

## 명세서

### 발명의 명칭: 효소기반 전극, 그 제조방법 및 그 응용

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 효소기반 전극, 그 제조방법 및 그 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 효소의 높은 충전밀도를 유지하면서 얇은 두께를 가짐으로써 우수한 전자전달 효율, 높은 출력량 등을 갖는 효소 전극, 그 제조방법 및 그 응용에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 효소 전극은 바이오 센싱 시스템 및 전기화학 장치를 포함한 다양한 분야에서 오랫동안 널리 사용되어 왔다. 특히 극심하지 않은 생물학적 조건에서 생화학 에너지를 전기로 변환할 수 있는 바이오 연료전지(BFC)는 다양한 생체 전자 장치에 전력을 공급하기 위한 유망한 후보로 각광을 받고 있다.
- [3] 하지만 BFC의 유망한 특성에도 불구하고 저전력 출력은 지난 수십 년 동안 치명적인 단점으로 남아 있으며, 이 문제를 해결하기 위해 많은 연구 노력은 효소/호스트 전극 및 효소/효소 인터페이스 및 보다 효과적인 효소 고정화 방법 개발에 집중되고 있다.
- [4] 이러한 시도 중 하나는 산화환원 매개체를 BFC 전극에 결합시켜 "매개된 전자 전달 기반 BFC(MET-BFC)"를 개발하는 것으로, 전극 내 전자 전달을 개선하는데 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, 생물학적 독성, 불안정성 및 많은 산화환원 매개체의 복잡한 합성방법의 문제로 인하여, 최근 연구에서는 산화환원 매개체가 없는 "직접 전자 이동 기반 BFC(이하 DET-BFC)" 개발을 통하여 전자 이동 및 전력 출력을 높이는 데 집중하고 있다. 대부분의 DET-BFC(수~수십  $\mu\text{W cm}^{-2}$ ) 출력은 MET-BFC(수십~수백  $\mu\text{W cm}^{-2}$ )보다 훨씬 열등하지만, 1 전자의 전력 출력은 효소와 전극 사이의 전자 전달을 개선하기 위한 다양한 도전적인 접근법을 통해 점진적으로 향상되고 있다.
- [5] 효과적인 전자 전달을 실현하기 위한 주목할만한 접근 방식으로, 효소 사이에 금속 나노입자(NP)를 삽입하여 전자 릴레이 효과를 활용하는 것이다.
- [6] 이 경우 대부분, 물에서 전하를 띤 금속 나노입자(NP)를 물리적 흡착과 간단한 혼합방식으로 효소와 결합시키는 방법으로 수행된다. 더 나아가, 다양하나 전도성 탄소 기반 나노물질(예를 들어 탄소나노튜브, 그래핀, 환원 그래핀 산화물, 질소 도핑 흑연 탄소 질화물 나노시트 등)이 사용되어 전극의 활성면적 뿐만 아니라 전극과 활성사이트(산화환원 단백질에서 묻힌 부위) 사이의 간격을 줄여줄 수 있다.
- [7] 하지만, 그러나 이러한 접근 방식은 비활성 유기물(가교성 고분자 포함)의 사용, 금속 NP의 낮은 충전 밀도(물에서 정전기적 반발에 의한) 및/또는 탄소기반 전도성 물질이 가지는 본질적으로 낮은 전기 전도도로 인하여 전자

전달을 더욱 개선하는 데 한계가 있다.

- [8] 또한, 두께를 증가시키면 결국 효소층의 전자 전달 효율이 억제되므로 최적의 두께에 대한 연구가 더 필요한 상황이며, 구체적으로, GOx(glucose oxidase)를 전극에 고정하는 기존 방법의 경우 GOx 복합막의 두께는 수십 나노미터(nm)(Au NP-재조합 방법으로 제작)에서 수 마이크로미터(마이크로미터)까지 광범위하게 분포되며, 공장상 높은 밀도의 GOx(glucose oxidase)를 갖는 보통의 박막에서 구현되기에는 두께에 그 한계가 있으며, 효율적인 전자전달, 높은 출력, 및 장시간 사용 등에 적합한 전극에는 무리가 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 효소의 높은 충전밀도를 유지하면서 얇은 두께를 가짐으로써 우수한 전자전달 효율, 높은 출력량 등을 갖는 효소 전극, 그 제조방법, 그 응용을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 지지체; 상기 지지체에 결합된 효소층; 상기 효소층과 화학결합된 전도성 입자층을 포함하며, 상기 효소층과 상기 전도성 입자층은 상기 효소의 기능기를 통하여 상기 전도성 입자와 직접 결합한 것을 특징으로 하는 효소전극을 제공한다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 기능기는 아민기이며, 상기 전도성 입자층과 상기 효소층간 결합은 상기 전도성 입자 표면의 리간드를 유기용매에서 제거함으로써 이루어진다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 효소전극은, 상기 효소층과 상기 전도성 입자층이 교차하여 반복하는 적층구조이다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 지지체는 섬유형 지지체이다.
- [14] 본 발명은 효소전극 제조방법으로, 지지체를 효소를 포함하는 제 1 용액과 접촉시켜 지지체에 효소층을 형성하는 단계; 상기 효소층이 형성된 지지체를 전도성 입자가 분산된 제 2 용액과 접촉시켜 상기 전도성 입자층을 상기 효소층에 결합시키는 단계를 포함하며, 상기 제 1 용액의 용매는 극성 용매이며, 상기 제 2 용액은 유기 용매이다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 효소는 글로코스 옥시데이즈(Gox), 카탈라아제(CAT, 헤모글로민 및 페라틴으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이며, 상기 전도성 입자는 금, 구리, 백금 및 인듐주석산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전도성 입자 표면에는 친수성 리간드가 결합되며, 상기 유기용매에서 상기 전도성 입자의 친수성 리간드와 상기 효소의 기능기간 치환 반응에 의하여 상기 전도성 입자와 상기 효소간 공유결합이 형성된다.

