화학/바이오 센서용 분자각인 전도성 고분자

Molecularly Imprinted Conducting Polymers for Chemical/Biosensors

양진철[1] · 박진영[1,2] | Jin Chul Yang[1] · Jin Young Park[1,2]

[1]Major in Polymer Science & Engineering, School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
[2]Department of Polymer Science & Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: jinpark@knu.ac.kr

1. 서론

분자각인(molecular imprinting)은 고분자 매트릭스 내 특정 분자에 대한 인식이 가능한 공극(cavity)을 형성시키는 기술을 일컫는다. 1972년 독일의 Wulff 교수로부터 그 개념이 확립된 후 화학/바이오 센서 분야에서 단백질, 알칼로이드, 신경안정제 및 항생제와 같은 약물, 생리활성 물질, 살충제 및 제초제 등 다양한 유기화합물의 선택적 감지가 가능한 분자각인 고분자에 관한 연구가 진행되어 왔으며 1990년대부터는 연구활동이 급격히 증가하는 추세를 보였다. 일반적으로 분자각인 고분자는 템플레이트(template)와 공유결합 또는 비공유결합을 통해 화학 반응이 가능한 기능성 단량체와 고분자 매트릭스 구성을 위한 주성분인 가교제의 혼합물을 중합함으로써 제조된다. 중합된 고분자에서 템플레이트를 제거하면 템플레이트의 화학적 기능과 3차원적 구조가 상호 보완적인 공극이 형성된다(그림 1).[1] 따라서, 분자각인 고분자는 특정 템플레이트에 대한 뛰어난 선택적 인식능력을 가지는 강점이 있다. 그러나, 공극의 물리적 강건성을 유지하기 위해 분자각인 고분자 제조 시 과량의 가교제를 사용하는데, 이로 인해 고분자 매트릭스 내 존재하는 공극의 수는 제한된다. 게다가, 대부분의 분자각인 고분자가 소수성이므로 수용액 내에서의 낮은 분자 감지율과 바이오 물질의 생물학적 인식을 위한 응용 한계 등의 문제가 발생하였다. 이러한 한계에 직면하면서 최근에는 분자각인 센서 시스템에 전기합성 접근법이 도입되었다. 이 방식은 높은 수용액 호환이 가능한 전도성 물질을 사용하여 고분자 박막의 두께, 모폴로지(morphology) 및 공간 로컬리제이션(localization)등 탁월한 제어 기법을 제공한다. 게다가, 매우 민감한 반응을 제공할 수 있는 전기화학적 신호변환을 통해 전도성 고분자의 미세한 변환 메커니즘 분석이 가능하다. 이러한 이점들로 인해 분자각인 전도성 고분자 센서에 관한 연구는 분자각인 고분자 센서 연구 분야 내에서 2010년 23.23%, 2014년에는 31.56%로 증가되었다.[2] 본 글에서는 분자각인 전도성 고분자 제조를 위한 다양한 합성방법과 더불어 화학/바이오 센서 응용으로의 최신 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 저분자 감지용 분자각인 전도성 고분자

2.1.1 아트라진(Atrazine)

아트라진의 독성이 환경, 인간 및 어류 등에 악영향을 준다는 논문이 잇달아 보고되면서 아트라진 검출을 위

Author

양진철

2013 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2016 경북대학교 고분자공학과 (석사)
2016-현재 경북대학교 고분자공학과 (박사과정)

박진영

1999 동아대학교 화학공학과 (학사)
2001 동아대학교 화학공학과 (석사)
2009 University of Houston, Chemistry (박사)
2013-현재 경북대학교 고분자공학과 부교수

한 연구는 큰 이슈가 되었다.

2012년 프랑스의 Samy Remita 연구팀은 싸이오펜(thiophene) 기반의 다양한 기능성 단량체들과 아트라진을 전기중합하여 분자각인 전도성 고분자 센서를 개발하였다.[3] 또한, Wertz식을 사용하여 형태 엔트로피(conformation entropy) 효과와 기능성 단량체/아트라진의 자유에너지(free energy) 계산을 통해 센서의 민감도가 기능성 단량체와 아트라진의 양과 상관관계가 있음을 증명하였다.

