

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0072266
G01N 27/30 (2006.01) (43) 공개일자 2006년06월28일

(21) 출원번호 10-2004-0110819
(22) 출원일자 2004년12월23일

(71) 출원인 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
서울 용산구 도원동 23 도원삼성래미안아파트 114동 1504호
부한길
서울 중구 신당3동 884 남산타운아파트 3동 303호
김윤미
서울 성북구 동선동3가 249-1

(74) 대리인 한인열
김진학
임세혁

심사청구 : 있음

(54) 메조포러스 산화금속전극 및 이의 용도

요약

pH 센서와 완충 용액에서 기준전극으로서의 메조포러스 산화금속에 대하여 보고한다. 메조포러스 산화금속은 준-네르티안 거동(-54 mV/pH), 낮은 히스테리시스, 그리고 빠른 반응시간을 나타낸다. 메조포러스 산화금속의 전극 전위는 pH에 의해 배타적으로 결정되며, 이것은 고체상 pH 센서로서의 유용성을 암시한다. 비록 시안화철($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 이온과 같은 산화환원쌍의 존재가 상당한 방해를 일으키지만, 이것은 적절한 보호막을 상기 메조포러스 산화금속의 표면에 코팅으로 형성함으로써 성공적으로 억제할 수 있었다. 보호막으로 코팅된 메조포러스 산화금속은 완충 수용액에서 고체상 기준전극으로서 완벽하게 작동하였다. 보호막으로 코팅된 메조포러스 산화금속은 제작이 용이하고 소형화에 알맞으므로, 훌륭한 고체상 pH 센서 또는 기준전극 후보이며, 미세분석 시스템에 이식되기에 알맞은 크기로 제작될 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 PBS 용액에서 (A) PtO-s와 (B) H₁-ePtO (r.f. 318)의 pH 대비 영전류전위를 보여주는 그래프이다. 그래프 상에서의 숫자들은 측정이 이루어진 순서를 나타낸다.

도 2는 2.2에서 7.0으로의 pH 이동에 대한 (A) PtO-s와 (B) H₁-ePtO (r.f. 318)의 대시간전위법적 감응을 보여주는 그래프이다. 영전류전위는 공기 포화된 PBS 교반용액에서 측정되었다.

도 3은 (A) PtO-s와 (B) H₁-ePtO (r.f. 318)의 Fe(CN)₆^{3-/4-}에 대한 감응을 보여주는 그래프이다. 채워진 원들은 교반용액에서 측정된 영전류전류를 나타내며, 채워진 사각형은 0.5 mM Fe(CN)₆³⁻ + 0.5 mM Fe(CN)₆⁴⁻가 투입된 후 200초 후에 측정된 영전류전류를 나타낸다.

도 4는 H₁-ePtO/poly-*m*-PD(r.f. 236)의 pH 대비 영전류전위를 보여주는 그래프이다.

도 5는 공기로 포화된 PBS 교반용액(pH 7.3)에서 Fe(CN)₆^{3-/4-}의 첨가에 따른 (A) PtO-s, (B) H₁-ePtO (r.f. 318), 그리고 (C) H₁-ePtO/poly-*m*-PD(r.f. 236)의 대시간전위도를 보여주는 그래프이다. K₃Fe(CN)₆와 K₄Fe(CN)₆의 농도는 100초 지점(화살표 표시)에서 농축 용액을 가하는 방법으로 0에서 0.5 mM로 증가시켰다.

도 6은 0.5 mM K₃Fe(CN)₆와 0.5 mM K₄Fe(CN)₆를 함유하는 PBS 용액에서 유리질 탄소 디스크 전극(면적: 0.071 cm²)를 작업전극, SCE(가는 선) 또는 H₁-ePtO/poly-*m*-PD(r.f. 236)(굵은 선)를 기준 전극으로 사용하여 측정된 순환전압전류도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메조포러스 산화금속전극 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 수소 이온 농도에 배타적의 존재를 나타내는 메조포러스 산화금속전극 및 이의 용도에 관한 것이다.

