



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C23C 22/78 (2006.01) C23C 22/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월06일 10-0736252 2007년06월29일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0128435 2005년12월23일 2005년12월23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0073500 2006년06월28일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 1020040110900 2004년12월23일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 재단법인서울대학교산학협력재단
 서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2

(72) 발명자 김희찬
 서울 강동구 명일동 44 신동아아파트 1-1302

 정택동
 경기 과천시 별양동 52 주공아파트 625-406

 박세진
 서울특별시 용산구 도원동 23번지 삼성래미안아파트 114동 1504호

 부한길
 서울 중구 신당3동 884 남산타운아파트 3동 303호

 이선영
 서울 성북구 동선동3가 249-1

(74) 대리인 김진학
 임세혁
 한인열

(56) 선행기술조사문헌
US6203925 B1

심사관 : 이성준

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 비액정상에서의 메조포러스 금속전극의 제조방법 및 이의응용

(57) 요약

비액정상에서 메조포러스 금속전극을 제조하는 방법에 대해서 테스트하였다. 구체적으로, 용매, 구조지시제(surface-directing agent) 및 금속원(metal source)의 혼합물에서 화학적 또는 전기적 환원에 의해 기관상에 메조포러스 금속 전

극을 형성하는 단계를 포함하는 메조포러스 금속전극의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 비액정상으로 유지한 채 메조포러스 금속전극을 제조하였다. 또한 상기 비액정상에서 제조된 메조포러스 금속전극의 유용성을 테스트하였다. 비액정상에서 제조된 메조포러스 금속전극은 매우 큰 표면적을 보유하며, 백금의 거칠기 인자는 제조시 흘러준 전하량에 따라 조절되었다. 상기 방법은 액정상보다 훨씬 유동적인 비액정상에서 메조포러스 금속전극을 제공하였다. 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 메조포러스 금속전극은 표면에 랜덤하게 배열된 메조포어를 갖고, 매우 큰 거칠기 인자를 보유한다. 이것은 기존의 알려진 액정상에서의 다공성 백금막 형성의 좋은 대안이다. 또한, 액정상보다 훨씬 유동적인 상태에서 이루어지므로 자동화 공정에 적용하기 용이하며, 재료의 회수 및 재활용이 용이하다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 메조포러스 금속전극은 글루코스 농도 또는 수소이온 농도의 측정, 연료전지의 산화극 또는 환원극으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

용매, 구조지시제 및 금속원의 혼합물에서 화학적 또는 전기적 환원에 의해 메조포러스 금속 전극을 얻는 단계를 포함하는 금속전극의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 비액정상으로 유지한 채 금속-유기물질 복합물을 기판상에 증착시키는 것을 특징으로 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 방법이

- (a) 용매, 계면활성제 및 금속원의 혼합물을 비액정상으로 유지하는 단계와,
- (b) 상기 혼합물에 기판을 삽입하고 환원에 의해 기판 상에 금속-유기물질 복합물을 증착시키는 단계와,
- (c) 상기 금속-유기물질 복합물이 형성된 기판 상으로부터 잔류물을 제거하는 단계와,
- (d) 상기 금속-유기물질 복합물로부터 유기물질을 추출하는 단계를 포함하는 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 등방성 비액정상인, 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 혼합물이 등방성 마이셀 또는 등방성 역마이셀 상태인, 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 혼합물이 등방성 역마이셀의 상태인, 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 금속이 백금, 루테튬, 금, 니켈, 팔라듐, 은, 코발트, 철, 납, 주석 및 이리듐으로 구성되는 군에서 선택되는 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 금속-유기물질 복합물의 기관상으로의 증착이 전기증착에 의해 수행되는 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 비액정상 혼합물의 용매가 물이고, 상기 구조지시제가 계면활성제인 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 비액정상 혼합물의 구조지시제가 비이온성 계면활성제인 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 비액정상 혼합물의 구조지시제가 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올, 옥타에틸렌글리콜 모노도데실 에테르 및 옥타에틸렌글리콜 모노헥사데실 에테르(C₁₆EO₈)로 구성되는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 메조포러스 금속전극의 제조방법.

청구항 11.

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된, 랜덤하게 배열된 메조포러스 포어를 갖는 박막이 기관 상에 증착되어 얻어진 메조포러스 금속전극.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메조포러스 금속전극의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 비액정상의 금속원과 구조지시제 용액에서 메조포러스 금속전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 메조포러스 금속전극과, 이의 용도에 관한 것이다.

나노 스케일의 거칠기를 갖는 금속(예: 메조포러스 백금, 메조포러스 금, 메조포러스 탄소)은 에너지 저장 소재, 촉매, 센서 등의 영역에서 중요한 의미를 지닌다. 하지만, 이러한 중요성에도 불구하고, 메조포러스 금속을 제조하는 방법은 제안된 바가 많지 않다. 그 예로는 액정 템플릿에서의 전기적 또는 화학적 석출이나, 합금의 디알로잉을 이용한 방법 정도이다. 미국특허 제6,203,925호는 실질적으로 규칙적이고 균일한 포어 크기를 갖는 메조포러스 금속을 제조하는 일 예를 개시하고 있다. 상기 미국특허 제6,203,925호에 개시된 방법에 따르면, 금속원과, 용매와, 균질한 액정상을 형성할 수 있는 양의 구조지시제를 포함하는 혼합물을 환원시켜 금속-유기물질의 복합물을 형성하고, 상기 유기물질을 복합물로부터 제거하는