- [17] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전도성 입자의 친수성 리간드는 상기 유기용매에서 제거되며, 이로써 상기 전도성 입자간 정전전기적 반발력은 감소된다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 용액은 물, 상기 제 2 용액은 톨루엔을 포함하며, 상기 지지체는 섬유형태이다.
- [19] 본 발명은 또한 상술한 방법에 의하여 제조된 효소전극과, 그 응용예로 이를 포함하는 바이오 연료전지 및 바이오 센서를 제공한다.

### **발명의 효과**

- [20] 본 발명에 따르면, 물과 같은 극성 용매에서는 효소, 유기용매에서는 전도성 나노입자를 교차하여 증착시키는 양친화성 어셈블리 방법을 전도성 지지체에 도입하여, 전자전달 능력이 향상된 면 직물형/섬유형 효소 전극을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명을 통해 개발된 양친화성 어셈블리 방법은 물과 같은 극성용매 뿐만 아니라 유기용매 내에서도 사용된 효소의 안정성이 유지되며, 이로써 본 발명에 따른 효소 전극을 활용하는 바이오 센서나 연료전지와 같은 응용제품은 안정성과 효율을 높게 유지할 수 있고, 도입되는 전도성 나노입자와의 어셈블리를 통해 전극에 흡착되는 효소의 양을 절대적으로 증가시킬 수 있었으며, 이를 통해 효과적으로 전자전달을 일으킬 수 있는 효소층을 디자인함으로써, 바이오 센서 및 연료전지의 정확도 및 고효율을 구현할 수 있다.

### **도면의 간단한 설명**

- [21] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 효소전극 제조방법의 모식도이다.
- [22] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법과 이에 따라 얻어진 사진이다.
- [23] 도 3은 도 1 및 2의 용매 조건에서 TOA-AuNP/GOx간 LbL 적층을 설명하는 도면이다.
- [24] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 효소전극의 접촉각 분석결과이다.
- [25] 도 5는 전도성 금속입자와 효소 종류를 달리하여, 도 1에서 도시된 방법에 따라 양친매성 LbL 어셈블리 방식으로 효소전극을 제조한 결과이다.
- [26] 도 6은 다양한 바이오 물질과 금 나노입자를 도 1에서 도시된 방식에 따라 LbL로 증착시킨 결과이다.
- [27] 도 7은 본 발명에 따른 효소전극을 활용한 글루코스 농도 및 임피던스 측정 결과이다.
- [28] 도 8은 산화수소 농도에 따른 카탈라아제 (CAT)의 촉매활성 정도 및 임피던스 측정 결과이다.
- [29] 도 9는 전도성 입자의 용매 종류에 따른 전극 효율 특성을 비교한 결과이다.

### **발명의 실시를 위한 형태**

- [30] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 지지체를 효소를 포함하는 제 1

용액과 접촉시켜 지지체에 효소층을 형성하는 단계; 상기 효소층이 형성된 지지체를 전도성 입자가 분산된 제 2 용액과 접촉시켜 상기 전도성 입자층을 상기 효소층에 결합시키는 양친매성 효소전극 제조방법을 제공한다.

[31] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 용액의 용매는 극성 용매이며, 상기 제 2 용액은 유기 용매로서, 예를 들어 물에서 효소층을, 톨루엔과 같은 비극성 용매에서는 전도성 입자를 효소층에 결합시킬 수 있다.

[32] 본 명세서에서 전도성 입자는 전도성을 띠며 친수성 리간드가 결합될 수 있는 입자로서 적어도 효소의 아민과 같은 기능기와 치환 반응을 통하여 결합할 수 있는 리간드가 결합될 수 있는 임의의 모든 물질이 본 명세서의 전도성 입자 범위에 속한다.

[33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 효소전극 제조방법의 모식도이다.

[34] 도 1을 참조하면, 유기용매(톨루엔)과 수성용매(물)에서 각각 효소물질(GOx)와 전도성 나노입자를 교차하여 LbL 방식으로 기판상에 증착하여 효소전극을 제조한다. 즉, 수성용매에서는 효소물질을 증착하고, 유기용매에서는 전도성 나노입자를 증착하게 되며, 이를 통하여 지지체; 상기 지지체에 결합된 효소층; 상기 효소층과 화학결합된 전도성 입자층을 포함하며, 상기 효소층과 상기 전도성 입자층은 상기 효소의 기능기를 통하여 상기 전도성 입자와 직접 결합한 구조의 효소전극을 제조된다.

[35] 본 발명에서는 특히 유기용매에서 전도성 입자와 효소층간 리간드 결합을 통하여 전극층에 전도성을 부여하며, 특히 유기용매에서 제거되는 친수성 리간드로 인하여 전도성 입자와 효소층간 공유결합이 유도되며, 동일 전하를 띠는 벌키한 친수성 리간드가 제거됨으로써 입자간 반발을 최소화하여 높은 충전밀도로 전극층을 제조할 수 있다.

[36] 이하 바람직한 실시예를 통하여 본 발명은 보다 상세히 설명한다.

[37]

[38] 실시예

[39] 지지체 제조

[40] 먼저 면직물을 폴리(에틸렌 이민)의 에탄올 용액(PEI,  $M_w = 800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ )에 40분 동안 침지시켰다.

[41] PEI의  $\text{NH}_2$  그룹과 면 표면의  $\text{OH}$  그룹 사이의 수소 결합 상호작용을 통해 제조된 생성된 PEI 코팅 직물을 TOA-AuNP 현탁액( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ )에 40분 동안 담근 다음 톨루엔으로 세척하여 약하게 흡착된 TOA-AuNP를 제거하였다. 다시 AuNPs의 표면에 결합된 부피가 큰 TOA 리간드는 Au 표면과  $\text{NH}_2$  그룹 사이의 높은 친화도로 인해 PEI 코팅된 면직물의  $\text{NH}_2$  그룹으로 교환되었다. 다음으로, 형성된 TOA-AuNP 코팅된 면직물을 에탄올( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ )에 용해된 디에틸렌트리아민(DETA) 용액에 40분 동안 담그었다. 이 과정을 반복하고 면직물을 에탄올로 세척하여 과량의 DETA 분자를 제거하여 하나의 이중층(즉,  $(\text{TOA-AuNP/DETA})_1$ -면직물)으로 코팅된 면직물 기반 지지체(MCT)를 얻었다.

