

## 3차원 구조의 다공성 금 박막을 이용한 GABA의 전기화학적 측정

표수현\* · 이진호\*\* · 오병근\*.\*.\*.†

\*서강대학교 바이오융합기술 협동과정, \*\*서강대학교 공과대학 화공생명공학과  
(2011년 8월 22일 접수, 2011년 8월 30일 심사, 2011년 8월 30일 채택)

### Electrochemical Determination of GABA using a 3-D Nanoporous Gold Thin Film

Su-Hyun Pyo\*, Jin-Ho Lee\*\*, and Byeung-Keun Oh\*.\*.\*.†

\*Interdisciplinary Program of interated Biotechnology, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

\*\*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received August 22, 2011; Revised August 30, 2011; Accepted August 30, 2011)

전기화학적 증착 기법을 이용하여 간단하고 빠르게 3차원적 구조를 가지는 다공성 금 박막(NPGF : nanoporous gold thin film)을 금 기판 위에 제작하였다. 제작된 3차원적 구조의 NPGF는 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 표면을 분석하였고, 이를 통하여 표면에 30~50 nm 크기의 균일한 다공성 박막이 생성되었음을 확인하였다. Differential pulse voltammetry (DPV) 기법을 기반으로 3차원적 구조체를 가진 NPGF기판을 전극으로 사용하여 GABA를 농도별(10~100  $\mu$ M)로 측정하였다. 본 연구에서 제안된 방법은 향후, 바이오센서 응용분야에 널리 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

We fabricated a novel simple and rapid method of three dimensional nanoporous gold thin film (NPGF) onto a Au substrate using electrochemical deposition method. The NPGF-modified electrode analysis by scanning electron microscope and reveals the formation of nanopores, approximately 30~50 nm in diameter. differential pulse voltammetry was measured for the determination of  $\gamma$ -aminobutyric acid in the concentration range of 10~100  $\mu$ M using a NPGF. The high sensitivity feature of NPGF is expected to be applied for real sample biosensor applications.

**Keywords:** nanoporous thin film, differential pulse voltammetry,  $\gamma$ -aminobutyric acid, electrochemical deposition

### 1. 서 론

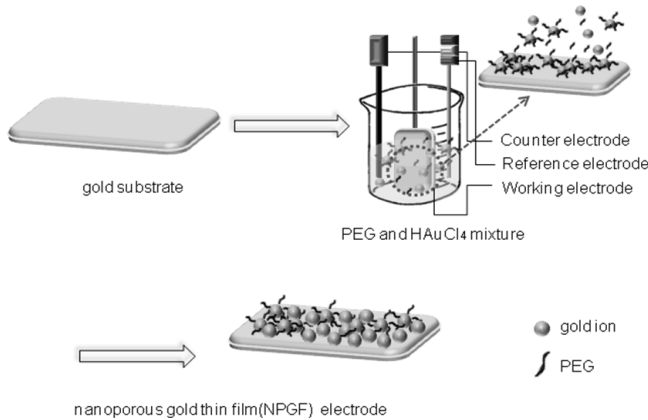
GABA ( $\gamma$ -aminobutyric acid)는 중추신경계(CNS, Central nervous system)에서 중요한 억제성 신경전달물질로서 뇌 혈류개선, 산소공급 증가, 뇌세포 대사 촉진으로 인한 신경안정작용 등의 효능을 가진다고 알려져 있으며 이 외에도 스트레스해소, 우울증 완화작용, 기억력 증진, 불면, 비만, 중풍과 치매 예방에 효과가 있다[1-3]. CNS에서 신경전달 과정은 신경전달물질과 물질들의 수용체(receptor)의 다양한 신호전달에 의해 진행되는데 이러한 신경전달물질과 수용체의 비정상적인 작용으로 인해 여러 가지 신경정신질환들이 생겨나게 된다[4]. 특히 최근 뇌 연구에 대한 관심이 고조되고 있는데 억제성 신경전달 물질인 GABA는 간질병, 알츠하이머, 헌팅턴병, 파킨슨씨병, 정신분열증 등 다양한 뇌 질환의 원인임을 보여주고 있으며 GABA의 너무 높거나 낮은 비정상적인 농도는 신경정신질환을 유발시키게 된다[5]. 이와 같은 GABA의 중요성 때문에 GABA 센서에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만 탄소 4개로 구성되어 있는 GABA는 그 크기가 매우 작을 뿐만 아니라 화학적·물리적 특성 때문에 현존하는 기술로는 간단한 직접 검출이 어려운 상황이다. GABA와 같은 작은 아미노산은 형광이나 강한 UV 흡광도를 가지고 있지 않기 때문에 이러한 방법들