기준전극은 전기화학전지, 특히 전기화학 분석 목적의 전기화학전지의 필수 부품이다. 비록 많은 일반적인 기준전극들이 개발되었고, 그 중일부는 상용화되어 있으나, 현재 사용중인 대부분의 기준전극들은 거시적 관점에서의 적용에 이용되고 있다. 하지만, 예를 들어 미세-전체분석시스템(micro-total-analysis-systems, 이하 "μ-TAS")와 같이 새로이 등장하고 있는 응용예들은 점진적으로 더 작고 더 간단한 기준 전극들¹⁻⁵을 요구한다. 지금까지 적합한 보호막으로 덮혀진 Ag/AgCl⁶⁻⁸이 주로 μ-TAS⁵에 의해 채택되었다. Ag/AgCl 후막은 산화환원쌍의 존재에 대해 비교적 낮은 민감도를 갖는 장점이 있다. 하지만, 고농축된 염소 용액에서조차 AgCl의 용출을 피하기 힘들기 때문에, 이 시스템은 보호막을 필요로 한다. 상기 AgCl 막은 부도체이므로, 상기 외부보호막은 전도성 표면의 특정 저면적 지점에만 막을 입혀야 하는 소형화 시스템에 알맞은 전기화학적 증착에 의해 형성될 수가 없다. 더구나, Ag/AgCl은 일정한 염소 농도를 요구하는데, 이것은 일정한 pH 조건보다는 덜 일반적인 조건이다.

산화금속에 기초한 고체상 기준전극은, 고체상 패터닝 공정에 알맞고 대부분의 산화금속이 pH에 우선적으로 감응하게 때문에, 소형화 시스템에서 Ag/AgCl의 잠재적 대안으로서 고려되어 왔다. 불행히도, 대부분의 산화금속들은 실질적으로 고체상 pH 센서로서 적합하지 않으며, 오직 몇몇만이 비-네르티안 거동(non-Nernstian behavior), 히스테레시스(hysteresis), 그리고 산화환원쌍의 방해로부터 자유로울 따름이다⁹. 산화환원쌍의 방해에 대한 둔감성, 낮은 히스테레시스, 넓은 pH 범위에서의 전위 안정성에 의해, 산화이리듐(IrO₂)만이 많은 보고들¹⁰⁻¹⁴을 통하여 추천되어져 왔다.

본 발명에서는 고체상 기준전극에 대한 또 다른 대안으로서 메조포러스 구조^{15, 16}(본 명세서에서, "메조포러스"라 함은 2 - 50 nm 의 포어를 가진 다공성 구조를 말하며, 이것은 IUPAC에 정의되어 있음)를 제안하고자 한다. 메조포러스 구조는 편극성(polarizability)과 인터피어런스(interference)와 관련하여 종래의 평판 전극(flat electrodes)에 대해 두가지 장점을 가진다.

이상적인 기준전극은 특정 전류가 더 이상의 과전위(over-potential)를 유발하지 않는 비편극성 계면(non-polarizable interface)을 가져야 한다¹⁷. 보크리스 등은 "편극성에 대한 정량적 기준은 평형교환전류농도 i_0 이다"라고 서술하였다¹⁷. 전극/용액 계면은 i_0 가 증가하면서 비례적으로 덜 편극화된다. 따라서, 계면에서 일정 전위를 유지하기 위해서는 i_0 는 충분히 큰 값을 유지해야 한다. 금속 전극의 금속/산화금속은 표면 한정 반응(surface-confined reaction)에 관련되기 때문에, i_0 는 표면적에 비례할 것으로 예상된다. 메조포러스 표면 구조는 메조포어 속에서 용액에 노출된 산화금속의 표면을 현저히 증가시킨다. 따라서, 메조포러스 금속 전극의 교환전류, i_0 는 평판 전극의 것보다 훨씬 클 것으로 예상된다.

전극의 영전류전위(zero current potential)는 순전류가 외형적으로 0이 되는 전위로 정의된다. 위에 언급되었듯이, 금속/산화금속 산화환원쌍에 의한 전류는 주로 표면적에 의해 결정된다. 평판 전극의 표면적이 메조포러스 전극보다 훨씬 적으므로, 용액상에서 방해 산화환원쌍이 순전류에 상당히 기여할 가능성이 더 크다. 따라서, 평판 전극의 영전류전위는 용액에서 방해 산화환원쌍의 존재에 민감하게 반응할 것으로 예상된다. 반면, 전극의 메조포러스 구조는 면적-대-부피 비율의 관점에서 다른 조건을 제공한다. 영전류전위를 결정하는 전기화학 반응에 관련된 용액 부피는 천천히 증가하는 동안, 용액에 노출된 전극의 표면적은 엄청나게 증가한다. 단위 표면적당 방해 산화환원쌍의 분포가 감소하면서, 금속/금속산화물 반응의 기여가 상대적으로 증가한다. 결과적으로, 메조포러스 금속 전극의 영전류전위는 금속/금속산화물의 표면 반응에 보다 배타적으로 의존한다.