단계를 포함한다. 메조포러스 금속전극을 제조하는 방법의 또 다른 예로는 미국특허 제6,503,382호를 들 수 있다. 상기 특허에 따르면, 금속원과, 용매와, 균질한 용매변성 액정상(lyotropic liquid crystalline)을 형성할 수 있는 양의 구조지시제를 포함하는 혼합물로부터 금속-유기물질의 복합물을 기관상에 전기증착시키고, 상기 유기물질을 복합물로부터 제거하는 단계로 구성된다. 상기 방법은 규칙적이고 균일한 포어 크기를 갖는 메조포러스 금속전극을 제공한다는 장점을 갖고 있다. 그러나, 상기 방법은 액정상(라멜라 상태(La), 핵사고날 상태(H₁), 큐빅 상태(V₁), 바람직하게는 H₁ 또는 V₁ 상태)에서 수행한다는 단점을 갖는다. 액정상의 혼합물은 점도가 매우 높아, 금속-유기물질의 복합물이 증착된 기관을 액정상 혼합물로부터 빼어낼 때, 끈적끈적한 잔류물이 상기 기관상에 잔존한다. 따라서, 메조포러스 포어를 형성하기 위한 유기물질의 제거공정을 수행하기 전에, 상기 잔류물의 제거공정이 선행되어야 한다. 이것은 통상 수작업에 의해 수행되는 매우 귀찮은 작업이고, 작업공정의 자동화를 방해하는 요소이다. 아울러, 과량의 금속원이 사용된다. 상기 미국특허 제6,203,925호 및 제6,503,382호에 따르면, 상기 구조지시제가, 용매와 구조지시제의 혼합량에 대해, 통상 29 wt%의 농도로 첨가된다(참고 문헌, langmuir, 1998, 14, 7340-7342, Attard et al.). 그러나, 과량의 금속산의 첨가는 비효율적이며 비경제적이고, 기관상의 잔류물의 잔존현상을 한층 강화시킨다. 더 나아가, 혼합물을 액정상으로 유지하기 위해서는, 낮은 온도가 유지되어야 한다. 아타드 등(langmuir, 1998, 14, 7340-7342)에 의한 혼합물의 상연구에 따르면, 구조지시제의 대표적 예인 옥타에틸렌글리콜 모노도데실 에테르(C12EO8, EO는 에틸렌옥사이드를 나타냄)의 경우 약 85°C 이상의 온도에서는 액정상 상태로 존재하는 혼합물을 얻을 수 없다. 아울러, 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올(트리톤 엑스-100TM)의 경우, 20 내지 30°C 이하의 온도로 유지되어야만 액정상의 혼합물을 얻을 수 있다(Langmuir 2000, 16, 4922-4928, Galatanu et al.). 금속원의 첨가는 액정상의 형성을 더욱 방해한다. 결론적으로, 상기한 두 특허에 제시된 방법은 온도에 따른 제약을 받는다. 낮은 온도는 증착 속도를 지연시키며, 메조포러스 금속전극을 제조하는데 많은 시간을 요구한다. 또한, 몇몇 계면활성제의 경우 상기 방법을 적용하기 곤란하다.

스티키 등{K. S. Choi, E. W. McFarland, G. D. Stucky, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2018}은 임계마이셀 농도(critical micelle concentration, 간단히 "cmc") 이하의 낮은 계면활성제 농도의 용액에서 전위 조절 계면활성제 어셈블리 방식(*potential-controlled-surfactant-assembly method*)을 선보였다. 그들의 보고에 의하면, 원통/반원통형 마이셀 어셈블리가 임계 마이셀 농도 이하에서 전극/용액 계면에서 전기장에 의해 형성되며, 동공 크기 4 nm, 벽 두께 4 nm 인 나노포러스 백금을 형성하는 템플릿으로 작동한다. 이 경우, 100 nm 두께의 백금막이 30 초 이내에 형성되며, 액정상 템플릿 방식에서 접하는 문제점이 완화되는 것으로 보인다. 하지만, 이 방식에 의하면 계면에서의 전기장이 도금된 백금의 형태에 큰 영향을 주게 된다. 나노포러스 백금은 원통/반원통형의 어셈블리가 형성되는 Ag/AgCl(4 M KCl)을 기준으로 -0.2 V 부근에서만 형성되는 것이다. 다른 전위에서는 나노포러스 구조의 형성을 방해하는 이중층 어셈블리(bilayer assembly) 형태로 계면활성제가 존재한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 비액정상 용액에서 메조포러스 금속전극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 구체적으로, 용매, 구조지시제(surface-directing agent) 및 금속원(metal source)의 혼합물에서 화학적 또는 전기적 환원에 의해 메조포러스 금속 전극을 얻는 단계를 포함하는 금속전극의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 비액정상으로 유지한 채 금속-유기물질 복합물을 기관상에 증착시키는 것을 특징으로 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 용매, 계면활성제 및 금속원의 혼합물을 비액정상으로 유지하는 단계, 상기 혼합물에 기관을 삽입하고 환원에 의해 기관 상에 금속-유기물질 복합물을 증착시키는 단계, 금속-유기물질 복합물이 형성된 상기 기관 상의 잔류물을 제거하는 단계, 상기 금속-유기물질 복합물로부터 유기물질을 추출하는 단계를 포함하는 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 상기 잔류물을 에어 블로잉에 의해 제거하는 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 더더욱 바람직한 구현예에 따르면, 상기 비액정상은 등방성 비액성상이다. 구체적으로, 상기 혼합물은 용매에 의해 구조지시제가 둘러싸여져 있는 마이셀상, 또는 용매 방울이 계면활성제로 둘러싸여있는 역마이셀상이다. 가장 바람직하게는, 상기 혼합물이 역마이셀 상태로 존재하는 것이다.

본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따르면, 상기 금속이 백금, 루테튬, 금, 니켈, 팔라듐, 은, 코발트, 철, 납, 주석 및 이리듐으로 구성되는 군에서 선택되는 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따르면, 상기 금속-유기물질 복합물의 기관상으로의 증착이 전기증착에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따르면, 비액정상 혼합물이 물과 계면활성제와 금속 전구체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다. 이 때, 계면 활성제는 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하다.

본 발명의 목적은 또한 상기 방법에 의해 제조된 메조포러스 금속전극을 제공하는 것이다. 상기 금속전극은 글루코즈 센서, pH 센서, 기준전극으로 사용될 수 있다. 또한, 이것은 연료전지의 환원극과 산화극으로 응용가능하다.

발명의 구성

본 발명에 따르면, 종래의 비액정상 혼합물이 아니라 비액정상 혼합물에서 메조포러스 금속전극을 제조하는 방법이 제공된다. 구체적으로, 용매, 구조지시제(surface-directing agent) 및 금속원(metal source)의 혼합물에서 화학적 또는 전기적 환원에 의해 메조포러스 금속 전극을 얻는 단계를 포함하는 금속전극의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 비액정상으로 유지한 채 금속-유기물질 복합물을 기관상에 증착시키는 것을 특징으로 메조포러스 금속전극의 제조방법이 제공된다.