2015년 중국의 Zhuoliang Ye 연구팀은 o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine)과 아트라진의 전기중합을 통해 전도성 고분자 막을 개발하였다.[4] 센서의 성능은 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)과 미분펄스 전압전류법(differential pulse voltammetry)을 통해 분석하였다. 아트라진 감지 가능 범위는 5.0×10^{-9} - 1.4×10^{-7} M이고, 감지 한계는 1.0×10^{-9} M로 나타났다. 게다가, 다른 유사 제초제를 이용한 선택도 테스트 결과, 아트라진에 대한 우수한 응답 및 선택성이 있음을 확인하였다.

2017년 Necip Atar 연구팀은 신호 증폭을 통한 높은 감도 구현을 위해 백금 나노입자, 탄소 질화물 나노튜브와 분자각인 고분자의 나노 복합체로 구성된 새로운 전기화학 센서를 개발하였다(그림 2).[5] 아트라진 감지는 순환 전압전류법과 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)을 통해 확인하였고 그 결과, 아트라진 감지 범위와 검출 한계는 각각 1.0×10^{-12} - 1.0×10^{-10} M과 1.5×10^{-13} M로 기존 센서에 비해 더 낮은 농도에서 아트라진 감지가 가능하였다. 이러한 이점을 활용하여 전기화학 센서를 폐수 샘플에 적용하여 100%에 가까운 회수율을 보였다.

2.1.2 카페인(Caffeine)

카페인은 알칼로이드(alkaloid) 일종으로 위산 분비, 이뇨, 중추신경계 자극과 같은 중요한 생리효과를 가지고 있다. 카페인의 과도한 섭취는 생리효과에 악영향을 주기 때문에 음료, 제약 및 생물학적 시료 내 존재하는 카페인에 대한 분석 필요성이 부각되었고 크로마토그래피(chromatography), 분광계 및 전기화학 센서 등을 이용한 분석법이 주로 사용되어 왔다.

2012년 중국의 Hong Zhou 연구팀은 탄소 나노 튜브와 금 나노 입자를 도입하여 o-아미노 티오페놀(o-aminothiophenol)과 카페인을 전기중합한 새로운 분자각인 전기화학 센서를 개발하였다.[6] 다층 탄소 나노튜브와 금 나노 입자는 뛰어난 전기 전도성, 화학적 성질과 열적 안정성이 우수하여 센서 제조가 효율적일 뿐만 아니라 높은 표면적을 가져 센서의 감도를 높일 수 있었다. 제작된 센서의 카페인 감지는 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$Fe(CN)_6]^{4-}$를 이용하여 산화, 환원 시 전류 응답 변화를 측정하였다. 그 결과, 카페인 감지가 가능한 측정 범위는 5.0×10^{-10} - 1.6×10^{-7} mol·L^{-1}였고, 검출 한계는 9.0×10^{-11} mol·L^{-1}로 나타났다.

2014년 이란의 Ali A. Ensafi 연구팀은 폴리피롤(polypyrrole), 졸-겔(sol-gel)및 금 나노 입자의 혼성 나노복합체를 기반으로 한 카페인 감지용 전기화학 센서를 제작하였고, 카페인의 재결합 특성은 순환 전압전류법과 전기화학 임피던스 분광법을 통해 확인하였다.[7] 센서의 측정 가능 범위는 2 - 1,000 nmol·L^{-1}로 2012년 Santos나 2013년 Gupta가 제안한 센서들에 비해 매우 낮은 농도에서도 카페인 검출이 가능하였다.[8,9] 또한, 테오피린(theophylline), 아데닌(adenine)과 구아닌(guanine) 등 카페인과 유사한 구조인 알킬로이드 물질에 대한 센서의 재결합 특성을 비교하여 높은 선택성이 나타남을 확인하였다.

2.1.3 아스파탐(Aspartame)

아스파탐은 일반 설탕인 자당보다 200배 강한 단맛을 내는 아미노산계 합성 감미료로 식품 및 음료에 빈번하게 사용되고 있다. 그러나, 아스파탐의 인체 안정성이 논란이 되면서 최근에 아스파탐의 정량 분석이 가능한 분자각인 전도성 고분자 센서 시스템이 연구되고 있다.