보고된 바에 따르면, 산화백금(PtO, PtO는 정확한 화학식량을 표시하는 것이 아니라 여러 형태의 산화 백금 및 수산화 백금 등을 통칭하는 것임)은 pH 감응 물질로써 매우 나쁜 성능을 보인다. 백금/산화백금(Pt/PtO) 평형은 비-네르티안 거동을 보이며 심각한 히스테리시스를 보인다. 더구나, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 는 산화 백금의 영전류전위에 다른 산화물 반도체에 비해 매우 심각하게 영향을 끼친다. 이것이 산화백금이 pH 센서나 기준전극으로써 회피된 이유이다.

하지만, 메조포러스 구조는 백금 전극에 새로운 가능성을 부여한다. 본 발명자들에 의한 최근 보고¹⁸는 반응속도론적으로 느린 반응(kinetically sluggish reaction)의 전류법 신호(amperometric signal)가 메조포러스 표면에 의해 향상된다는 것을 증명하였다. 본 발명은 메조포러스 구조의 전위법 반응에 대한 영향을 조사하였다. 이하에서는, 메조포러스 산화백금전극이, 미세유체칩(microfluidic chips) 상에서의 검출 단위와 같이 소형화된 전기화학 시스템에 잠재적으로 유용한, 혁신적인 고체상 기준전극으로 작동하는 방법이 제시될 것이다. 이와 더불어, 상기 메조포러스 산화백금전극이 수소이온 농도에 선형적으로 반응함에 기초하여 pH 센서로서 작동하는 방법이 제시될 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템에 있어서, 상기 전극 시스템이 메조포러스 구조를 갖는 산화금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극시스템을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템에 있어서, 상기 전극 시스템이 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극을 포함하고, 상기 산화금속 전극이 전이금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 전극시스템을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템에 있어서, 상기 전극 시스템이 메조포러스 구조를 갖는 산화백금 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극시스템을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템에 있어서, 상기 전극 시스템이 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극을 포함하고, 상기 메조포러스 구조의 산화금속이 외부보호막에 의해 표면 코팅된 것을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극의 기준전극으로서의 용도를 제공한다.

본 발명의 또 다른 목적은 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극의 pH 센서로서의 용도를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

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

실시예

- 시약

옥타에틸렌 글리콜 모노헥사데실 에테르($C_{16}EO_8$)(Fluka), 수소 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트 하이드레이트 (Aldrich), 그리고 1,3-페닐렌디아민(*m*-PD) 디하이드로클로라이드(Aldrich)는 정제를 거치지 않고 사용하였다.

- 장비

전기화학적 실험은 전기화학 분석기(Model CH660, CH Instruments Inc., Austin, TX 78733)를 사용하여 수행하였다. KCl(SCE) 또는 Ag/AgCl(3 M KCl)로 포화된 칼로멜 기준전극을 기준전극으로서 사용하였으며, 백금 와이어를 상대전극으로 사용하였다. 메조포러스 백금 필름용 기관전극은 백금 디스크 전극(0.020 cm^2)이었다. 다른 백금 디스크 전극은 알루미늄($0.3\text{ }\mu\text{m}$)를 사용하여 폴리싱한 후 평판 백금 전극으로서 사용하였다.

- 액정의 제조

$C_{16}EO_8$ 0.42 g, 증류수 0.29 g 및 하이드로젠 헥사클로로플라티네이트 하이드레이트 0.29 g을 혼합하고, 혼합물이 투명해지고 균질화되도록 온도를 80°C 로 상승시켰다. 전극들을 균질화된 혼합물에 넣고 온도를 상온(약 $23\text{-}26^\circ\text{C}$)으로 낮추었다. 이 때, 상기 혼합물은 고점도의 액정 물질이 되었다.

메조포러스 백금 및 poly *m*-PD의 전기증착

일정한 전위(Ag/AgCl 대비 -0.06 V)에서 폴리싱된 백금 디스크 전극 상에 백금 증착을 수행하였다. 얻어진 백금 전극을 증류수에 1시간 동안 두어 $C_{16}EO_8$ 을 추출하였으며, 상기 추출공정은 3-4회 반복되었다. 그 후, 순환 전압전류가 형성될 때까지 0.5 M 황산에서 Ag/AgCl 대비 $+1.0$ 과 -0.25 V 사이에서 전위를 순환시켜, 상기 전극을 세척하였다. 이전의 문헌 15, 16에 따라, 육각형 원통형 포어 구조가 표면에 형성된 백금($H_1\text{-ePt}$)이 형성된다.