상기 구조지시제를 액정상으로 유지하기 위해서는, 혼합물의 온도를 낮은 수준으로 유지하여야 한다. 또한 비액정상 혼합물은 높은 점도를 갖는다. 비록 상기 비액정상 혼합물로부터 제조된 메조포러스 금속전극이 규칙적이고 균일한 포어를 갖는 이점이 있지만, 높은 점도와 낮은 온도는 기관 표면 상의 잔류물의 수작업에 의한 제거, 낮은 증착에 의한 생산성의 저하 등과 같은 부작용을 야기한다. 비액정상 혼합물을 사용할 경우, 이러한 부작용은 회피할 수 없는 것이다.

놀랍게도, 우리는 비액정상 혼합물에서도 메조포러스 금속전극을 제조할 수 있으며, 상기 방법에 의해 제조된 메조포러스 금속전극이 비액정상 혼합물에서 제조된 것과 실질적으로 동일한 효과를 제공함을 확인하였다. 아울러, 비액정상 혼합물에서의 메조포러스 금속전극의 제조는 비액정상 혼합물에서 발생하는 상기한 문제점들을 해결한다. 금속원을 낮은 농도로 첨가하더라도, 충분히 빠른 증착 속도를 유지할 수 있으며, 또한 용액의 온도를 충분히 높일 수 있다. 본 발명의 구체적 실시예에 따르면, 1 wt% 내지 5 wt% 농도로 백금산을 첨가하여도 충분히 만족스러운 메조포러스 백금전극을 제조할 수 있었다. 점도가 충분히 낮은 비액정상 혼합물의 사용은 기관 표면에 잔존하는 잔류물의 수작업에 의한 제거 대신에 에어 블로잉과 같은 단순한 공정에 의한 제거를 채용할 수 있게 한다. 그리고, 높은 온도는 증착속도를 향상시키며, 이것은 메조포러스 금속전극의 생산성을 향상시킨다.

본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 제조방법은 용매, 구조지시제 및 금속원의 혼합물을 비액정상으로 유지하는 단계, 상기 혼합물에 기관을 삽입하고 환원에 의해 기관 상에 금속-유기물질 복합물을 증착시키는 단계, 금속-유기물질 복합물이 형성된 상기 기관 상의 잔류물을 제거하는 단계, 상기 금속-유기물질 복합물로부터 유기물질을 추출하는 단계를 포함한다. 이 때, 기관 상의 잔류물의 제거는 에어 블로잉과 같은 단순한 공정에 의해 수행될 수 있다. 이것은 수작업에 의한 잔류물 제거를 생략시킨다. 따라서, 메조포러스 금속전극이 자동화 공정에 의해 대량으로 생산될 수 있다.

비액정상으로의 유지는, 구조지시제의 첨가량과, 온도와, 사용되는 용매에 의존한다. 구조지시제로 사용될 수 있는 물질의 예로는 특별히 제한되지 아니한다. 당해 분야에서 종래 사용되어온 다양한 구조지시제가 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 제조방법에 채용될 수 있다. 바람직한 구조지시제는 계면활성제이다. 그 중에서, 비이온성 계면활성제가 더욱 바람직하다. 비이온성 계면활성제는, 이온성 계면 활성제보다, 전기장에 의한 영향을 적게 받는다. 따라서, 인가되는 전압에 의한 제한을 받지 않고, 재현성이 향상된다. 상기 계면활성제의 바람직한 예로는 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올(트리톤 엑스-100™), 옥타에틸렌글리콜 모노도데실 에테르(C₁₂EO₈, EO는 에틸렌옥사이드를 나타냄), 옥타에틸렌글리콜 모노헥사데실 에테르(C₁₆EO₈)을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올이다. 이외에도, 모노글리세라이드, 포스포리피드, 글리코리피드 및 양쪽성 블록 공중합체 등과 같은 물질이 구조지시제로서 사용될 수 있다. 종래기술에서 언급한 미국특허 제6,203,925호 및 제6,503,382호에, 다양한 구조지시제가 제시되어 있다. 이들이 널리 사용될 수 있다. 상기 두 문헌 및 이들의 인용문헌에 기재된 내용은 본 명세서에 참조된다.

본 발명에 따른 비액정상 혼합물에 포함되는 용매는 물이 바람직하다. 상기 용매는 금속원(또는 금속 전구체)을 용해시킨다. 전기 전도도를 추가로 증가시키기 위해, 상기 용매에는 전해질이 추가로 첨가될 수 있다. 필요할 경우, 둘 이상의 혼합용매가 채용될 수 있다. 때때로 상기 환원 공정이 비수계 용매에서 수행될 수도 있다.

기관 상에, 메조포어(mesopore)를 갖는, 백금, 루테튬, 금, 니켈, 팔라듐, 은, 코발트, 철, 납, 주석 및 이리듐 등의 다양한 금속 박막이 형성될 수 있다. 바람직하게는 백금, 루테튬, 금 및 니켈이다. 백금의 바람직한 금속원으로는 헥사클로로백금산이다. 금속원과 관련해서, 진술한 미국특허 제6,203,925호 및 제6,503,382호에 상세히 기재되어 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 혼합물의 전체 중량에 대하여, 1 wt% - 5 wt%의 백금산의 첨가로도 바람직한 결과를 얻을 수 있었다.

본 발명에 따른 혼합물은 비액정상으로 존재한다. 비등방성 메타페이즈(anisotropic metaphase)인 액정상이 아니라, 등방성 비액정상으로 존재한다. 구체적으로, 등방성 마이셀(micelle) 또는 등방성 역마이셀의 상태로 존재한다. 이 때, 마이셀상(micelle phase)에서는, 용매에 의해 구조지시제가 둘러싸여져 있는 형태를 갖는다. 역마이셀상(reverse micelle phase)에서는 용매 방울이 계면활성제로 둘러싸여져 있는 형태를 갖는다. 가장 바람직하게는, 용매 방울이 계면활성제로 둘러싸여있는 역마이셀상에서, 기관상으로서의 메조포러스 박막의 형성이 수행되는 것이다.