은 측정이 어려우며[6], 뇌에 있는 아미노산의 농도는 마이크로몰 정도이기 때문에 이 수준의 수치를 검출하기 위해서는 정확하게 검출할 수 있는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)와 같은 분석법이 필요하다. 하지만 이 분석법 또한 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.

전기화학적 분석법은 뛰어난 선택성, 높은 감도, 경제성 등 여러 가지 장점을 지니고 있으며 오래전부터 간단한 분석 및 유기·무기 합성분야에 있어 중요하게 연구되어 왔다. 하지만 최근 전기화학 분석법은 고분자, 생명공학, 무기화학, 재료화학, 의학, 약학 등 다양한 분야에서 단지 분석 목적뿐만 아니라, 새로운 센서개발, 전지 및 콘덴서 소재 개발, 분자 전자공학, 생체계에서의 전자이동 과정, 기능성막 제작 등의 연구에 이용되고 있다. 특히 표면 확산에서 물질이동과정을 변형하기 위하여 전극의 표면에 전도성 다공성 표면층에 대한 많은 연구가 진행되고 있는데, 이는 타겟 물질이 전해하기 위하여 받는 산화 또는 환원 전위를 이동시키며 이는 유사한 산화·환원 전위를 갖는 물질들 사이에 구분을 가능하게 할 수 있기 때문이다. 또한 다공성의 금 패턴은 전도성, 표면적 증가 등 다양한 범위에서 응용될 수 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다[8].

본 연구에서 전기화학적으로 GABA를 측정하기 위하여 높은 효율 및 감도를 가지는 NPGF 전극을 빠르고 간단한 방법으로 제작하였으며, DPV 측정을 통하여 다양한 농도별의 GABA를 높은 감도로 검출하였다. 이를 통하여 바이오센서 분야에서 극소량의 물질 및 혼합물

† 교신저자(e-mail: bkoh@sogang.ac.kr)



**Figure 1. Schematic diagram of NPGF fabrication based on an electrochemical deposition technique.**

에서 다양한 물질을 쉽고 간단하며 정확하게 효율적으로 검출할 수 있음을 기대해본다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

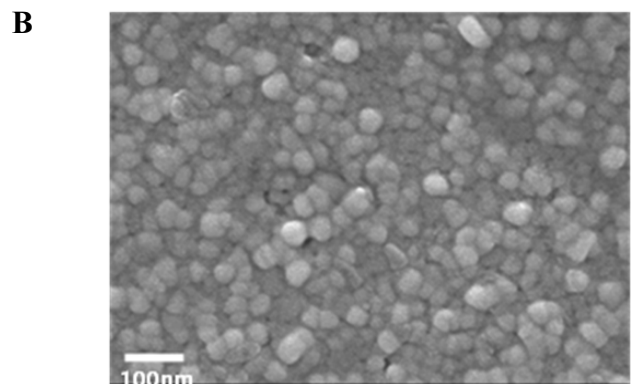
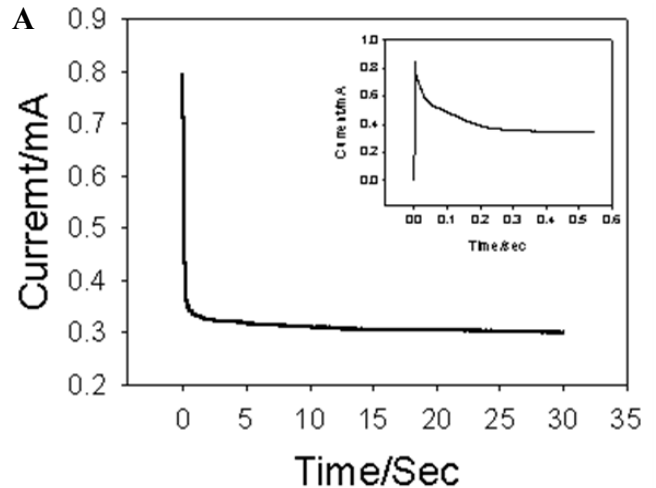
본 실험에서 사용한  $\gamma$ -Aminobutyric acid (GABA), Gold(III) chloride hydrate ( $\text{HAuCl}_4$ ), Phosphate buffered saline (PBS)는 Sigma Aldrich 제품을 사용하였으며 Poly ethylene glycol (MW = 200)는 Yakuri Pure Chemicals Co. LTD. (Osaka Japan) 제품을 사용하였다. 작업전극으로 사용한 금 기판은 silicon wafer 위에 Cr 2 nm, Au 43 nm ( $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ )로 제작하였으며 Ag/AgCl과 Pt전극이 각각 기준전극과 상대전극으로 사용되었다.