1,3-페닐렌디아민(*m*-PD)의 전기화학 중합(electrochemical polymerization)은 이전에 보고된 방법^{19, 20}에 따라 이루어졌다. 요약하면, 10 mM *m*-PD를 함유하는 인산 완충 살린 용액(phosphate buffered saline, PBS)에서 SCE 대비 0.6 과 1.0 V 사이를 5 mV/sec 의 속도로 5회 전위 순환시키며, 얇은 poly *m*-PD 층을 산화백금 위에 형성시켰다.

전기화학적 실험

모든 전기화학적 측정은 3-전극 시스템에서 이루어졌다. 백금 전극의 표면적은 0.5 N 황산 용액에서 순환 전압전위도(스캔 속도, 0.2 V sec^{-1})의 수소 흡착/탈착 피크의 면적을 측정하여 결정하였다. $210\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ 의 변환 인자를 사용하여 면적을 계산하였다²¹. 산화백금층은 PBS(pH 7.3) 용액에서 SCE 대비 0.6 V 의 일정전위에서 충전하량이 단층의 수산화 백금(PtOH)의 생성에 해당하는 양(미시적 Pt 면적을 고려할 때 $220\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$, 다시 말해 백금 원자당 $1e^-$)²²에 도달할 때까지 산화전류를 흘리는 정전위 조건에서 형성되었다. 산화백금 전극의 영전류전위는 SCE와 백금 와이어를 각각 기준전극과 상대전극으로 사용하여 측정되었다. 전위는 PBS 완충용액에서 pH 2, 7, 그리고 12 근처에서 측정되었다. 산화환원쌍의 PtO의 영전류전위에 대한 영향은 $0.5\text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 와 $0.5\text{ mM K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 를 포함한 PBS 완충 용액에서 조사되었다.

- 결과

pH 센서로서의 H₁-ePtO의 성능

산화백금은 다른 산화금속들처럼 pH에 대한 감응이 있으나, pH 센서로서 적합하다고 여겨지진 않고 있다⁹. 부크 등⁹에 따르면, PtO₂는 -46.7 mV/pH로 네르티안으로부터 벗어난 거동을 보이며, pH 범위 5-10에서만 재현성있는 선형적 의존성을 보인다. 그들은 PtO₂가 테스트해본 반도체 산화물 가운데 가장 큰 히스테레시스와 용액 속의 산화환원쌍에 의한 심각한 방해에 시달린다고 보고하였다.

지금까지, 산화금속층은 신뢰할만한 기준전극이 요구하는 높은 교환전류밀도를 유지하기 위해서는 두꺼워야 한다고 믿어져 왔다. 그러나, 산화백금과 같은 일부 산화금속들은 쉽게 후막(thick layer)이 형성되지 않는다. 콘웨이의 리뷰²²에 의하면, 산화백금막은 전위가 가역적 수소 전극(reversible hydrogen electrode, "RHE") 대비 1.1 V 이상으로 장시간 인가되지만 않는다면, 표면 커버리지(surface coverage) 1 이하로 2차원적으로만 형성된다. 산화백금의 형성은 log(형성 시간)에 비례한다²³. 예를 들면, RHE 대비 1.2 V에서 형성 시간이 0.1초에서 1000초로 연장되었을 때, 산화백금의 표면 커버리지는 0.5에서 1로 증가한다. 이것이 산화백금 전극이 pH 센서나 특정 pH에서의 기준전극으로서 추천되지 못하는 이유였다.

도 1은 PBS 용액에서 (A) PtO-s와 (B) H₁-ePtO (r.f. 318)의 pH 대비 영전류전위를 보여주는 그래프이다. 그래프 상에서의 숫자들은 측정이 이루어진 순서를 나타낸다. 도 1A는 평판 표면(PtO-s)의 전위가 -41 mV/pH 씩 변함을 보인다. 히스테레시스가 매우 심하여 pH 7 근처의 영전류전위가 측정이 이루어진 순서에 명확히 영향을 받을 수 있다. 그러나, H₁-ePtO 표면에 형성된 산화백금(H₁-ePtO)은 이러한 히스테레시스를 효과적으로 억제하여, 도 1B와 같이 준-네르티안 거동(-54 mV/pH)을 보인다. 고체상 pH 센서의 필수 요구조건인 민감도와 낮은 히스테레시스의 관점에서 볼 때, H₁-ePtO는 PtO-s의 기능을 현저히 개선한다.