사용되는 용매, 구조지시제의 첨가량, 백금산의 첨가량을 고려하여 온도는 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 물과 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올(트리톤 엑스-100TM)의 45:50(wt/wt) 혼합물을 40℃로 유지한 채, 백금산을 5중량%의 양으로 첨가하였을 경우, 역마이셀상이 얻어졌다. 옥틸페녹시-폴리에톡시 에탄올(트리톤 엑스-100TM)의 첨가량을 감소시키되, 임계 마이셀 농도 이상으로 유지하면, 마이셀상이 얻어진다.

기관상에 금속-유기물질 복합물의 형성은 기관이 삽입된 혼합물을 환원시킴에 의해 성취된다. 이 때, 상기 환원은 화학적 또는 전기적으로 수행될 수 있다. 화학적 환원에 대한 상세한 사항은 미국특허 제6,203,925호를 참조하기 바란다. 바람직하게는, 전기적 환원이다. 전기적 환원은 기관을 상기 혼합물에 삽입하고 전기적 전위를 인가함으로써 수행된다. 이것은 공정이 단순하고, 얻어진 전극의 특성이 보다 향상된다는 이점을 제공한다. 보다 상세한 사항은 미국특허 제6,503,382호를 참조하기 바란다.

금속-유기물질 복합물이 표면에 형성된 기관은 혼합용액으로부터 분리되고, 기관 상의 잔류물이 제거된다. 상기 잔류물은 낮은 점도에 의해 쉽게 제거될 수 있다. 수작업에 의해 수행되는 것이 아니라, 에어 블로잉과 같은 단순한 공정이 채용된다. 그 후, 상기 기관은 추출공정에 적용된다. 추출공정에 의해 상기 금속-유기물질 복합물로부터 유기물질이 제거되며, 메조포러스 금속전극이 얻어진다.

본 발명자들은 다양한 조건하에서 메조포러스 금속전극의 제조방법을 테스트해본 결과, 비액정상 혼합물에서 제조된 메조포러스 금속전극이 비액정상 혼합물에서 제조된 것과 실질적으로 동일한 결과를 제공함을 확인하였다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명한다. 다만, 이들 실시예는 본 발명의 이해를 위해 제시되는 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예

- 시약

트리톤 엑스-100TM(Sigma), 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(헥사클로로백금산) 하이드레이트(Aldrich), D-(+)-글루코즈(Sigma) 및 황산은 정제를 거치지 않고 사용하였다.

금 및 백금 디스크 전극을 사용하였다. 다른 백금 디스크 전극은 알루미늄(0.3 μm)를 사용하여 폴리싱한 후 평판 백금 전극으로서 사용하였다.

- 장비

전기화학적 실험은 전기화학 분석기(Model CH660, CH Instruments Inc., Austin, TX 78733)를 사용하여 수행하였다. 하나의 구체예로서, 메조포러스 백금 필름을 증착하기 위한 기관전극은 금 또는 백금 디스크 전극이었다. Ag/AgCl 전극을 기준전극으로서 사용하였으며, 백금 와이어를 상대전극으로 사용하였다.

비액정상 혼합물의 제조

트리톤 엑스-100TM, 지지 전해질이 첨가된 증류수, 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트(헥사클로로백금산) 하이드레이트를 50:50-x:x의 무게비로 혼합하고, 이때 전형적인 x 값은 1에서 10 사이이다. 혼합물의 온도를 40°C로 상승시켰다. 편광 현미경을 이용하여 혼합물의 상태를 분석한 결과, 이들은 역마이셀(L₂) 상태로 존재하였다. 상기 혼합물에, 기관전극, 상대전극 및 기준전극이 삽입된다.

백금-유기물질 복합층의 기관상으로의 전기증착 및 추출에 의한 메조포러스 백금전극의 제조

일정한 전위(Ag/AgCl 대비 -0.10에서 -0.25 V 사이)에서 폴리싱된 백금 디스크 전극 상에 전기증착을 수행하였다. 백금-유기물질 복합층의 두께는 증착시간, 온도 및 흘려준 전위에 비례하였다. 백금-유기물질 복합층이 표면에 형성된 기관전극을 혼합물로부터 분리하고 에어블로잉을 통해 기관표면에 존재하는 잔류물을 제거하였다. 얻어진 백금 전극을 증류수에 1시간 동안 두어 유기물질(트리톤 엑스-100TM)을 추출하였으며, 상기 추출공정은 3-4회 반복되었다. 그 후, 순환 전압전류가 일정하게 형성될 때까지 1.0 M 황산에서 Ag/AgCl 대비 +1.2와 -0.22 V 사이에서 전위를 순환시켜, 상기 전극을 세척하였다. 얻어진 메조포러스 금속전극을 L₂-ePt라 명명하기로 한다.

비액정상에서 제조된 메조포러스 금속전극의 형태 분석

얻어진 L₂-ePt의 표면적은 1.0 M 황산 용액에서 순환 전압전위도(스캔 속도, 0.2 V sec⁻¹)의 수소 흡착/탈착 피크의 면적을 측정하여 결정하였다. 210 μC cm⁻²의 변환 인자를 사용하여 면적을 계산하였다. 상기 방식으로 제작된 L₂-ePt는, 아타드 등에 의해 제작된 H₁-ePt와 같이, 크게 증가된 표면적을 나타내었다. 구체적으로, 1M H₂SO₄에서 측정한 순환 전압전류도(cyclic voltammogram)를 보면 매우 큰 수소 흡/탈착 피크를 나타내었다. 도 1은 전기증착 과정에서 다양한 전위, 온도, 백금산 농도 조건에서 메조포러스 백금 전극의 거칠기 인자를 테스트한 결과를 보여주는 그래프이다. 도 2는 전기증착 과정에서 흘려준 전하량에 따른 백금 전극의 거칠기 인자의 변화를 보여주는 그래프이다. 백금막의 거칠기 인자는 흘려준 전하량이 증가함에 따라 더불어 증가하며, 흘려준 전하량으로 조절가능함을 보여준다. 도 1과 도 2는 다양한 백금산 농도와 인가 전위에서 전기도금법으로 생성된 메조포러스 백금막의 거칠기 인자가 수백에 달함을 보여준다.

