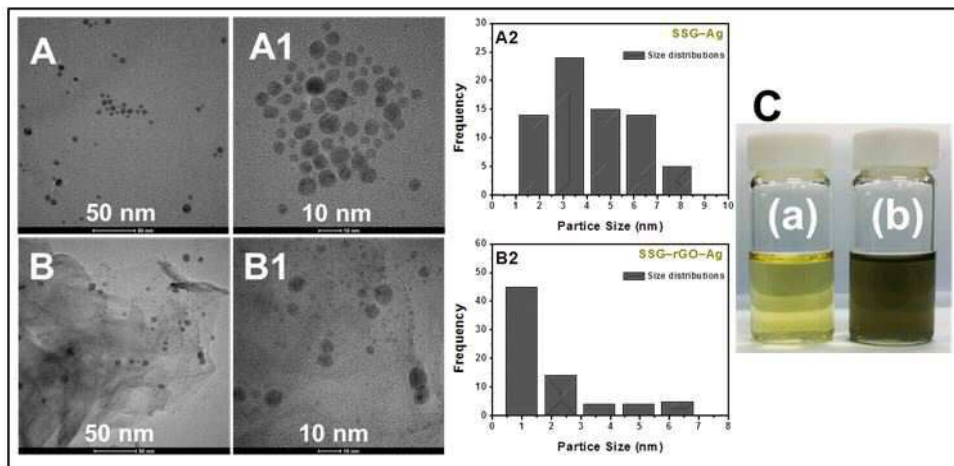
[0048] SSG-Ag NPs(도 2A)와 SSG-rGO-Ag NSs(도 2B)의 STEM 영상을 비교하면 rGO 표면에 Ag NPs이 명확하게 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