[42] TOA-AuNPs와 NH<sub>2</sub> 기능화된 DETA 사이의 흡착 메커니즘은 TOA-AuNPs와 PEI 사이의 흡착 메커니즘과 동일하며, MCT의 제조를 위한 이러한 증착 및 세척 단계는 연속적으로 반복되었으며, (TOA-AuNP/DETA)<sub>20</sub> 섬유지지체를 본 발명에 따른 MCT 전극지지체로 사용하였다.

[43]

[44] 효소전극 제조

[45] 상기 제조된 MCT 지지체 상에 도 1에 설명한 바와 같이 양친매 LbL 방식으로 전도성 나노입자층/효소를 순차적으로 적층시켰으며, 이를 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

[46] 상기 제조된 MCT 전극을 먼저 극성용매인 물을 포함하는 GOx 용액(0.5 M NaCl을 포함하는 PBS 용액에 5 mg mL<sup>-1</sup> 농도)에 20분 동안 담그고 증류수(pH 5.8)로 세척하여 약하게 흡착된 GOx를 제거하였다. 이로써 물에서 전하를 띠는 금속 나노입자(NP)를 물리적 흡착과 간단한 혼합방식으로 효소와 금속나노입자는 결합을 하게 된다

[47] 즉, 본 발명은 금속나노입자와 함께 결합할 수 있는 GOx의 대표적인 두개의 기능기인 아민기와 카르복실산 작용기 중 카르복실산 작용기의 결합은 거의 나타나지 않았고, GOx와 아민기간의 결합에 의하여 효소와 금속나노입자간 결합이 이루어진다.

[48] 그 다음, 톨루엔 용액에 상기 지지체를 침지하여 분산된 TOA-AuNPs를 GOx 층 위에 20분 동안 증착하고 톨루엔으로 세척하여 약하게 흡착된 TOA-AuNP를 제거하였다. 수성 용매에서 효소물질을 증착한 다음, 톨루엔과 같은 유기용매(비극성 용매)에서 전도성 입자를 흡착시키게 되면 TOA-AuNPs의 벌키한 리간드가 제거되면서 직접적으로 GOx와 흡착하게 된다. 이때, 아민과 같은 친수성 리간드 제거를 통하여 얻어지는 낮은 정전기적 반발력으로 인해 더 높은 GOx의 충전밀도를 확보할 수 있고, 더 나아가 GOx 층 주변에 만들어진 수화층의 효과로 인해 비극성 용매 내에서도 GOx의 활성도를 잃지 않는 상태에서 안정적으로 보호될 수 있다.

[49]

[50] 이와 같이 도 1에서 도시된 바와 같이 극성 용매에서 효소인 GOx를, 비극성 용매에서 전도성 나노입자를 반복하여 증착하여 수용액의 친수성 GOx 분자 및 전도성 나노입자를 MC 지지체상에 안정적으로 흡착시켜 LbL 어셈블리 기반 효소 전극을 얻었다.

[51] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법과 이에 따라 얻어진 사진이다.

[52] 도 2를 참조하면, GOx 및 TOA-AuNP가 순차적으로 적층된 효소전극을 확인할 수 있다.

[53]

[54] 실험예

- [55] 먼저 소수성의 TOA-AuNP가 톨루엔 용매에서, 음이온인 GOx와 수성 용매에서 LbL을 형성하는 현상을 UV-vis 분광법 및 QCM 측정을 사용, 분석하였다.
- [56] 도 3은 도 1 및 2의 용매 조건에서 TOA-AuNP/GOx간 LbL 적층을 설명하는 도면이다.
- [57] 도 3을 참조하면, 반복횟수(p)가 1에서 10으로 증가함에 따라, (GOx/TOA-AuNP)<sub>p</sub> 다층의 UV-vis 흡광도가 선형으로 증가하는 것을 알 수 있으며, GOx에서 관찰된 일반적인 흡광도 피크(277 nm)를 보여주는 것을 알 수 있다.
- [58] 또한 반복횟수에서 증가되는 층당 GOx 및 TOA-AuNP의 총 로딩량은 약  $2.3 \pm 0.3 \mu\text{g cm}^{-2}$ 로 측정되었으며, 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 측정한 (GOx/TOA-AuNP)<sub>p</sub> 다층의 총 막 두께는 p가 2에서 20으로 증가함에 따라 약 18에서 193 nm로 증가하였다. 또한 AFM(Atomic Force Microscopy) 측정의 경우 흡착된 각 TOA-AuNP 층과 각 GOx 층의 두께는 각각 약  $5.5 \pm 1.3 \text{ nm}$  및  $3.3 \pm 0.8 \text{ nm}$ 로 측정되었다.
- [59] TOA-AuNPs의 직경이 약 6 nm임을 감안할 때, 이러한 결과는 TOA-AuNPs와 GOx가 기관에 조밀하게 패키징되었음을 의미하며, 더 나아가 친수성(음이온성) GOx가 양친매성 리간드 교환 반응을 통해 소수성 전도성 NP와 거의 완벽하게 나노 블렌딩되었음을 의미한다.
- [60] 극도로 상이한 용매 극성을 갖는 비극성 및 극성 용매에서 수행되는 이 독특한 양친매성 어셈블리 공정은, AuNP에 결합된 TOA 리간드와 GOx의 아미노산 내의 아민(-NH<sub>2</sub>) 부분의 연속적인 리간드 교환 반응에 의해 이루어지는 것으로 예상된다.
- [61] 이를 위하여, GOx와 TOA-AuNP 사이의 흡착 거동을, GOx 대신 amine-functionalized organic linker와 carboxylic acid (COOH)-functionalized linker를 사용하여 분석하였다. 이때 톨루엔의 TOA-AuNP는 pH 7.4인 물에서 아민 작용기화된 PEI 및 DETA 및 카르복실산(COOH) 작용기화된 폴리(아크릴산)(PAA)으로 LbL 조립되는 점을 고려하였다.
- [62] 보통 수용액에서 아민기의 pKa(관능기의 50%가 이온화되는 pH 값)가 약 9.39이며, 이때 PEI 및 DETA 내에서 전하를 띠지 않는 아민 부분의 비율은 약 15~25%이었다. 이때 TOA-AuNPs는 물에 용해된 PEI 또는 DETA와 상대적으로 높은 리간드 교환을 통하여 LbL-조립될 수 있지만, pH 7.4에서 형성되는 PAA의 카르복실레이트 이온(COO<sup>-</sup>) 그룹에 대한 친화도는 없었다.
- [63] 이러한 결과는 GOx/TOA-AuNP 다층의 축적이 GOx의 아민 부분과 AuNP의 표면 사이의 안정적인 공유 결합을 통한 연속 조립에 기반함을 시사한다. 이때, 금 나노입자의 벌키한 리간드가 제거되면서 AuNP의 표면과 GOx 사이에서 직접적인 조립이 이루어 지게 된다. 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR) 분석에 따르면, 비극성 용매에서 TOA-AuNP에 존재하는 리간드 중 68%가 치환반응에 의해 GOx와의 연속 조립에 참여하였음을 확인하였다.