Rigoberto C. Advincula 교수 연구팀은 2016년 아스파탐 감지가 가능한 분자각인 전도성 고분자 박막 센서를 개발하였다.[10] 개발된 센서는 아스파탐과 수소결합이 가능한 싸이오펜계인 2-(2,5-di(thiophen-2-yl)thiophen-3-yl)acetic acid 단량체와 아스파탐의 전기중합을 통해 제조되었으며, 아스

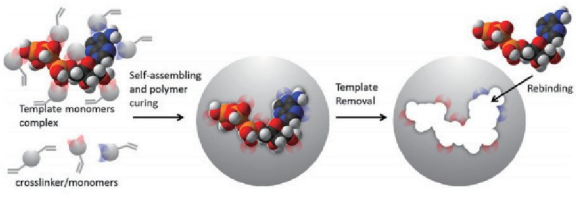

그림 1. 분자각인 고분자의 개념도.[1]

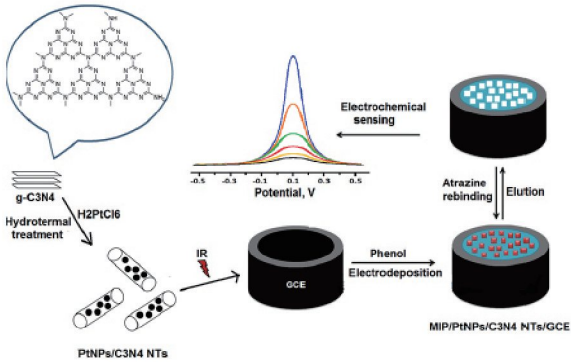

그림 2. 분자각인 고분자/백금나노입자/탄소질화물 나노튜브 하이브리드 전기화학센서.[5]

파탐의 결합 자리를 증가시키기 위해 콜로이드 리소그래피 기법(colloidal lithography)을 사용하였다. 제조된 다공성 분자각인 전도성 고분자 센서의 아스파탐 감지 범위는 1.25-200 μM, 검출 한계는 31 μM, 각인 인자(imprinting factor)는 2.64로 나타났다. 또한, 알라닌-페닐알라닌(alanine-phenylalanine), 글리실글리신(glycylglycine) 등 다른 유사 물질과의 감도 비교를 통해 아스파탐에 대한 선택성을 분석하였다.

최근에 본 연구팀은 2D 실리카 역오팔 매트릭스(silica inverse opal)가 형성된 기판에 아스파탐, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), 3-thiopheneacetic acid (3-TAA)를 순환 전압전류법을 통해 전기중합하여 새로운 구조의 아스파탐 감지용 분자각인 전도성 고분자 박막을 제조하였다(그림 3). 순환 전압전류법에서 사이클 횟수를 달리하여 세 가지 구조의 전도성 고분자 센서를 제작한 후, 아스파탐 감지 특성을 수정진동자 미세저울(quartz crystal microbalance)의 공진주파수 변화를 통해 확인하였다. 5번의 사이클을 통해 중합된 센서의 감지 범위와 검출한계는 각각 2 - 2×10^{-5} mmol·L^{-1}와 0.99 μM로 나타났다. 또한 일반적인 리소그래피 기법을 통해 제조된 표면 모폴로지가 비슷한 전도성 고분자 센서의 아스파탐 감지 특성과 비교 시, 약 1.4 배 높은 감도가 나타남을 확인하였다. 이러한 결과로부터 향상된 센서 감도 특성은 분자각인 전도성 고분자의 전기화학적 성장 제어를 통해 반영된 표면 모폴로지 변화에 기인함을 알 수 있었다.