- [0049] STEM-HAADF (도 2C) 및 STEM-EDS (도 2C1-C3 및 그림 S1)는 SSG-rGO-Ag NSs의 원소 Si, C 및 Ag의 존재 및 이들의 조성을 나타낸다. 또한, SEM-EDS 라인 스캔 분석(도 2D, D1)은 rGO에 고정된 Ag NPs에 대한 명확한 증거를 나타낸다.
- [0050] SSG-Ag NPs 및 SSG-rGO-Ag NSs의 UV-가시 흡수 스펙트럼은 그 특정 흡수 밴드를 나타낸다(도 3A). SSG-Ag NPs(422nm)와 비교할 때 SSG-rGO-Ag NSs(442nm)는 SPR 흡수 밴드에서 20nm 시프트를 나타내며, 이는 rGO에 Ag NPs를 효율적으로 부착시킨 것으로 볼 수 있다. 또한, 안정한 SPR 흡수 밴드는 양호한 콜로이드 안정성 및 높은 수분산성을 나타낸다.
- [0051] 도 3B의 라만 분광법에 의하면, Ag NPs와 rGO 사이의 가능한 에너지 이동을 나타내는 SSG-rGO-Ag NSs (D/G 비: 1.05)에 대한 라만 시그널 향상을 확인할 수 있다. XRD 패턴은 rGO 표면에서 성장한 Ag NPs의 결정질 속성을 나타낸다(도 3C).
- [0052] SSG-rGO-Ag NSs의 형성은 core-level XPS 분석에 의해 더 특징지어진다. 도 4는 SSG-rGO-Ag NSs의 C1s, Ag3d, N1s 및 Si2p 신호를 보여 주며 Ag NPs가 성공적으로 아민 그룹에 의해 환원되고 SSG로 기능화된 rGO에 in-situ 성장 및 정착되었음을 나타낸다.
- [0054] **(2) SSG-rGO-Ag NSs에 의한 Hg(II) 이온의 광학적 센싱**
- [0055] SSG-rGO-Ag NSs 용액에 Hg(II) 100 μ M을 첨가하여 Hg(II) 이온을 검출하기 위한 SSG-rGO-Ag NSs의 적합성을 조사하였다.
- [0056] Hg(II) 이온을 첨가한 후, 용액의 색이 즉시 사라지는 것을 관찰할 수 있다(도 5A (삽입)). SSG-rGO-Ag NSs 용액에 Hg(II) 100 μ M을 첨가하기 전, 후에 기록된 흡수 스펙트럼을 도 5A에 나타내었다.
- [0057] SSG-rGO-Ag NSs는 417nm에서 SPR 흡수 밴드를 나타내며, Hg(II) 이온의 첨가 후에 SPR 흡수 밴드는 완전히 소광되는(quenched) 것을 확인할 수 있다.
- [0058] SSG-Ag NPs를 사용하여 SPR 흡수 밴드를 완전히 소광시키기 위해서는 160 μ M의 Hg(II) 이온이 소비되었다(그림 5B).
- [0059] 이러한 정보를 바탕으로 SSG-Ag NPs 및 SSG-rGO-Ag NSs의 Hg(II) 이온 감지 능력은 상이한 농도의 Hg(II) 이온을 첨가하면서 SPR 흡수-기반 적정(titration)을 사용하여 조사되었다. 용액의 SPR 흡수 밴드는 도 6A 및 B에 도시된 바와 같이 10-160 μ M 농도 범위의 Hg(II) 이온의 적정과 함께 기록되었다. 흥미롭게도, Hg(II) 이온을 첨가할 때마다 용액의 색이 변하였다.
- [0060] 도 6A 및 B를 참조하면, SSG-Ag NPs로 Hg (II) 이온을 적정 하는 동안 소광과 함께 SPR 흡수 밴드의 청색 시프트가 나타났다. 그러나 SSG-rGO-Ag NSs에서는 청색 시프트에 이어서 적색 시프트가 나타났다. 이러한 적색 시프트는 AgHg-아말감 결정의 집합/응집에 기인할 수 있다.
- [0061] 두 보정 플롯 모두 낮은 농도(<40 μ M)의 Hg(II) 이온에서 흡수가 더 많이 감소하고 플롯은 고농도 (> 40 μ M)에서 서서히 포화 상태에 도달한다.
- [0062] SSG-Ag NPs (도 6A)는 160 μ M의 Hg (II) 이온을 소비하여 SPR 흡수 밴드를 완전히 소광시키는 반면, SSG-rGO-Ag NSs는 100 μ M의 Hg (II) 이온만을 소비했다. 이러한 결과는 rGO가 커플링을 위한 완벽한 고체 지지 플랫폼으로서 기본 평면을 제공하기 때문에 rGO가 존재할 때 Hg(II) 이온과 Ag NPs 사이의 상호 작용이 보다 효율적으로 일어나게 된다. 100 μ M까지의 Hg(II) 이온 농도 범위에 대해 0.9881의 상관 계수를 갖는 선형 관계가 얻어졌다. LoD는 3.6 nM으로 계산되었다.
- [0064] **(3) AgHg- 아말감 성장의 기계적 조사**
- [0065] 작용기의 존재로 인해, GO 구조는 표면상에 큰 음의 표면 전하를 갖는다.
- [0066] GO를 rGO로 변환한 후에도 여전히 음전하는 어느 정도 남아 있으며 양전하를 띤 Hg(II) 이온을 정전기적으로 흡착하고 용액에서 사전 농축시킨다. 또한, SS의 아민기는 잘 알려진 Hg-아민 복합체를 형성하여 Hg(II) 이온과 상호 작용할 수 있다.