메조포러스 박막의 표면 구조를 보다 자세히 살펴보기 위해, 투과전자현미경(transmission electron microscope, 간단히 "TEM")으로 표면구조를 관찰하였다. 도 3은 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 투과전자현미경(transmission electron microscope, 간단히 "TEM") 이미지로서, 여기서 (a)는 언더 포커스(under focus), (b)는 인 포커스(in focus), (c)는 오버 포커스(over focus), (d)는 (b)의 선택된 영역을 확대한 이미지이고, (e)는 측면 이미지이다. 상기 TEM 이미지들로부터, 포어의 직경은 1.5-3 nm 사이에서 분포하고, 포어 사이의 거리 또한 약 1.5-3 nm이었다. 도 3(d)의 확대 이미지는 포어들이 어떠한 특징적인 격자를 구성하지 않고 무작위로 분포되어 있음을 보여준다. 이것은 아타드 등에 의해 보고된 액정상에서의 메조포러스 금속전극이나, 스테키 등에 의해 보고된 전위 조절 계면활성제 어셈블리 방식에 의해 얻어진 메조포러스 금속전극과 크게 차별되는 것이다.

메조포러스 백금전극의 글루코스 센서로서의 용도

L₂-ePt를 작동전극으로 갖는 글루코스 센서를 제작하였다. 본 발명자들에 의해 출원된 대한민국 특허출원번호 2002-005774 및 PCT/KR03/00884와 공개논문(Analytical Chemistry, 2003, 75(13), 3046)에서 메조포러스 금속 전극이 글루코스 센서로서 유용함을 보였고, 그 원리가 구체적으로 제시되어 있다. 이를 언급하면, 메조포러스 백금막의 거칠기(roughness)는 대부분의 대시간 전류법(chronoamperometry)에서 확산 영역의 크기보다 작다. 확산층은 10⁻²초에 전극 표면으로부터 수 마이크로미터 떨어지므로, 2-50 nm 직경의 기공내 반응물은 확산-조절 전기화학적 시스템(diffusion-controlled electrochemical system)에 의하여 소모된다. 결과적으로, 빠른 산화성 또는 환원성 반응물질에서 패러데이 전류는 전위단계이후 10⁻²초 이내에 전극의 기하학적 영역에 비례한다. 그러나, 반응속도론적 조절 전기화학(kinetic-controlled electrochemical)에서의 패러데이 전류는 기하학적 영역보다는 전극의 초미세 영역에 더욱 반응한다. 따라서, 본 발명의 메조포러스 백금전극은 느린 반응으로부터 패러데이 전류를 선택적으로 강화시킨다.

본 발명의 글루코스 농도 측정방법은 글루코스를 포함하는 완충액에 바이오 센서를 침지한 후, 상기 바이오 센서에 일정 전압을 인가하여 전류변화를 측정하는 것이다. 완충액으로서, 인산완충액 또는 NaCl을 포함하는 인산완충액(pH 7.4)을

사용하였다. 전압은 기준전극 대비 -0.1 내지 0.6 V가 인가되는 것이 바람직하였으며, 상기 범위를 벗어날 경우 수소의 흡탈착, 산화백금의 형성과 소멸, 산소의 환원 등의 다른 과정이 글루코스 산화과정에 비하여 우세하게 발생할 수 있어 정확한 글루코스 농도를 측정하기 어려울 수 있다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였다.

도 4는 0.1 M 염소이온을 포함하는 0.15 M의 인산 완충액 (PBS, pH 7.3)에 존재하는 다양한 농도의 글루코스에 대하여 0.1 V(이때 기준전극은 산화처리된 L_2 -ePt이며 자세한 내용은 아래에서 언급할 것이다) 인가시에 발생하는 전류의 모양 (b) 및 전류 대 농도(a)의 그래프이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 메조포러스 백금전극을 작동전극으로 포함하는 글루코스 센서는 글루코스 농도에 따라 비례적인 감응도(전류 세기 증가)를 나타내며, 그 외 간섭물질에 대한 감응도는 현저히 낮아 글루코스 산화반응만을 선택적으로 감응한다. 또한 본 발명의 메조포러스 백금전극은 고농도의 (0.1 M) 염소이온 존재하에서도 글루코스에 선택적인 감응도를 가진다는 특징이 있다. 이는 기존의 전기화학적 센서들이 특히 염소이온에 의하여 활성이 감소되는 문제점을 해결한 것으로, 생체물질에서 염소이온 농도가 높은 것을 감안하면 바이오센서로써 매우 적합함을 의미하는 것이다. 그리고, 메조포러스 백금 전극은 기계적, 화학적으로 안정하며, 전기화학적인 세척으로 쉽게 재생시킬 수 있다.

또 다른 예가 도 5에 도시되어 있다. 도 5는 0.15 M 염화나트륨을 함유하는 0.1 M 인산 완충액에서의 글루코스 보정 커브를 보여주는 그래프이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 금속전극은 글루코스 농도에 대하여 선형적인 반응을 나타내었다.

메조포러스 백금전극의 pH 센서로서의 용도

L_2 -ePt의 메조포러스 구조의 넓은 표면적을 이용하여 pH 센서를 제작하였다. 본 실시예는 비액정상에서 제조된 메조포러스 금속전극이 수소이온 농도의 효과적 정량화에 응용될 수 있음을 보여준다. pH 센서로서의 메조포러스 금속전극의 작동 원리에 대한 상세한 설명은 대한민국특허출원 제2004-110819호(발명의 명칭: 메조포러스 산화금속전극 및 이의 용도)와 공개논문(Analytical Chemistry, 2005, 77(23), 7695)을 참조하기 바란다. 상기 문헌에는, 액정상에서 제조된 메조포러스 산화금속전극의 pH 센서로서의 용도가 자세히 기재되어 있다.