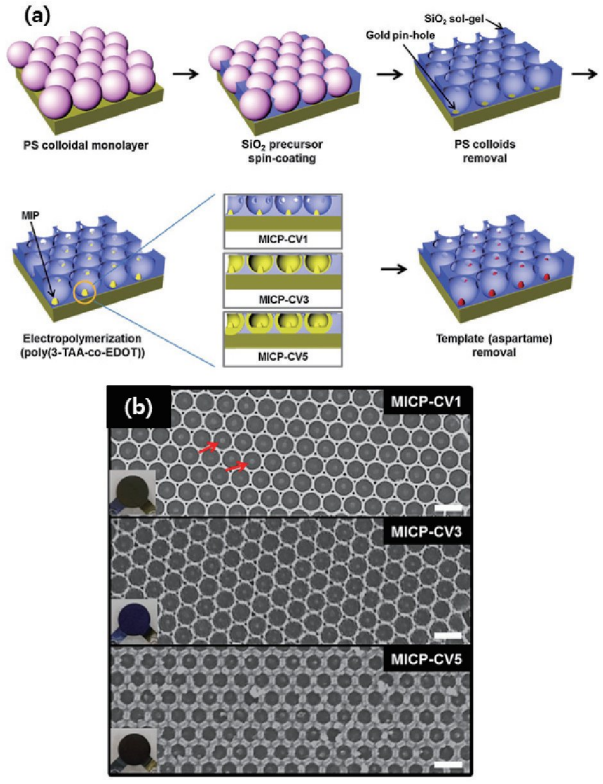

그림 3. (a) TAA-co-EDOT의 전기중합 과정과 (b) SEM이미지.

2.2 단백질 감지용 분자각인 전도성 고분자

2.2.1 아비딘(Avidin)

헝가리의 Robert E. Gyurcsanyi 교수는 아비딘에 대한 높은 감도를 가지는 분자각인 전도성 고분자 센서 개발을 위해 포토리소그래피 기법을 이용하여 선폭 5 μm, 높이 2 μm의 미세 패턴화된 아비딘-각인 PEDOT/PSS 전도성 고분자 센서를 개발하였다.[11] 단백질 감지 특성은 형광 분석, 미세 질량 분석과 표면 플라즈몬 공명 분석법(surface plasmon resonance, SPR)을 이용하여 다양하게 확인하였다. 표면 플라즈몬 공명 분석법을 통한 센서의 공명 각 변화로부터 PEDOT/PSS 센서의 감도는 비각인 센서의 감도에 비해 약 10배 높게 나타났다. 또한, 이 센서는 리소자임(lysozyme), 소혈청 알부민(bovine serum albumin) 등의 다른 단백질에 대해서는 매우 낮은 공명 각 변화를 보였다. 2013년에는 콜로이드 리소그래피 기법을 도입하여 콜로이드 모노레이어 표면에 아비딘을 자가조립한 후 EDOT과 PSS의 전기중합을 통해 아비딘 감지용 분자각인 고분자 센서 개발이 보고되었다.[12] 센서의 표면 모폴로지는 전하 밀도를 제어함으로써 다양하게 구현되었으며, 전하밀도 19 mC·cm^{-2}에서 기공 직경이 590 nm이고 높이가 270 nm인 서브마이크론 크기(submicron scale)의 전도성 고분자 센서 제작이 가능하였다. 아비딘에 대한 재결합 특성은 flow system 하에서 수정진동자 미세저울을 이용하여 측정되었고, 아비딘-각인 전도성 고분자 센서의 각인 인자는 6.5로 나타났다.

2013년 미국의 Joseph Wang 연구팀은 아비딘의 포획과 수송이 가능한 분자각인 전도성 마이크로 미세튜브를 개발하였다(그림 4).[13] 이 미세튜브는 플루오르신 이소사이오시아네이트(fluorescein isothiocyanate) 처리된 아비딘과 EDOT/Pt-Ni 마이크로엔진 이중층으로 구성되어 있으며, 튜브의 내부는 Pt-Ni 금속층으로 형성되어 각각 자기 유도-산소 버블 추진력 기능을 수행한다. 또한, 외부의 형광물질이 도포된 아비딘-각인 전도성 고분자 층은 아비딘의 추출 및 분리가 가

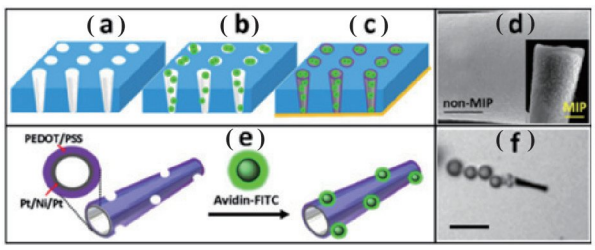

그림 4. 아비딘 감지용 미세튜브 제작과 특성: (a)-(c) 미세튜브 제조과정, (d) SEM 이미지[MIP 마이크로튜브(내삽)와 NIP 마이크로튜브], (e) 미세튜브의 아비딘 포획 그림 및 (f) 미세튜브의 수송 이미지.[13]

능하다. 이러한 마이크로머신은 표적 분자의 포획과 수송이 가능하여 다양한 생물 의학 및 환경 분야로 응용이 가능할 것으로 보인다.