도 2는 pH 변화가 2.2에서 7.0으로 변할 때, H₁-ePtO와 PtO-s의 전위 반응을 보여준다. PtO-s의 감응은 너무나 느려서 5000초 후에도 일정 전위에 도달하지 못했다 (도 2A). 이러한 낮은 성능은 적은 교환 전류(exchange current, *i*₀)에 기인하는 것으로 보인다. 평판 산화백금 전극의 경우, 평평한 표면 위의 산화백금의 제한된 표면적으로 인하여 Pt/PtO의 교환 전류는 충분히 크지 않을 것으로 믿어진다. 따라서, 단순한 불순물일지라도 pH 반응이 네르티안 거동으로부터 벗어나도록 작용하므로, 영전류전위는 부반응에 민감하다²⁴. 대조적으로, 메조포러스 구조를 갖는 산화백금전극의 경우, H₁-ePtO가 용액의 pH에 빨리 감응하고(도 2B), 일정한 신호값을 유지한다. H₁-ePt/H₁-ePtO의 표면 반응은 용액 속에 존재하는 불순물 또는 산화환원쌍에 의한 모든 가능한 부반응들을 압도한다.

도 1과 2의 결과는 메조포러스 구조는 pH 감응 전극 물질로서 산화백금의 태생적 단점을 현저히 보완할 수 있음을 보여준다. 심지어는 한층 정도의 산화백금 박막이 극미세 동공의 도입에 따른 확대된 표면적의 도움으로 안정된 기준전극으로 사용될 수 있음은 주목할 만하다.

용액 속에서 산화환원쌍의 영향

도 3은 (A) PtO-s와 (B) H₁-ePtO(r.f. 318)의 Fe(CN)₆^{3-/4-}에 대한 감응을 보여준다. 여기서, 도 3A에 도시된 바와 같이, PtO-s의 영전류전위는 Fe(CN)₆^{3-/4-} 산화환원쌍의 존재에 매우 민감하다. 이것은 대부분의 산화금속에서 공통적으로 발견되는 현상이다. 포그 등⁹은 그들이 시험해 본 산화금속들 중에서 산화백금이 Fe(CN)₆^{3-/4-} 쌍에 가장 민감하다고 보고하였다. PtO-s의 표면 전위는 주로 Fe(CN)₆^{3-/4-} 쌍의 산화환원 평형에 의해 결정된다.

한편, H₁-ePtO의 감응은 도 3B에서 보듯 PtO-s와 매우 다르다. 비록 영전류전위는 Fe(CN)₆^{3-/4-} 쌍에 의해 상당한 영향을 받지만, Pt/PtO의 기여도가 확연히 증가한다. 이 결과는 Pt/PtO의 표면 평형이 메조포러스 구조를 가진 전극의 영전류 전위를 결정하는데, 더 이상 사소한 요인이 아님을 나타낸다. 이것은 메조포러스 Pt/PtO의 교환전류가 표면적 증가와 더불어

어 비약적으로 증가함을 상기한다면 당연한 결과일 것이다. 한편, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 전기화학 반응의 기여도가 표면의 기여도만큼 증가하지 않으므로, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 에 의한 교환 전류가 Pt/PtO에 의한 교환전류에 비해 천천히 증가한다¹⁸. 따라서, 도 3의 결과는 메조포러스 표면 형태가 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 영전류전위에 대한 상대적 기여도를, 비록 완벽한 것은 아니지만, 억제함을 표시한다.

산화백금 전극의 안정성

메조포러스 Pt/PtO의 안정성을 확인하기 위해서, pH에 대한 영전류전위의 민감도를 며칠에 걸쳐 측정하였다. $\text{H}_1\text{-ePtO}$ 의 영전류전위는 적어도 6일간 유지되었다. 평균 전위(pH 7.3)는 SCE 대비 0.367 V, 표준편차 0.011 V(n = 4)였다. PtO-s의 영전류전위는 같은 기간 동안 표준편차가 0.028 V에 달할 만큼 불안하였고, 평균값은 0.319 V이었다. Poly-*m*-PD가 입혀진 $\text{H}_1\text{-ePtO}$ 는 평균 0.327 V, 표준편차 0.006 V의 안정된 전위를 나타내었다.