- [64] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 효소전극의 접촉각 분석결과이다.
- [65] 도 4를 참조하면, 친수성(또는 음이온성) GOx가 최외각층일 때 물 접촉각은 약  $48\pm 2^\circ$ 로 측정되었다. 그러나 TOA-AuNPs가 최외곽 GOx 층에 연속적으로 증착되면 물 접촉각이  $62\pm 1^\circ$ 로 증가하였으며, 이러한 물 접촉각은 최외곽층의 정체에 따라 주기적으로 변하는 것을 알 수 있다.
- [66] 도 5는 전도성 금속입자와 효소 종류를 달리하여, 도 1에서 도시된 방법에 따라 양친매성 LbL 어셈블리 방식으로 효소전극을 제조한 결과이다.
- [67] 도 5를 참조하면, (a)는 구리 나노입자(TOA-Cu NP), (b)는 백금 나노입자(Pt NP) 및 올레산(oleic acid), 그리고 (c)는 인듐(ITO) 및 올레아민(OAm)을 사용하는 경우에 대한 결과이며, 이를 참조하면, 반복횟수(p)가 증가함에 따라 흡광도는 도 3과 같이 증가함을 알 수 있다. 이것은 결국 본 발명에 따른 양친매성 효소전극은 다양한 효소(바이오 물질)과 전도성 나노입자에 적용될 수 있으며, 적어도 효소층은 극성용매에서, 그리고 전도성 나노입자는 비극성 용매에서 증착되는 한 이것은 모두 본 발명에 속한다
- [68] 도 6은 다양한 바이오 물질과 금 나노입자를 도 1에서 도시된 방식에 따라 LbL로 증착시킨 결과이다.
- [69] 도 6을 참조하면, (a)는 카탈라아제(CAT), (b)는 헤모글로민, (c)는 페라틴을 사용하였으며, 반복횟수(p)가 증가함에 따라 LbL 어셈블리 층수가 올라감에 따라 흡광도가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [70]
- [71] 도 7은 본 발명에 따른 효소전극을 활용한 글루코스 농도 및 임피던스 측정 결과이다.
- [72] 도 7을 참조하면, 3번의 반복을 통하여 얻어진 LbL 효소전극은 상대전극인 Ag에 대하여 농도의존적 전기적 검출 결과를 얻는 것을 알 수 있다.
- [73] 도 8은 산화수소 농도에 따른 카탈라아제 (CAT)의 촉매활성 정도 및 임피던스 측정 결과이다.
- [74] 도 8을 참조하면, GOx가 아닌 CAT를 사용하는 경우, 농도가 높아짐에 따라 검출되는 전류값이 강해지며, 임피던스도 농도의존적인 경향을 뚜렷이 보여준다.
- [75] 이상 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 액체금속은 고분자막으로 둘러싸인 입자를 포함하며, 이 경우 용액 공정 조건의 조절을 통해 두께 조절이 가능하며, 높은 해상도를 유지함과 동시에 대면적 공정이 가능하다. 또한 고분자막의 안정성으로 인하여 외부 조건에 대한 안정성이 있으며, 용액 공정을 위해 제조한 액체 금속 잉크는 여러 종류의 기판에 박막 형성이 가능하며 다양한 물질에 패턴을 옮길 수 있다.
- [76] 도 9는 전도성 입자의 용매 종류에 따른 전극 효율 특성을 비교한 결과이다.
- [77] 도 9에서 GOx를 적층하는 전통적인 방법인 크로스 링커를 이용해 GOx를 결합한 전극 (Conventional GOx layer); 단분자 링커인 DETA를 물에 녹여 GOx를

적층한 후 얻은 전극((GOx/DETA)3/MCT); Citrate 이온에 의해 안정화된 금 나노입자 (C-AuNP) 및 DETA와 함께 정전기적 인력으로 적층한 전극 ((GOx/DETA/C-AuNP/MCT)4/MCT; 그리고 본 발명에 따른 전극((GOx/TOA-AuNPs)3)의 성능을 직접 비교하였다. 이 경우 본 발명에 따른 전극을 제외하고는 모두 물에서 금속 나노입자를 분산하여 적층하였다.