### 2.2. Nanoporous Gold Thin Film (NPGF) 제작

금 기판 위에 나노사이즈의 다공성 패턴 박막을 형성하기 위하여 전처리 작업으로 piranha 용액( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , 7:3 v/v)으로 세척한 후 증류수와 에탄올로 남아있는 piranha 용액을 세척한 후 질소가스를 이용하여 건조하였다. 나노 사이즈의 다공성 패턴 형성을 위해 10 mM의  $\text{HAuCl}_4$  0.5 mL와 PEG 용액(20  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) 4.5 mL의 혼합용액을 만든 뒤 세척된 기판을 담그고 25  $^\circ\text{C}$ 에서 -1.3 V의 전압을 걸어주어 전착과 정(electro deposition)을 통해 포어 형태의 금 패턴을 형성하였다. 이 과정은 Figure 1에 모식도로 나타내었으며, 패턴이 형성된 표면은 SEM (ISI DS-130C, Akashi co., Tokyo, Japan) 장비를 통해 분석하였다.

### 2.3. NPGF를 사용한 GABA의 전기화학적 측정

전기화학적 방법을 통한 GABA의 DPV (differential pulse voltammetry) 측정은 10~100  $\mu\text{M}$ 까지 potentiostat (CHI-660, CHI, USA)를 이용하여 측정하였다. 직접 제작한 NPGF 전극 및 순수 금 기판을 각각 작업전극으로 이용하였으며 Ag/AgCl, Pt 전극을 각각 기준전극과 상대전극으로 사용하여 측정하였고 용매는 PBS 완충용액을 사용하였다.



**Figure 2. (A) current-time profile for Au electrochemical deposition onto an Au substrate and (B) SEM image of 3-D NPGF surface.**

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. NPGF 전극 제작

Figure 2(A)의 current-time 그래프는 -1.3 V에서 30 s 동안의 전류를 나타내었다. 처음 0.002 s 동안은 전류밀도(current density)가 급격히 증가하다가 서서히 감소한다. 이러한 점진적인 감소는  $\text{AuCl}_4^-$ 의 표면확산 제한값 때문인데[8], 이것은 전극 표면의 입자생성과 성장의 결과를 나타낸다(Figure 2(B)). PEG<sub>200</sub>는 입자와 전극 사이에 표면 성질을 개질시키기 위한 계면활성제로 사용되었으며, 입자 morphology의 표면 형태를 컨트롤하는데 사용되었다. Figure 2B의 SEM image를 통하여 확인한 금 기판 위에 형성된 NPGF는 30~50 nm 크기의 균일한 형태의 포어 구조를 생성하였음을 보여주며, 이로 인해 순수 금 기판 표면과 비교하여, 상대적으로 표면적이 향상되었음을 확인할 수 있다.