2.2.2 우형 헤모글로빈(Bovine Hemoglobin)

Hong Zhou 교수의 화학/바이오센서 연구팀은 2012년 소 혈액에서 추출한 헤모글로빈이 각인된 폴리피롤 고분자 센서를 개발하였다.[14] 이 센서는 피롤과 헤모글로빈의 혼합 수용액 내에서 순환 전압전류법을 이용한 전기 중합을 통해 쉽게 제작할 수 있다. 그러나, 이 센서는 리소자임과 같은 상대적으로 분자량이 낮은 단백질이 쉽게 흡착되는 한계를 가진다. 이 연구팀에 속해 있는 Xianwen Kan은 2013년에 피롤 기반의 역오팔 구조화된 우형 헤모글로빈 각인된 전도성 고분자 센서를 개발하였다.[15] 알데하이드(-CHO) 기능기가 고정화된 실리카 입자를 오팔구조로 배열하고, 그 표면에 우형 헤모글로빈을 결합시킨 다음, 피롤을 전기중합하고 불산(HF) 용액 내에서 실리카를 제거함으로써 전도성 고분자 센서는 제조된다. 농도에 따른 측정 센서의 전류 응답 기울기는 0.136으로 이 그룹에서 2012년도에 개발한 센서보다 전류 응답이 약간 상승하였고, 우형 헤모글로빈에 대한 선택성 또한 개선되었다.

2013년 중국의 Zian Lin 연구팀은 금 마이크로덴드라이트(microdendrites) 구조의 우형 헤모글로빈 각인 전도성 고분자 센서를 개발하였다.[16] 이 센서는 유리 탄소 전극 상에 계층적 덴드라이트 금 미세구조를 형성시킨 다음, 아크릴아미드(acrylamide), 메틸렌 비스 아크릴아미드(N,N-methylene-bisacrylamide)와 우형 헤모글로빈 혼합 용액 내에서 전기중합을 통해 제작되었다. 이 센서의 헤모글로빈 감지 범위는 $0.1 - 1.0 \times 10^{-3}$ $\mu g \cdot mL^{-1}$이고, 검출 한계는 0.05 $\mu g \cdot mL^{-1}$로 나타났다. 게다가, 선택성 테스트에서 우형 헤모글로빈, 리소자임, 소혈청 알부민 및 오부알부민(ovalbumin)에 대한 각인 인자는 각각 7.63, 1.09, 1.38과 1.52로 확인되었다. 이 센서는 이전에 보고된 우형 헤모글로빈 센서들에 비해 추출 시간이 짧으며 고감도이면서 재사용이 가능한 이점이 있다.[14,17]

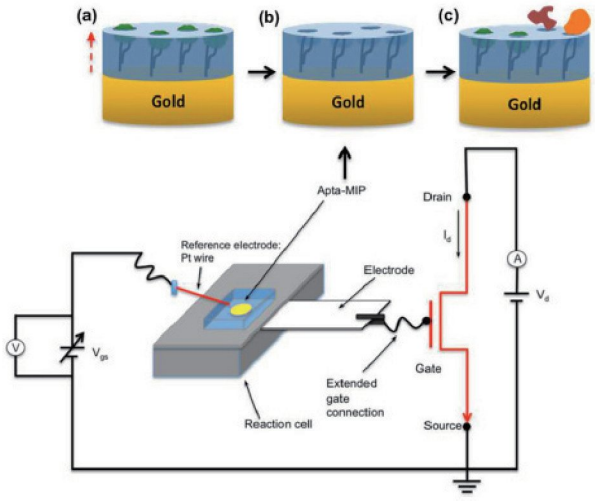

그림 5. (a) 압타머와 전립선 특이항원 복합체가 고정된 기판상에 도파민의 전기중합, (b) 전립선 특이항원의 추출 및 (c) 재결합과 전계 방사 트랜지스터 센싱 시스템의 모식도.[19]