[78] 도 9를 참조하면, 물 기반의 GOx와 비극성용매 기반의 TOA-AuNP가 적층되었을 때 (즉, GOx/TOA-AuNP)3/MCT), 낮은 정전기적 반발력으로 인해 더 높은 GOx의 충전밀도를 확보할 수 있었고, 더 높은 산화전극의 전류밀도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[79] 이상 설명한 바와 같이 본 발명은 물과 같은 극성 용매에서는 효소, 유기용매에서는 전도성 나노입자를 교차하여 증착시키는 양친화성 어셈블리 방법을 전도성 지지체에 도입하여, 전자전달 능력이 향상된 면 직물형/섬유형 효소 전극을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명을 통해 개발된 양친화성 어셈블리 방법은 물과 같은 극성용매 뿐만 아니라 유기용매 내에서도 사용된 효소의 안정성이 유지되며, 이로써 본 발명에 따른 효소 전극을 활용하는 바이오센서나 연료전지와 같은 응용제품은 안정성과 효율을 높게 유지할 수 있고, 도입되는 전도성 나노입자와 어셈블리를 통해 전극에 흡착되는 효소의 양을 절대적으로 증가시킬 수 있었으며, 이를 통해 효과적으로 전자전달을 일으킬 수 있는 효소층을 디자인함으로 인해, 바이오 센서 및 연료전지의 정확도 및 고효율을 구현할 수 있다.

## 청구범위

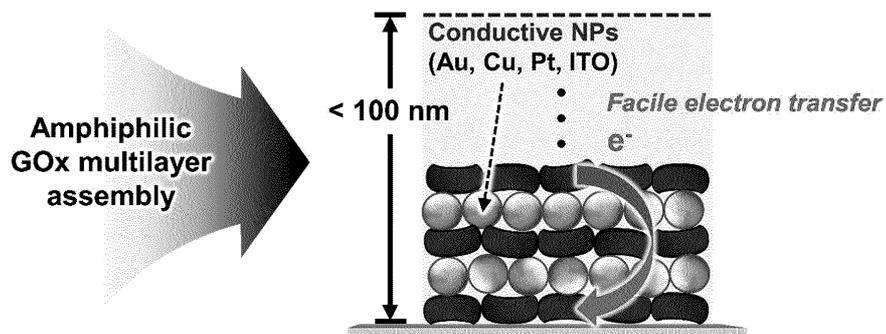
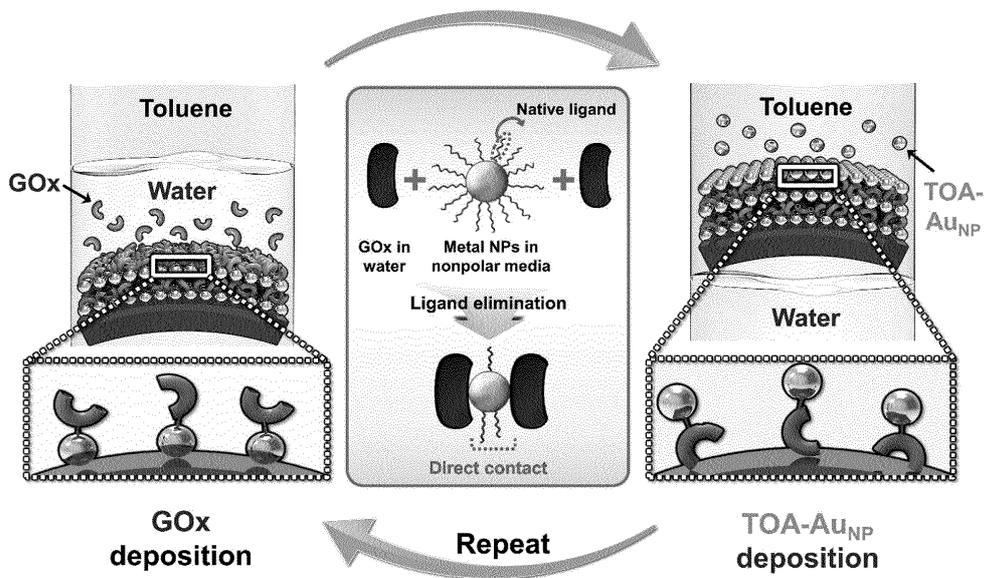
- [청구항 1] 지지체;  
상기 지지체에 결합된 효소층;  
상기 효소층과 화학결합된 전도성 입자층을 포함하며,  
상기 효소층과 상기 전도성 입자층은 상기 효소의 기능기를 통하여 상기 전도성 입자와 직접 결합한 것을 특징으로 하는 효소전극.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,  
상기 기능기는 아민기이며, 상기 전도성 입자층과 상기 효소층간 결합은 상기 전도성 입자 표면의 리간드를 유기용매에서 제거함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 효소전극.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 효소전극은,  
상기 효소층과 상기 전도성 입자층이 교차하여 반복하는 적층구조인 것을 특징으로 하는 효소전극.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,  
상기 지지체는 섬유형 지지체인 것을 특징으로 하는 효소전극.
- [청구항 5] 효소전극 제조방법으로,  
지지체를 효소를 포함하는 제 1 용액과 접촉시켜 지지체에 효소층을 형성하는 단계;  
상기 효소층이 형성된 지지체를 전도성 입자가 분산된 제 2 용액과 접촉시켜 상기 전도성 입자층을 상기 효소층에 결합시키는 단계를 포함하며,  
상기 제 1 용액의 용매는 극성 용매이며, 상기 제 2 용액은 유기 용매인 것을 특징으로 하는 효소전극 제조방법
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,  
상기 효소는 글로코스 옥시데이즈(Gox), 카탈라아제(CAT, 헤모글로민 및 페라틴으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하며,  
상기 전도성 입자는 금, 구리, 백금 및 인듐주석산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 효소전극 제조방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서,  
상기 전도성 입자 표면에는 친수성 리간드가 결합되며, 상기 유기용매에서 상기 전도성 입자의 친수성 리간드와 상기 효소의 기능기간 치환 반응에 의하여 상기 전도성 입자와 상기 효소간 공유결합이 형성되는 것을 특징으로 하는 효소전극 제조방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,  
상기 전도성 입자의 친수성 리간드는 상기 유기용매에서 제거되며,  
이로써 상기 전도성 입자간 정전전기적 반발력은 감소되는 것을

- 특징으로 하는 효소전극 제조방법.
- [청구항 9] 제 5항에 있어서,  
상기 제 1 용액은 물, 상기 제 2 용액은 톨루엔을 포함하는 것을 특징으로 하는 효소전극 제조방법.
- [청구항 10] 제 5항에 있어서,  
상기 지지체는 섬유형태인 것을 특징으로 하는 효소전극 제조방법.
- [청구항 11] 제 5항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 효소전극.
- [청구항 12] 제 11항에 따른 효소전극을 포함하는 바이오 연료전지.
- [청구항 13] 제 11항에 따른 효소전극을 포함하는 바이오 센서.