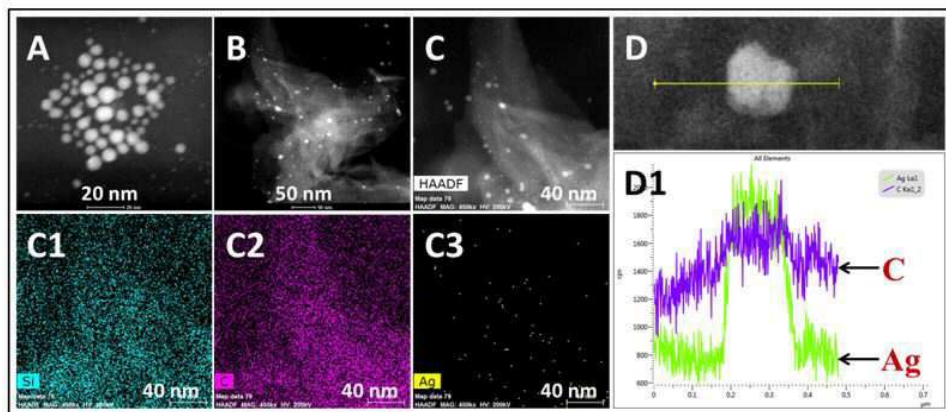
- [0067] 따라서 SSG-rGO-Ag NSs의 SSG-rGO는 Hg(II) 이온을 사전 농축하기 위한 고정된 지지 플랫폼으로 작용하며, rGO에 고정된 Ag NPs와의 효율적인 상호 작용을 유도하여 AgHg-아말감 결정을 형성한다.
- [0068] SSG-rGO-Ag NSs의 SPR 흡수 밴드의 완전 소광(quenching)으로부터, 아말감화 과정은 Hg(II) 이온과 SSG-rGO 사이의 정전기적 상호 작용을 극복할 수 있음을 알 수 있다.
- [0069] 종전 연구에 의하면 Hg(II) 이온이 Ag(0) 원자와 상호 작용하고, 그들은 Hg(0)로 환원되고 Ag(0) 원자가 Ag(I)로 산화된다.
- [0070] 따라서 Hg(II) 이온 농도가 증가하는 동안 SPR 흡수 밴드는 완전히 소광되고 밴드 위치는 청색 시프트를 나타낸다(그림 6D). 이는 AgHg-아말감 결정으로 이어진 Ag NPs 상에 Hg(0)의 잠재적인 증착에 의한 것이다.
- [0071] 또한 Hg(II) 이온(0.85 V) 및 Ag(I)/Ag 커플(0.8 V)의 전기 화학 포텐셜은 위에서 언급한 잠재적인 침전을 뒷받침한다.
- [0072] 100 μ M의 Hg(II) 이온을 첨가하기 전과 후의 SSG-rGO-Ag NSs 모폴로지를 고배율 FESEM 이미지를 기록하여 도 7에 나타내었다.
- [0073] rGO 시트상의 잘 분산된 Ag NPs는 Hg(II) 이온을 첨가하기 전에 명확하게 식별할 수 있었다(도 7A-A2). Hg(II) 이온이 첨가되면 각각의 Ag NPs가 AgHg-아말감 결정으로 명확하게 전환되었다.
- [0074] 도 7B-B2로부터, 변형된 AgHg-아말감 결정이 rGO의 가장자리에서 응집된 것을 알 수 있다.
- [0075] rGO에 고정된 모든 Ag NPs가 전환에 효율적으로 관여했기 때문이며, Ag NPs에 의한 Hg(II) 이온을 감지하기 위한 플랫폼으로서 SSG-rGO의 인터페이스에 대한 확실한 증거를 제공한다.
- [0076] Hg(II) 이온의 첨가 후, Ag NPs 구조가 교란되고 AgHg-아말감 결정으로 바뀌었고, 그 원소 조성은 SEM-EDX 분석으로부터 확인되었다.
- [0077] 이러한 관찰은 Ag NPs 및 AgHg-아말감 결정 성장 주변의 Hg(0) 코팅/적용 범위에 대한 확실한 증거를 보여 주었다. 이는 SPR 흡수 밴드 강도에서 소광과 관련된 SSG-rGO-Ag NSs의 SPR 흡수 밴드의 청색 시프트에 의해 뒷받침되며, Hg(II) 이온과 Ag NPs 사이의 산화 환원 상호 작용에 기인한다.
- [0078] Hg(II)/Hg 커플 (0.85 V) 및 Ag(I)/Ag 커플 (0.8 V)의 산화 환원 전위 차이로 인해 Ag는 Hg(II) 이온에 의해 Ag(I)로 산화된다. 따라서 Hg 층은 아말감 형성을 통해 Ag NPs 상에 형성된다.
- [0079] 또한, AgHg-아말감 결정에 대한 확실한 증거를 얻기 위해 전기 화학 실험을 수행하였다.
- [0080] 센싱 실험 전후에 SSG-rGO-Ag NSs 용액을 ITO 전극 위에 드롭 캐스팅하고 0.1M 인산 완충액 (pH 7.0)에서 순환 전압 전류 그래프를 기록하였고 그 결과를 그림 S2에 나타내었다.
- [0081] SSG-rGO-Ag NSs는 Ag NP의 존재로 인해 248 및 -71mV에서 산화 및 환원 피크를 나타냈다. 반면에 AgHg-아말감 결정 변형 전극은 AgHg-아말감의 Hg로 인해 161mV에서의 산화와 3mV에서의 환원 피크를 보였다. 이러한 결과로 SSG-rGO-Ag NSs 나노 복합체 전극에서 Hg의 존재를 확인할 수 있다.