본 발명의 pH 측정방법은 이미 상용화되어진 유리 전극 보정용 완충액(pH 4, 7, 10), PBS 완충용액(pH 7.4), 그리고 NaOH 용액(pH 13.8)에 표면이 산화 처리된 L_2 -ePt를 침지한 후, 영전류전위(zero current potential)를 측정하는 것이다. 산화처리는 제작된 L_2 -ePt를 1.0 M 황산용액에 침지한 후, Hg/Hg₂SO₄ 기준전극에 대하여 0.8 V를 일정 시간(전형적으로는 300초 내외) 동안 걸어주는 방식을 사용한다. 도 6은, 교반되고 공기로 포화된 인산완충용액에서, 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 pH에 대한 영전류전위 커브를 보여주는 그래프이다. 여기서, 다이아몬드(◇)는 0.1 M H₃PO₄를 첨가하여 pH를 감소시킨 것이고, 스퀘어(□)는 0.1 M Na₃PO₄를 다시 첨가하여 pH를 증가시킨 것이다. 도 6에서 보여진 바와 같이, 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극은 교환전류가 크게 증가하여 수소이온 감응성, 안정성, 감응 속도 등이 현저히 향상되었다.

메조포러스 백금전극의 기준전극으로서의 용도

비액정상에서 제작된 메조포러스 금속 전극이 기준전극으로 사용될 수 있는 가능성을 테스트하였다. 표면이 산화처리된 L_2 -ePt는 전기화학 측정 시스템에서 기존의 Ag/AgCl이나 Hg/Hg₂SO₄, 또는 칼로멜 전극과 같은 기준전극을 대신하여 사용될 수 있다. 앞서 설명한 도 4에서 기준전극이 기존의 상용화된 기준전극 대신 산화처리된 L_2 -ePt가 사용되었음을 주목해 주기 바란다. 도 4는 산화처리된 L_2 -ePt를 사용하여도 전기화학 측정 시스템이 성공적으로 작동함을 보여준다.

발명의 효과

구조지시제와 금속원 수용액의 혼합물로 이루어진 비액정상에서 석출된 메조포러스 금속막은 랜덤하게 배열된 미세 동공 또는 굴곡을 가지고, 매우 큰 거칠기 인자를 보유한다. 이것은 기존의 알려진 액정상에서의 다공성 백금막 형성의 좋은 대안이다. 구체적으로, 본 발명의 방법은 액정보다 훨씬 유동적인 상태에서 이루어지므로 자동화 공정에 적용하기 용이하며, 재료의 회수 및 재활용이 용이하다. 또한 온도를 높임으로써 석출 속도를 향상시킬 수 있는데, 액정상 혼합물을 사용하는 기존의 방법은 일정 온도 이하에서만 액정상을 얻을 수 있으므로, 공정 온도의 제약을 심하게 받는 단점이 있었다. 본 발명에 의해 제조된 메조포러스 금속전극은 비효소성 바이오센서, pH 센서 또는 기준 전극으로 사용 가능하다. 또한 메조

포러스 구조의 전극 시스템은 화학 센서, 생화학 센서 또는 미세-전체분석시스템(micro-total-analysis-systems, μ -TAS)과 같은 다양한 전기화학 응용 분야에 소중한 장점들을 부여한다. 이 시스템은 제작이 용이하고, 재현성 있는 제품을 제조하는데 시간이 적게 소요되며, 따라서 대량생산에 적합하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 전기증착 과정에서 다양한 전위, 온도, 백금산 농도 조건에서 흘러준 전하량에 따른 백금 전극의 거칠기 인자의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 2는 전극증착 과정에서 인가된 전하량과 거칠기 인자의 상호관련성을 보여주는 그래프로서, 전극증착의 조건은 Ag/AgCl 기준전극 대비 -0.2 V의 전위와, 40°C 의 온도와, 5wt% 백금산이었다.

도 3은 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 투과전자현미경(transmission electron microscope, 간단히 "TEM") 이미지로서, 여기서 (a)는 언더 포커스(under focus), (b)는 인 포커스(in focus), (c)는 오버 포커스(over focus), (d)는 (b)의 선택된 영역을 확대한 이미지이고, (e)는 측면 이미지이다.

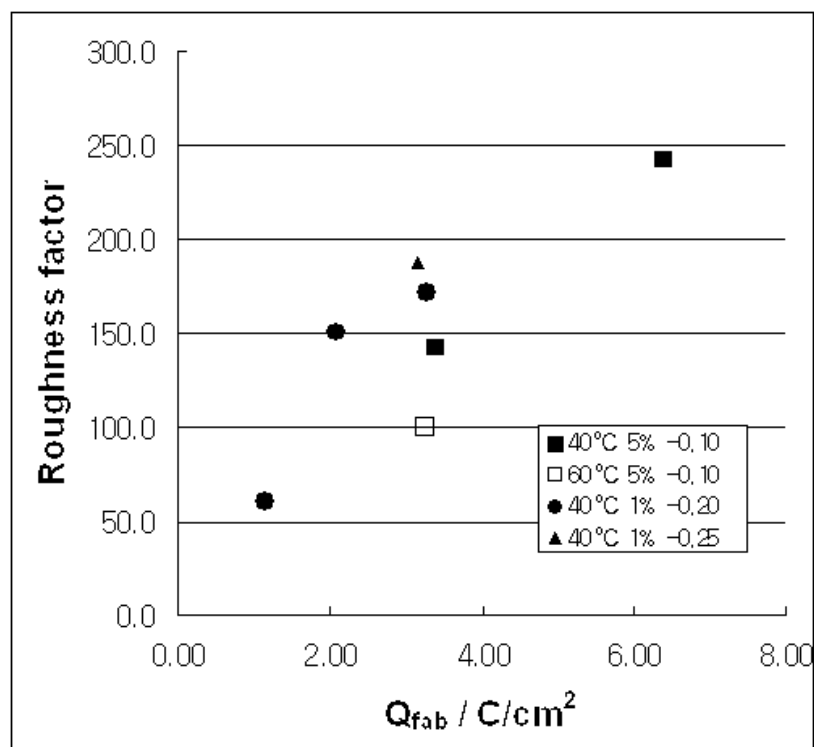
도 4는 다양한 농도의 글루코스 용액에서 0.1 V(기준전극 산화처리된 메조포러스 백금) 인가시에 발생하는 전류 대 농도 (a) 및 전류의 모양(b)을 보여주는 그래프이다.