### 3.2. NPGF 전극을 이용한 GABA 측정

우선적으로 GABA가 전기화학적으로 산화반응이 이루어지는지 확인하기 위하여, Figure 3(a)와 같이 GABA가 용해되지 않은 PBS 완충용액만을 이용하여 DPV를 측정한 결과 아무런 산화 피크를 확인할 수 없었지만, Figure 3(b)와 같이 10  $\mu\text{M}$ 의 GABA가 용해된 PBS 완충용액을 DPV로 측정한 결과 전위 값 0.3 부근에서 GABA의 산화에 의한 산화피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로, 제작된 3차원 구조의 NPGF의 성능을 확인하기 위하여, 순수 금

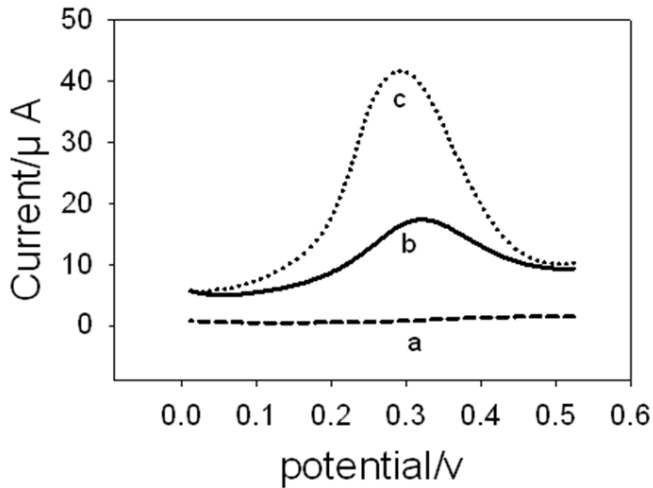


Figure 3. DPV for the (a) PBS, and in the presence of 10  $\mu\text{M}$  GABA at (b) bare Au and (c) NPGF electrode.

기판과 제작한 NPGF 기판을 각각 작업전극으로 사용하여 결과를 비교하였다. Figure 3(b)에서 볼 수 있듯이 2차원 구조의 순수 금 전극에서는 GABA의 산화피크가 전위 값 0.3 부근에서 15  $\mu\text{A}$  정도의 낮은 전류 값으로 측정되었지만, 3차원 구조의 NPGF 전극에서는 Figure 3(c)와 같이 배 이상 증가한 40  $\mu\text{A}$  정도의 전류 값을 가지는 GABA의 산화피크가 같은 전위에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 3차원 구조의 나노포어 패턴의 구조적 전기적 특성에 의한 것으로서, 향상된 반응면적과 생성된 포어에 반응용액이 삽입되어 Thin layer electrochemical cell (TLE cell) 모형에 있는 소량의 용액과 같이 반응하여, 표적물질에 전자의 전달을 더욱 원활하게 하여 같은 농도에서 3차원 구조의 NPGF를 작업전극으로 사용하였을 때 2차원 구조의 순수 금 전극을 작업전극으로 사용했을 때보다 더 높은 산화반응 전류를 측정할 수 있음을 확인하였다[8,9].

Figure 4(A)는 PBS 완충 용액에서 다양한 농도의 GABA (10~100  $\mu\text{M}$ )를 측정된 DPV 결과를 나타낸다. Figure 4(A)는 10  $\mu\text{M}$  농도의 GABA를 측정된 그래프이며 (b), (c), (d)는 각각 25  $\mu\text{M}$ , 50  $\mu\text{M}$ , 그리고 100  $\mu\text{M}$ 의 GABA를 측정된 그래프이다. Figure 3의 그래프에서와 마찬가지로 GABA의 산화전류피크는 흐르는 전위 값 0.3 V 부근에서 나타남을 확인할 수 있었으며, GABA 농도가 증가함에 따라 산화전류피크가 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 증가 값은 GABA 농도가 증가함에 따라 산화전류피크 값이 일정하게 직선형태로 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다(Figure 4B).