도면

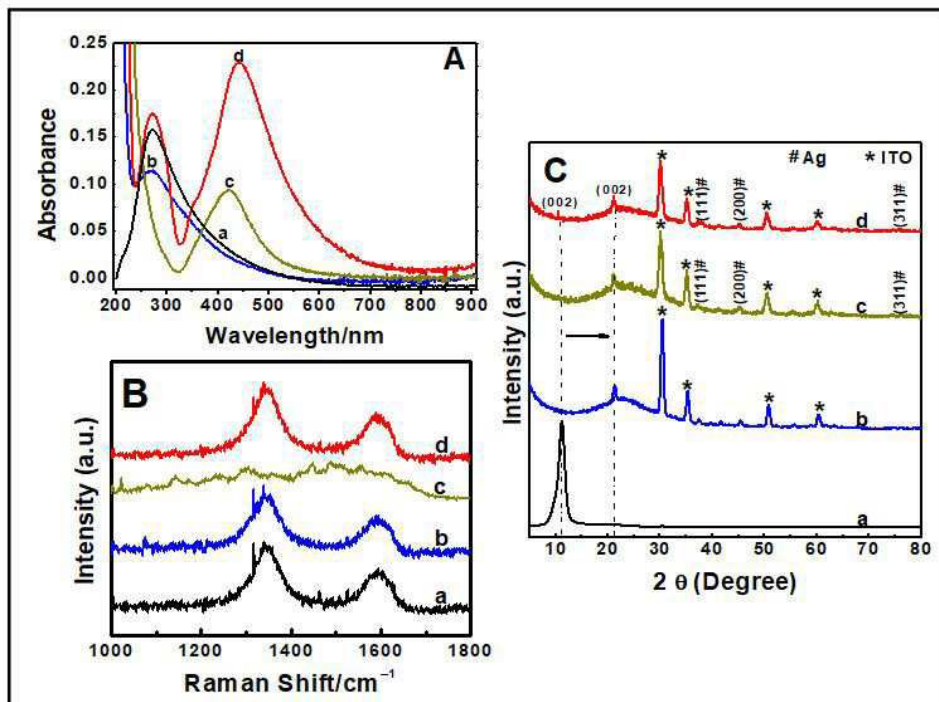
도면1



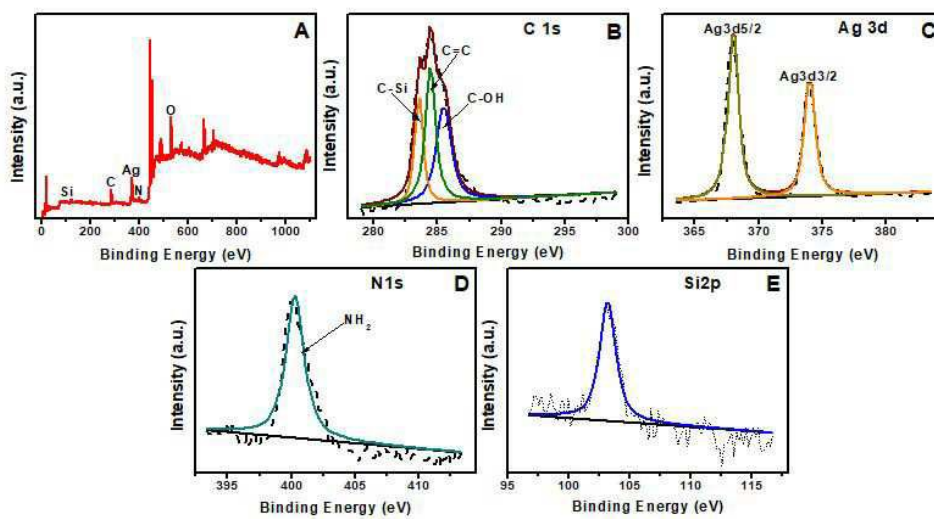
도면2