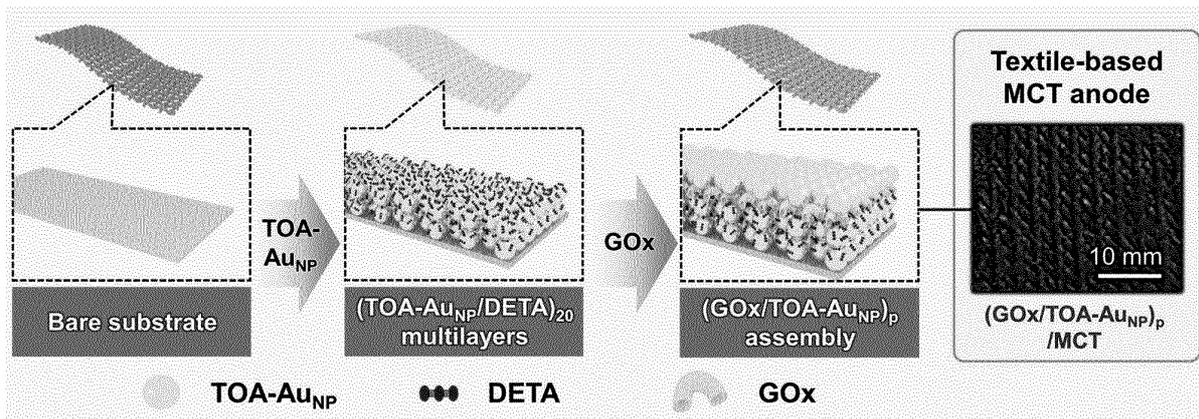
## 요약서

지지체; 상기 지지체에 결합된 효소층; 상기 효소층과 화학결합된 전도성 입자층을 포함하며, 상기 효소층과 상기 전도성 입자층은 상기 효소의 기능기를 통하여 상기 전도성 입자와 직접 결합한 것을 특징으로 하는 효소전극이 제공된다.

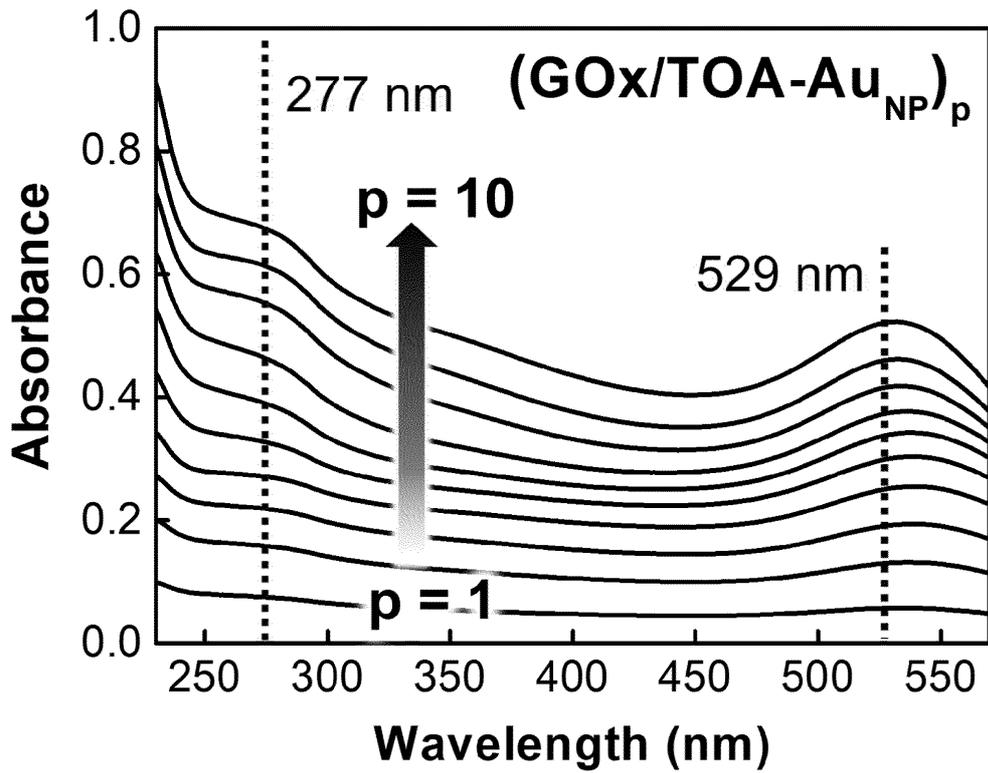
[도1]