2.2.3 전립선 특이 항원(Prostate Specific Antigen)

2016년 영국의 Jenna L. Bowen 연구팀은 전립선 특이 항원의 감지가 가능한 압타머(aptamer)-분자각인 고분자 하이브리드 전기화학 센서를 개발하였다.[18] 이 센서는 싸이올(thiol) 처리된 DNA 압타머와 전립선 특이 항원 복합체를 금 전극 표면에 고정화한 후, 도파민(dopamine)을 특정 조건하에서 전기중합함으로써 제작되었다. DNA 압타머는 전립선 특이 항원에 대한 친화성을 가지는 기능기로 작용한다. 전기화학 센서 표면 내 전립선 특이 항원의 재결합 특성은 전기화학 임피던스 분광법으로 평가되었다. 전립선 특이 항원 각인-압타머 센서의 감지 범위, 검출 한계 및 각인 요소는 각각 100 $pg \cdot mL^{-1}$ - 100 $ng \cdot mL^{-1}$, 1 $pg \cdot mL^{-1}$과 3으로 나타났다. 또한, 칼리크레인(kallikrein)과의 교차 반응성과 인간 혈청 알부민에 대한 반응성은 매우 낮게 나타났다. 같은 해, 이 연구팀은 개발된 센서를 금속 산화막 반도체 전계 효과 트랜지스터 시스템에 적용하여 센서 특성 분석을 실시하였다(그림 5).[19] 전립선 특이 항원에 대한 감지 범위와 검출한계는 각각 0.1 $pg \cdot mL^{-1}$ - 1 $ng \cdot mL^{-1}$와 0.1 $pg \cdot mL^{-1}$로 이전의 전기화학센서보다 향상되었다. 이러한 결과를 토대로 전계 효과 트랜지스터 시스템은 디바이스의 생체 기능화와 생체 분자의 민감한 검출이 가능하기에 분자각인 전도성 고분자 센서 시스템의 분석법으로 크게 활용될 것으로 예상된다.

2.2.4 시토크롬 C(Cytochrome C)

독일의 Nenad Gajovic-Eichelmann 연구팀은 2012년에 시토크롬 C 감지용 전도성 고분자 센서를 개발하였다.[20] 이 센서는 시토크롬 C를 금 기판에 고정화한 후, 시토크롬 C와 수소결합, 반데르발스 힘(van der Waals force), 소수성 상

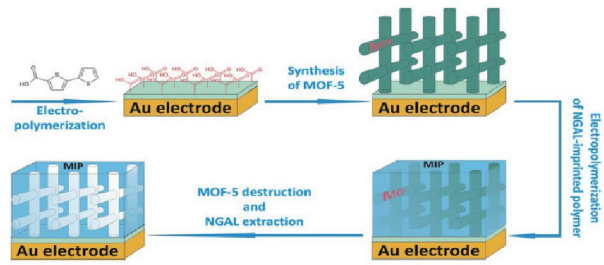

그림 6. 리포칼린 감지용 전도성 고분자 센서 제조 과정.[22]

호작용(hydrophobic interaction)을 형성하는 스코프레틴(scopoletin)을 전기중합하여 제작하였다. 형광 강도 분석에서 시토크롬 C가 각인된 센서의 해리상수(K_d)는 8.54로 비각인 센서에 비해 약 3.4배 높게 나타났다. 시토크롬 C에 대한 선택성은 표면 플라즈몬 공명법을 이용하여 분석하였다. 이 센서는 소혈청 알부민, 미오글로빈(myoglobin)에는 낮은 SPR 반응을 보였으나 시토크롬 C와 리소자임의 SPR 반응이 유사하게 나타났다. 이후 2013년에는 진보된 시토크롬 C 감지용 센서로서 11-mercaptoundecanoic acid를 금 기판 위에 자가조립하고, 시토크롬 C를 결합시킨 다음, 스코프레틴을 전기중합한 시스템을 개발하였다.[21] 시토크롬 C의 재결합 특성은 순환 전압전류법을 이용하여 측정하였다. 이 센서의 감지 범위와 검출 한계는 각각 1-4 $\mu mol \cdot L^{-1}$, 8 $pmol \cdot cm^{-2}$이고, 각인 인자는 2로 나타났다. 시토크롬 C에 대한 선택성 실험은 다른 단백질을 혼합하여 측정하였다. 시토크롬 C가 소혈청 알부민 혹은 미오글로빈과 혼합된 용액 내에서 시토크롬 C에 대한 선택적 결합이 잘 일어나지만, 리소자임이 혼합된 용액에서는 시토크롬 C의 표면 결합을 약 45% 억제하는 결과를 보였으며, 이러한 리소자임에 대한 비특이적 결합은 극복해야 할 문제로 남아 있다.