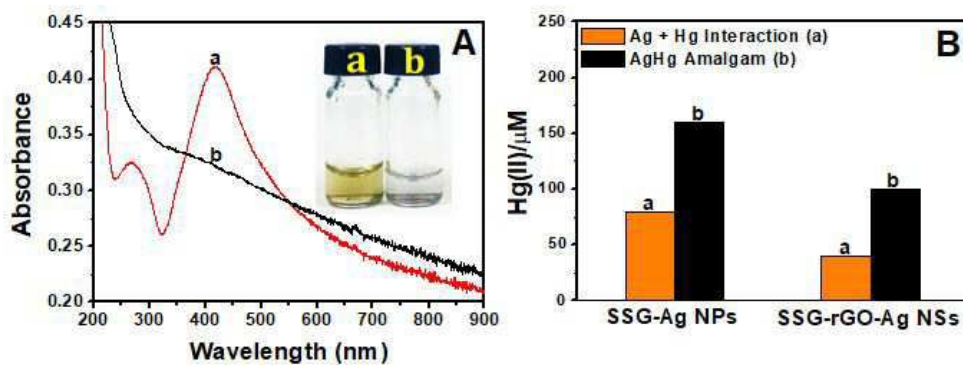
도면3



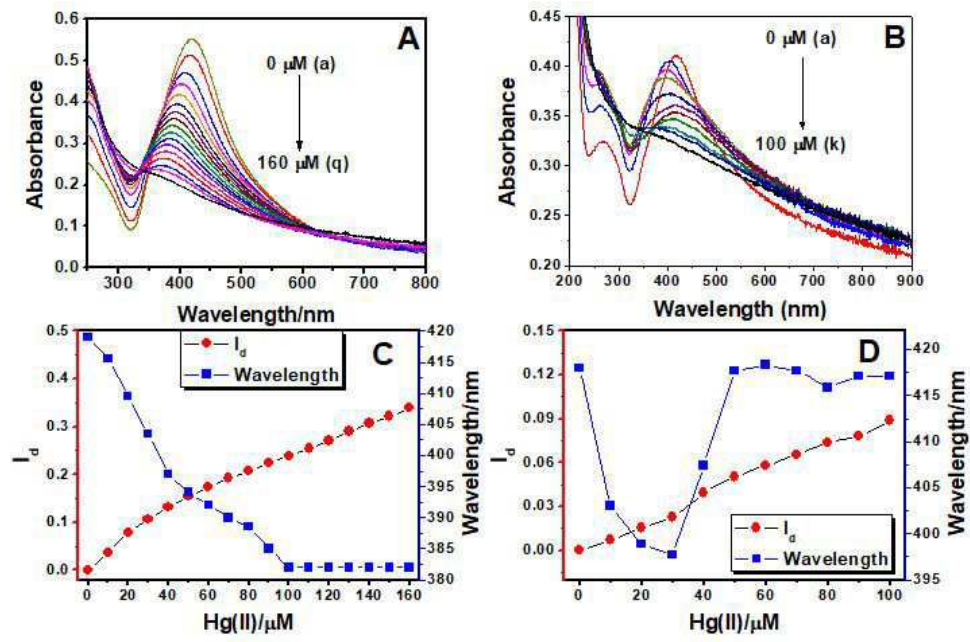
도면4



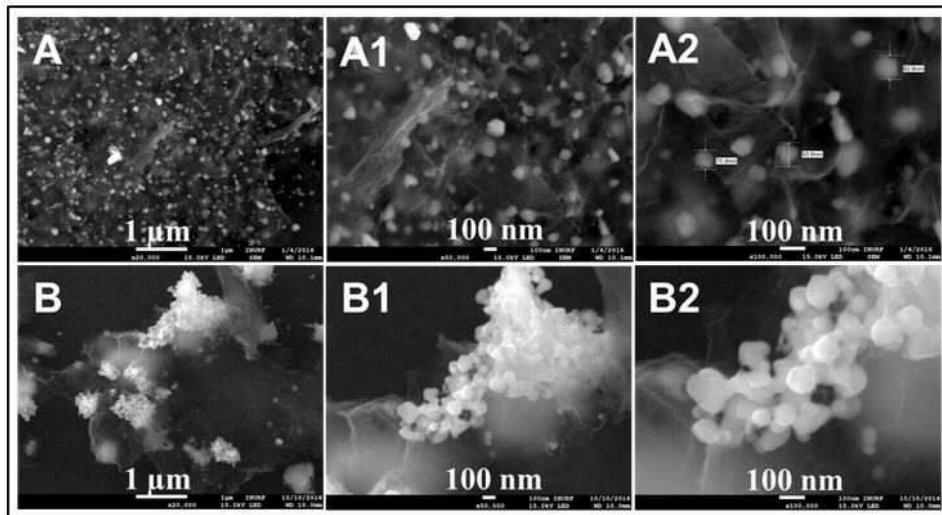