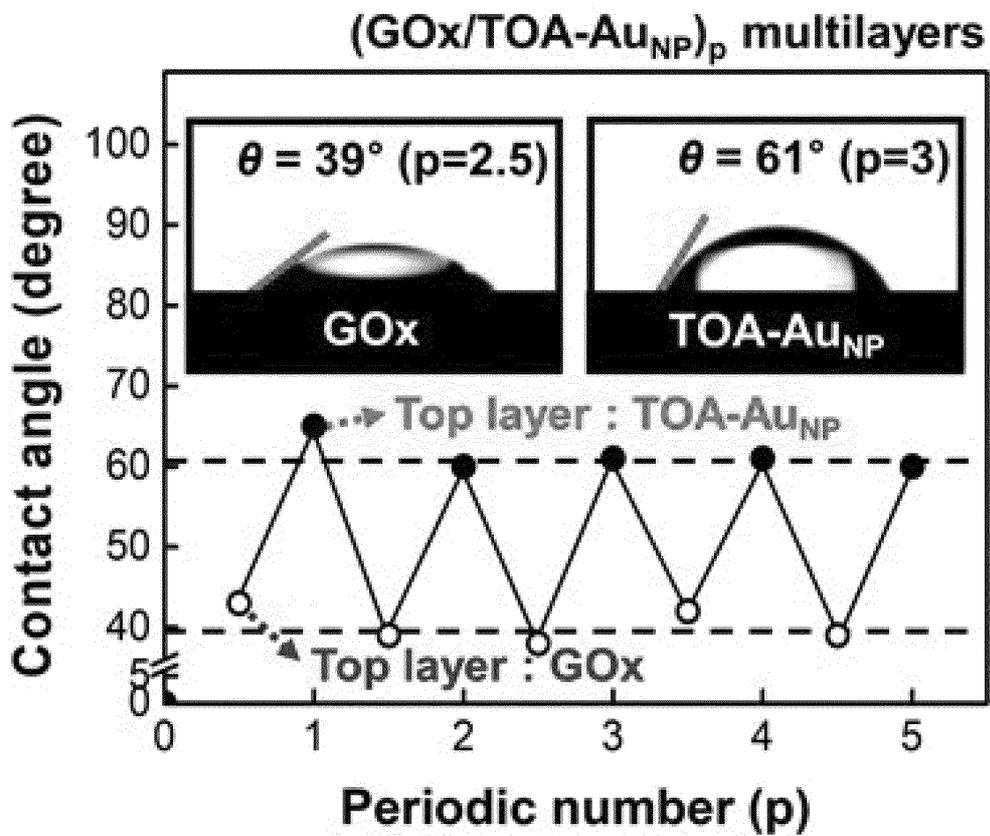
[도2]



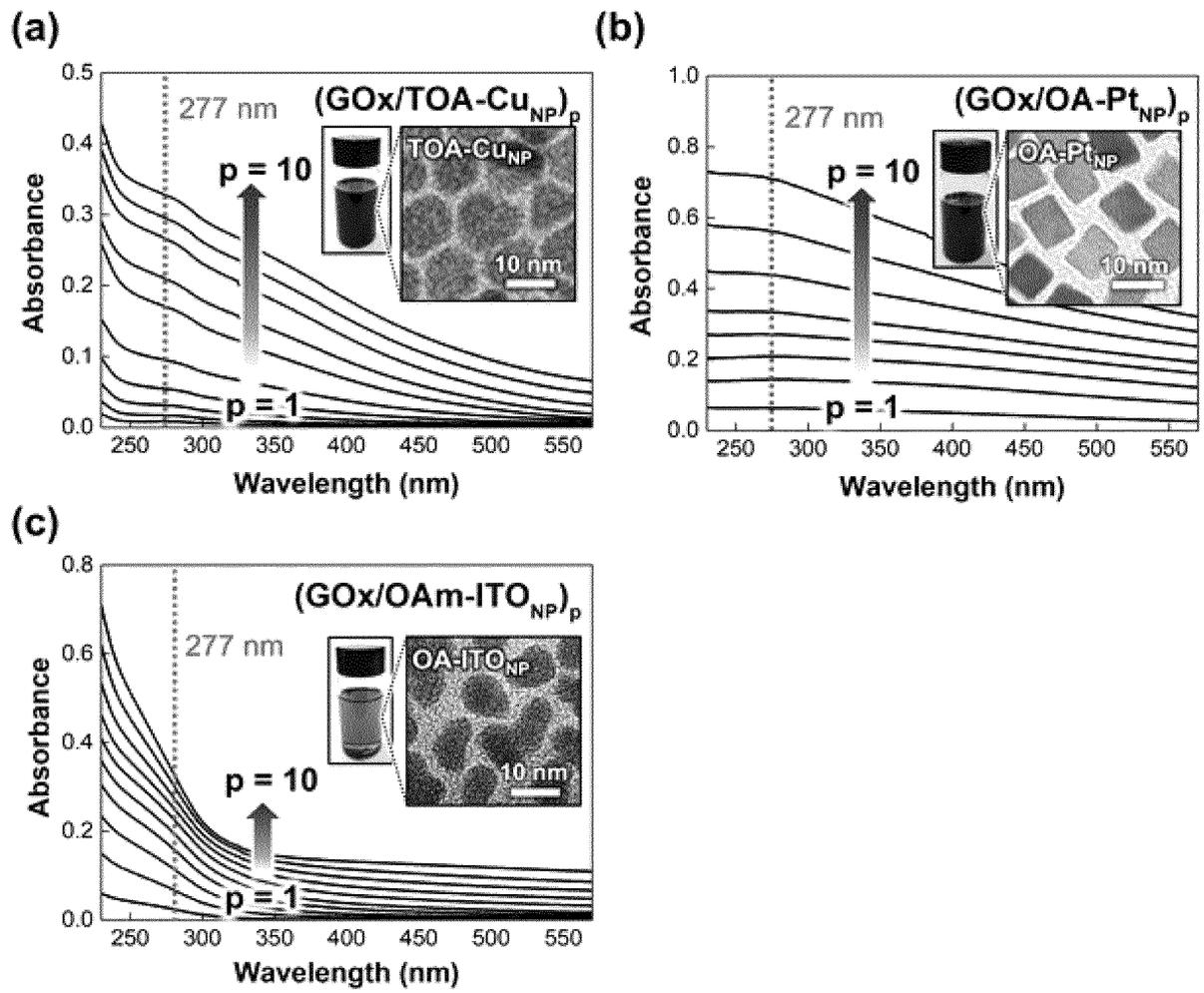
[도3]