#### 4. 결 론

본 연구진은, 전기화학적 전착법을 통하여 금 기판 위에 3차원 구조의 NPGF 층을 빠르고 간단하게 대면적에 제작하였으며, 제작된 NPGF 전극은 GABA의 산화반응에서 넓어진 표면 면적과 3차원 구조체의 특성에 기반하여, 높은 전기화학적 활성성을 보였다. 또한 이 3차원 구조의 NPGF 전극을 사용하여, 기존의 기술들로는 측정이 어려웠던 극저분자의 GABA를 10~100  $\mu\text{M}$ 까지 측정하였다. 이와 같이 쉽고 간편하게 대면적에 제작이 가능한 NPGF는 전기화학적으로도 우수한 효과를 나타냈었고, GABA뿐만 아니라 다른 여타의 극저분자성 분자 및 병원체의 측정을 가능하게 하여 바이오센서 응용분야에

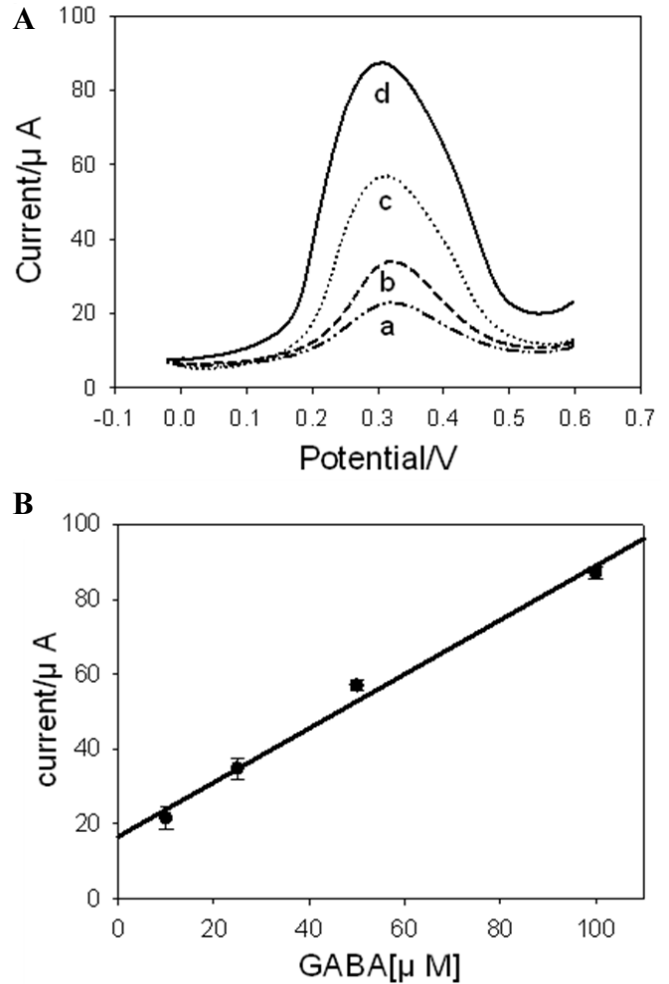


Figure 4. DPV measurement as a function of GABA concentration. (A) DPV of varying concentration of GABA (10~100  $\mu\text{M}$ ) in PBS solution; (a) 10  $\mu\text{M}$ , (b) 25  $\mu\text{M}$ , (c) 50  $\mu\text{M}$ , and (d) 100  $\mu\text{M}$ , (B), Oxidation peak intensity of GABA in PBS solution by DPV.

널리 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2010-0015488), 원자력연구개발사업(2010-0018194), 그리고 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 전략기술인력 양성사업에 의해 지원되었습니다.

#### 참고 문헌

1. K.-Y. Syu, C.-L. Lin, H.-C. Huang, and J.-K. Lin, *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 7637 (2008).
2. D. L. Crittenden, M. Chebib, and M. J. T. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4195 (2005).
3. C.-H. Oh and S.-H. Oh, *J. Medi. Food*, **7**, 19 (2004).
4. D. J. Laurie and W. Wisden, *Int. Rev. Cytol.*, **213**, 1 (2002).
5. D. L. Crittenden, M. Chebib, and M. J. T. Jordan, *J. Phys. Chem.*

- A*, **108**, 203 (2004).
6. A. J. Shaha, F. Crespib, and C. Heidbrederb, *Journal of Chromatography B*, **781**, 151 (2002).
7. S. Dong and Y. Wang, *Electroanalysis*, **1**, 99 (1989).
8. W. A. El-Said, J.-H. Lee, B.-K. Oh, and J.-W. Choi, *E. Chem. Commun.*, **12**, 1756 (2010).
9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methodes*, 2nd ed, Wiley New York, 452 (2001).