도면5



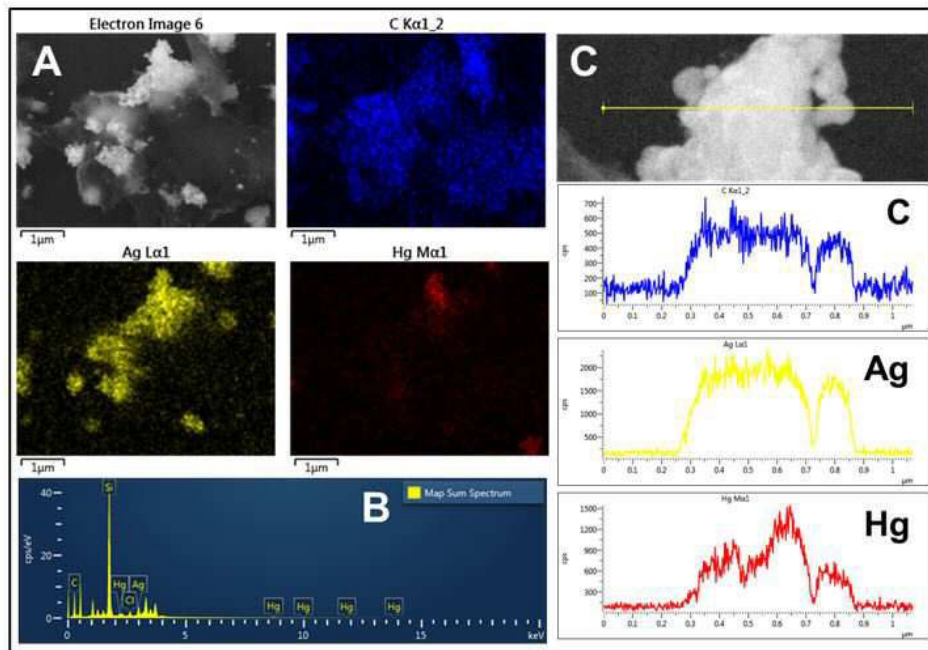
도면6



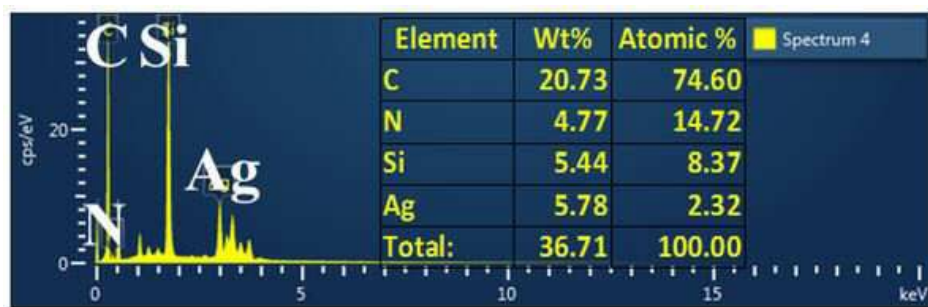
도면7



도면8



도면9



도면10