2.2.5 기타 단백질

폴란드의 Krzysztof Noworyta 연구팀은 리포칼린(lipocalin) 감지를 위해 금속유기 구조체를 이용하여 구조화된 분자각인 전도성 고분자 센서를 개발하였다(그림 6).[22] 리포칼린 감지 센서는 2,2′-bithiophene-5-carboxylic acid의 전기중합을 통해 합성된 균일하고 고도로 배향된 다공성 결정질 금속-유기 구조체 상에 *p*-bis(2,2′-bithien-5-yl)methyl-ocatechol, 2,2′-bithiophene과 리포칼린을 전기중합함으로써 제조된다. 센서의 리포칼린 감지 특성은 확장 게이트 전계 효과 트랜지스터를 이용하여 분석하였고, 민감도는 5.10 $nA \cdot \mu M^{-1}$로 확인되었다. 또한, 센서의 감지 범위와 검출 한계는 각각 0.1-0.9 μM과 120 nM로 기존에 보고된 리포칼린 감지 센서와 유사하게 나타났다.[23]

이 외에도 소혈청 알부민, 카디악 트로포닌(cardiac troponin) 등의 다양한 단백질 감지를 위한 분자각인 전도성 고분자 센서들이 개발되었다.[24-30] 예로서, 폴란드의 Wlodzimierz Kutner 연구팀은 인간 혈청 알부민 감지를 두 가지 분석법으로 확인하였다.[26] 이 경우 인간혈청 알부민에 대한 감지 범위와 검출 한계는 분석법에 따라 다르게 나타났다. 미분펄스 전압전류법을 이용하여 분석 시 감지 범위와 검출 한계는 각각 8×10^{-4}-0.02 $g \cdot L^{-1}$와 1.66×10^{-5} $g \cdot L^{-1}$로 확인되었고, 전기화학 임피던스 분광법을 이용 시 감지 범위와 검출 한계는 각각 4×10^{-3}-0.08 $g \cdot L^{-1}$과 8×10^{-4} $g \cdot L^{-1}$로 나타났다.

3. 결론

본 글에서는 화학/바이오 물질 검출을 위한 분자각인 전도성 고분자 센서에 관한 최근의 연구 동향을 살펴보았다. 특정 물질에 대한 센서의 감도 개선을 위해, 나노 소재를 도입한 나노 복합체 센서와 다양한 리소그래피 기법을 통한 나노/마이크로 구조화된 분자각인 전도성 고분자 센서들의 제작에 사용되는 재료들과 합성방법에 대하여 소개하였다. 또한, 센서의 특성 평가에 사용되는 다양한 전기화학적 분석법에 대해 설명하였다. 나노 소재의 도입과 더불어 표면 제어 기법, 전기화학적 분석법에 대한 통합적인 연구가 지속된다면 고감도, 고효율의 분자각인 전도성 고분자 센서 개발이 가능할 것이다.