도 5는, 0.15M 염화나트륨을 함유하는 0.1M 인산 완충액에서, 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 글루코스 보정 커브를 보여주는 그래프로서, 상기 그래프의 삽입이미지는 글루코스의 농도에 따른 전류 모양으로서, 이것에 기초하여 글루코스 보정 커브가 얻어졌다.

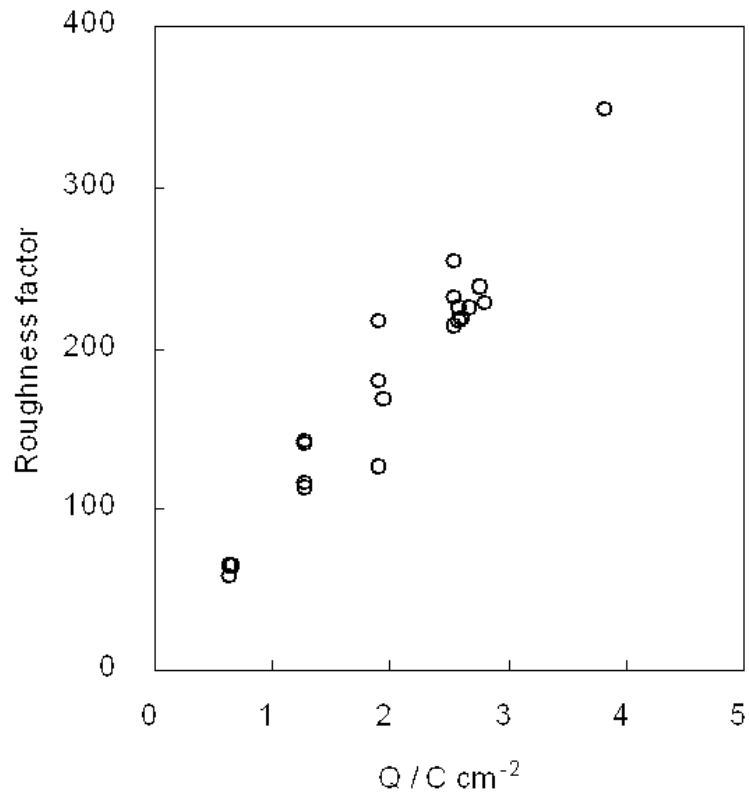
도 6은, 교반되고 공기로 포화된 인산완충용액에서, 본 발명에 따른 메조포러스 금속전극의 인가된 전위에 따른 pH 커브를 보여주는 그래프이다. 상기 그래프에서, 다이아몬드(\diamond)는 0.1M H_3PO_4 를 첨가하여 pH를 감소시킨 것이고, 스퀘어(\square)는 0.1M Na_3PO_4 를 다시 첨가하여 pH를 증가시킨 것이다.