[도4]

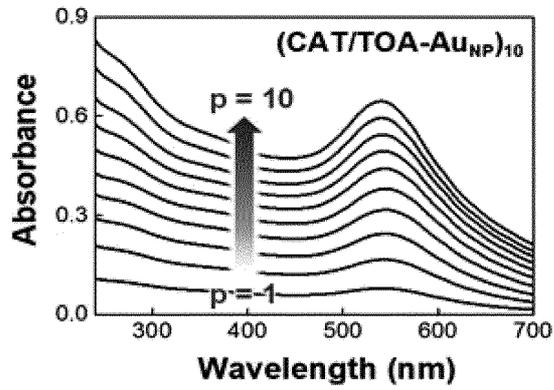


[도5]

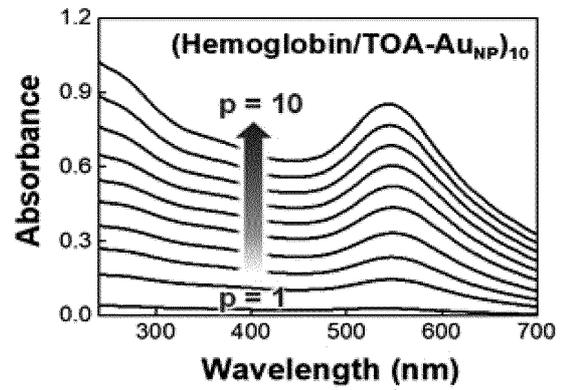


[도6]

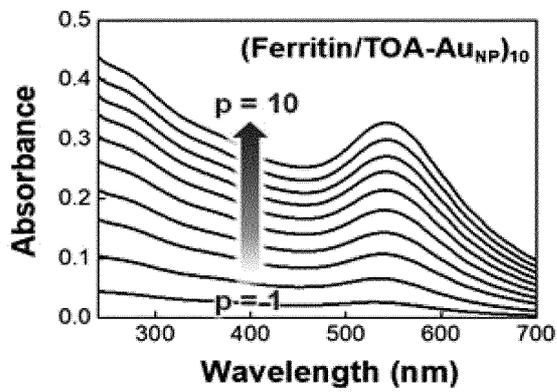
(a)



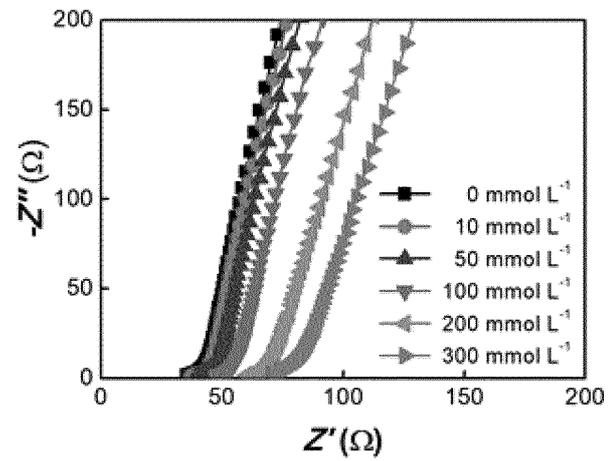
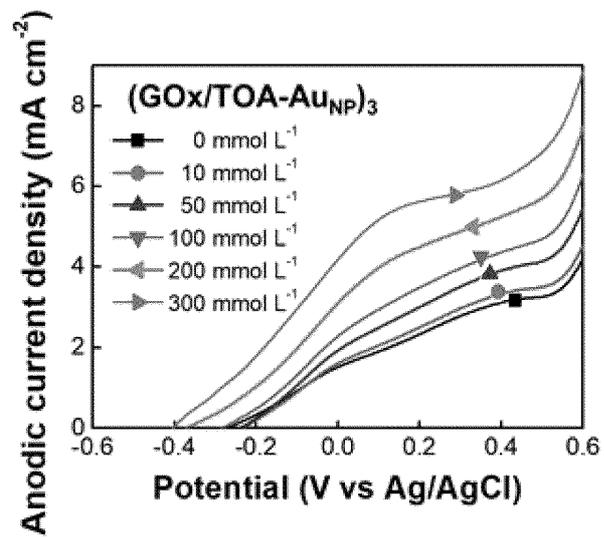
(b)



(c)

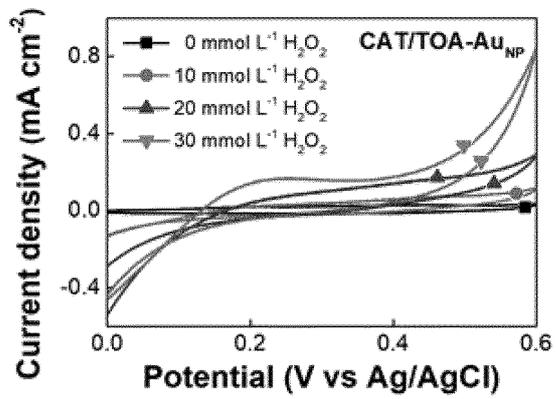


[도7]

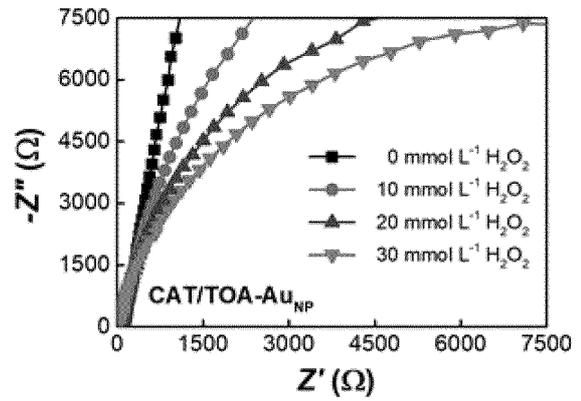


[도8]

(a)



(b)



[도9]

Norm. current density (mA cm<sup>-2</sup>)