참고문헌

1. J. Wackerlig and R. Schirhagl, *Anal. Chem.*, **88**, 250 (2016).
2. P. S. Sharma, Z. Iskierko, A. Pietrzyk-Le, F. D'Souza, and W. Kutner, *Electrochem. Comm.,* **50**, 81 (2015).
3. Y. Lattach, P. Archirel, and S. Remita, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1467 (2012).
4. X. Li, Y. He, F. Zhao, W. Zhang, and Z. Ye, *RSC Adv.*, **5**, 56534 (2015).
5. M. L. Yola and N. Atar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 7631 (2017).
6. Y. Liu, L. Zhu, Y. Hu, X. Peng, and J. Du, *Food Chem.,* **221**, 1128 (2017).
7. B. Rezaei, M. K. Boroujeni, and A. A. Ensafi, *Biosens. Bioelectron.*, **60**, 77 (2014).
8. W. D. J. R. Santos, M. Santhiago, I. V. P. Yoshida, and L. T. Kubota, *Sens. Actuators B: Chem.*, **166**, 739 (2012).
9. V. K. Gupta, A. K. Jain, and S. K. Shoora, *Electrochim. Acta*, **93**, 248 (2013).
10. B. D. B. Tiu, R. B. Pernites, S. B. Tiu, and R. C. Advincula, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **495**, 149 (2016).
11. G. Lautner, J. Kaev, J. Reut, A. Öpik, J. Rappich, V. Syritski, and R. E. Gyurcsányi, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 591 (2011).
12. J. Bognár, J. Szűcs, Z. Dorkó, V. Horváth, and R. E. Gyurcsányi, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4703 (2013).
13. J. Orozco, A. Cortés, G. Cheng, S. Sattayasamitsathit, W. Gao, X. Feng, and J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5336 (2013).
14. X. Kan, Z. Xing, A. Zhu, Z. Zhao, G. Xu, C. Li, and H. Zhou, *Sens. Actuators B: Chem.*, **168**, 395 (2012).
15. L. Li, L. Yang, Z. Xing, X. Lu, and X. Kan, *Analyst,* **138**, 6962 (2013).
16. Y. Li, Y. Li, M. Hong, Q. Bin, Z. Lin, Z. Lin, and G. Chen, *Biosens. Bioelectron.*, **42**, 612 (2013).
17. Z. Lin, F. Yang, X. He, and Y. Zhang, *J. Separation Sci.*, **32**, 3980 (2009).
18. P. Jolly, V. Tamboli, R. L. Harniman, P. Estrela, C. J. Allender,

and J. L. Bowen, *Biosens. Bioelectron.*, **75**, 188 (2016).
19. V. K. Tamboli, N. Bhalla, P. Jolly, C. R. Bowen, J. T. Taylor, J. L. Bowen, and P. Estrela, *Anal. Chem.*, **88**, 11486 (2016).
20. D. Dechtrirat, K. J. Jetzschmann, W. F. Stöcklein, F. W. Scheller, and N. Gajovic-Eichelmann, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 5231 (2012).
21. M. Bosserdt, N. Gajovic-Eichelman, and F. W. Scheller, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 6437 (2013).
22. Z. Iskierko, P. S. Sharma, D. Prochowicz, K. Fronc, F. D'Souza, D. Toczydłowska, and K. Noworyta, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19860 (2016).
23. A. Abbas, L. Tian, J. J. Morrissey, E. D. Kharasch, and Singamaneni, S. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1789 (2013).
24. J. Xia, X. Cao, Z. Wang, M. Yang, F. Zhang, B. Lu, and Y. Xia, *Sens. Actuators B: Chem.*, **225**, 305 (2016).
25. H. J. Chen, Z. H. Zhang, L. J. Luo, and S. Z. Yao, *Sens. Actuators B: Chem.*, **163**, 76 (2012).
26. M. Cieplak, K. Szwabinska, M. Sosnowska, B. K. Chandra, P. Borowicz, K. Noworyta, and W. Kutner, *Biosen. Bioelectron.*, **74**, 960 (2015).
27. N. Karimian, M. Vagin, M. H. A. Zavar, M. Chamsaz, A. P. Turner, and A. Tiwari, *Biosens. Bioelectron.*, **50**, 492 (2013).
28. B. V. Silva, B. A. Rodríguez, G. F. Sales, T. S. Maria Del Pilar, and R. F. Dutra, *Biosens. Bioelectron.*, **77**, 978 (2016).
29. F. T. Moreira, S. Sharma, R. A. Dutra, J. P. Noronha, A. E. Cass, and M. G. F. Sales, *Sens. Actuators B: Chem.*, **196**, 123 (2014).
30. K. J. Jetzschmann, G. Jágerszki, D. Dechtrirat, A. Yarman, N. Gajovic-Eichelmann, H. D. Gilsing, and F. W. Scheller, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 5178 (2015).