도면

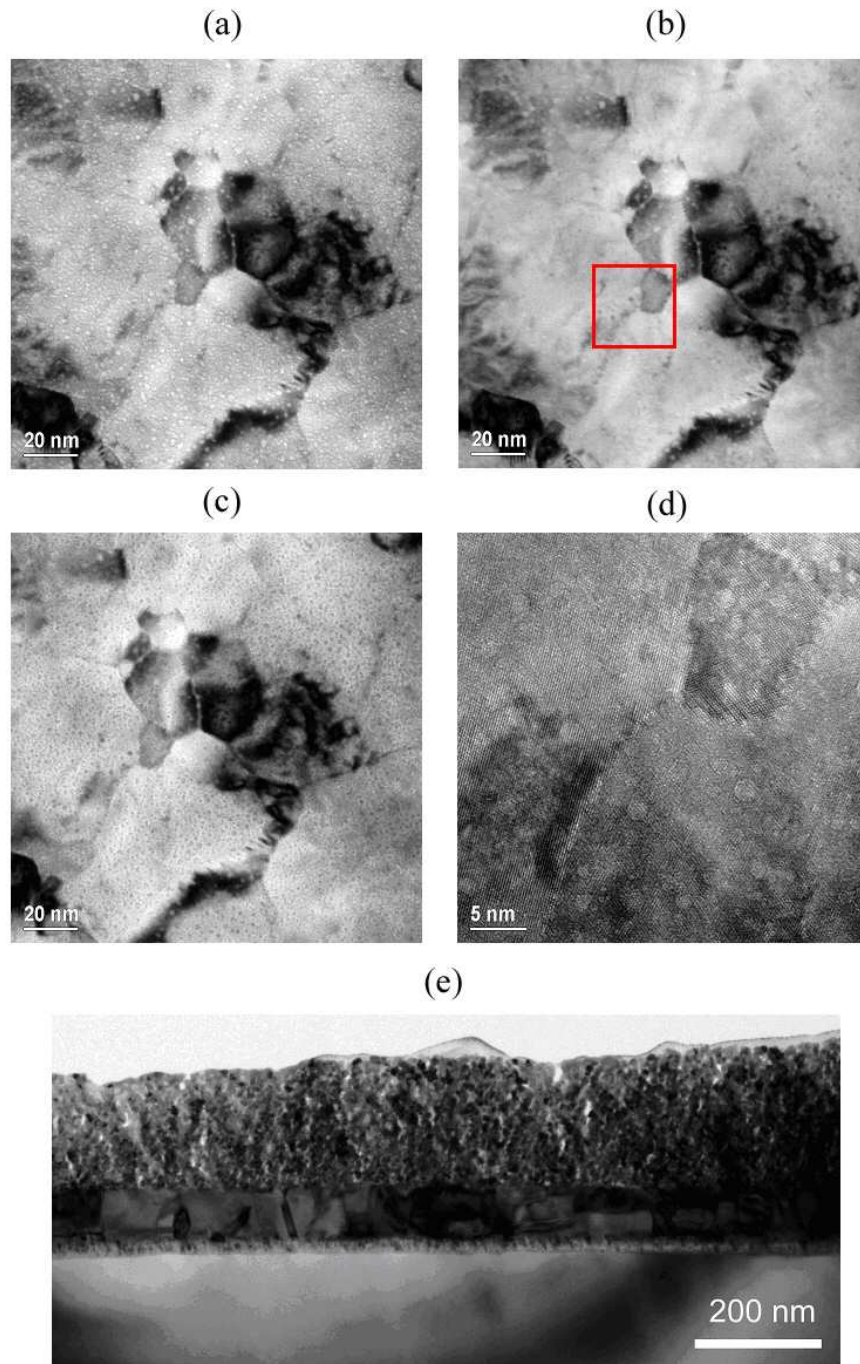
도면1



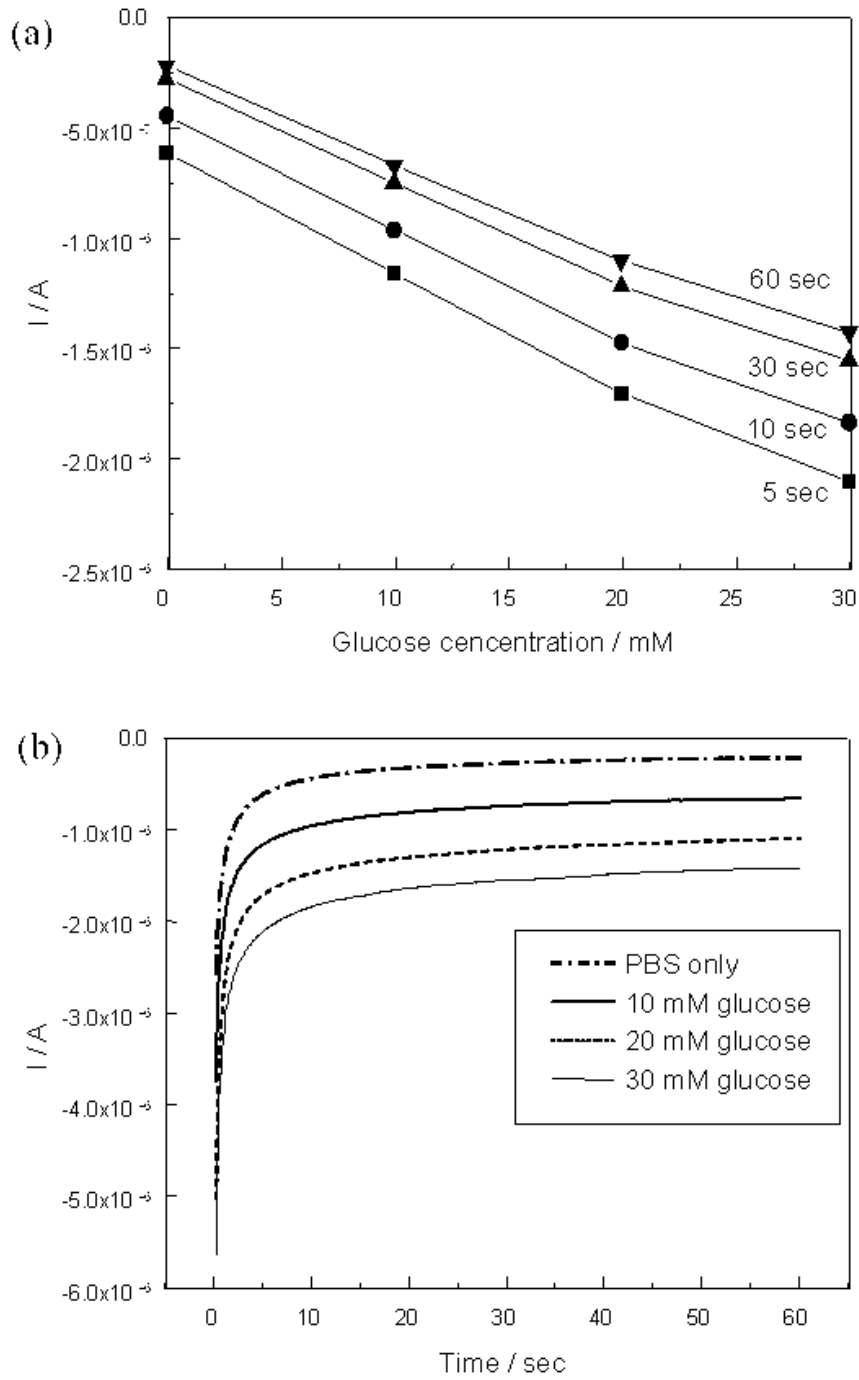
도면2



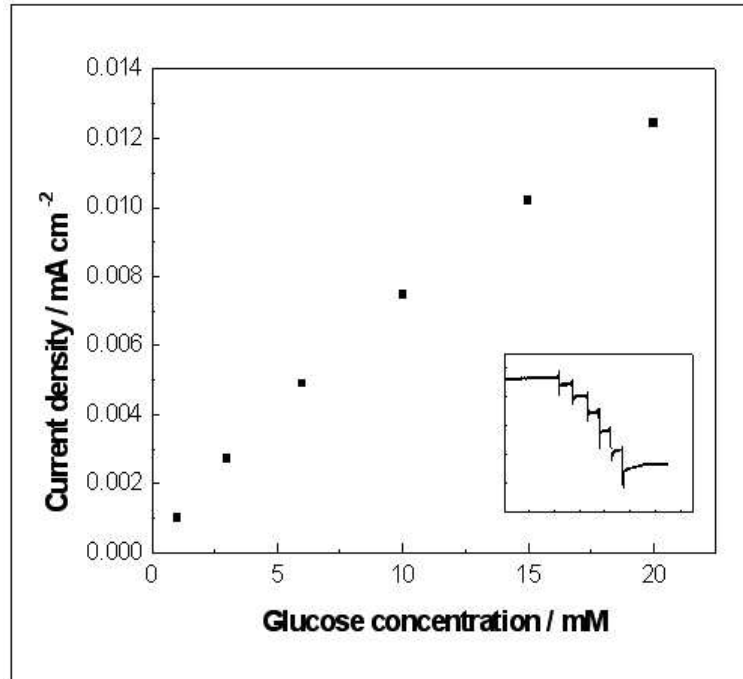
도면3



도면4



도면5



도면6