보호막의 영향

도 3에서 보듯이, $\text{H}_1\text{-ePtO}$ 는 PtO-s에 비해 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 쌍에 덜 민감하다. 그러나, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 존재는 여전히 pH에 대한 민감도에 영향을 준다. 산화환원쌍의 방해를 효과적으로 제거하기 위하여, 대부분의 산화환원쌍을 차단하는 것으로 알려진 조밀한 비전도성 고분자인 poly-*m*-PD를 도입하였다²⁵⁻²⁷.

Poly-*m*-PD 층은 $\text{H}_1\text{-ePtO}$ 의 위에, 상기한 바와 같이, 전위순환에 의한 전기중합으로 형성되었다. 앞서 보고^{19, 20}된 대로, 층의 두께는 약 50 nm로 자가조절된다. 비록 poly-*m*-PD 층이 얇으나, 매우 조밀하기 때문에 과산화수소 정도의 작은 분자만이 통과할 수 있다. Poly-*m*-PD는 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 와 같이 비교적 큰 산화환원쌍을 배제하고, 수소 이온이나 하이드로늄 이온은 선택적으로 막을 횡단하도록 할 것으로 믿어진다.

도 4는 poly-*m*-PD로 코팅된 $\text{H}_1\text{-ePtO}$ ($\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$)가 pH에 준-네르티안 형태로 감응함을 보여준다. Poly-*m*-PD 층은 산성 혹은 중성 조건에서 pH 센서로서 $\text{H}_1\text{-ePt}$ 의 활동을 방해하지 않는다. 높은 pH 범위에서는 $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 가 감응 시간이 길어진다. 비록 그 원인에 대한 추가적인 연구가 필요하긴 하지만, 감응 시간의 증가는 염기성 조건에서 poly-*m*-PD의 이민 그룹과 아민 그룹의 완전한 수소 이온 분리에 의해 막의 수소 이온 전도도가 감소했기 때문으로 추측된다(폴리아닐린의 이민과 아민기의 pKa는 각각 5.5와 2.5임²⁸).

도 5는 공기로 포화된 PBS 교반용액(pH 7.3)에서 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 첨가에 따른 (A) PtO-s, (B) $\text{H}_1\text{-ePtO}$ (r.f. 318), 그리고 (C) $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ (r.f. 236)의 대시간전위도를 보여주는 그래프이다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, PtO-s는 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 쌍의 투입에 즉각적으로 반응하나, poly-*m*-PD 층이 산화환원쌍을 막는 탁월한 장벽임을 보여준다. 비록 $\text{H}_1\text{-ePtO}$ 가 PtO-s에 비해 산화환원쌍에 느린 감응을 보이긴 하지만, 산화환원쌍의 영향은 여전히 있다. 하지만, $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 는 산화환원쌍에 거의 감응하지 않는다. 이 결과는 $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 가 생체 유체(biofluid)처럼 중성의 완충용액에서 실용적인 기준전극의 유망한 후보임을 보여준다.

$\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 의 기준전극으로서 성공적인 작동을 확인하기 위해서, $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 를 사용하여 측정된 순환 전압 전류도를 SCE를 사용하여 측정된 것과 비교하였다. SCE와 $\text{H}_1\text{-ePtO}/\text{poly-}m\text{-PD}$ 를 사용하여 측정된 순환 전압 전류도는 도 6에서 볼 수 있듯이, $E_{1/2}$ 차이가 0.30 V인 동일한 모양을 보인다. $E_{1/2}$ 의 차이는 도 5C에서의 영전류전위로부터 예상된 바와 같다.

보호막을 형성하는 성분에 의한 영향을 평가하기 위해, 다양한 고분자를 상기 산화백금층의 표면에 코팅시켜 그 성능을 테스트해 보았다. 실험에 이용한 고분자로는, 전기중합으로 증착가능한 고분자(폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드, 폴리페놀, 폴리-*o*-아미노페놀, , 폴리(3,3'-디아미노벤지딘), 폴리-*o*-페닐렌디아민, 폴리-*m*-페닐렌디아민, 폴리-*p*-페닐렌디아민, 폴리아프톨, 폴리-5-아미노-1-나프톨, 폴리-1,5-디아미노나프탈렌, 폴리-1,8-디아미노나프탈렌, 폴리파이롤)와, 스펀코팅, 딥코팅, 드롭코팅 등에 의해 제작 가능한 고분자(폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리에틸렌, 나피온)이었

으며, 이온 교환성 무기물로는 클레이(점토), 제올라이트, 수소인산지르코늄, 층상 이중 히드록시드 등으로, 이들은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$, 벤조퀴논/하이드로퀴논 등의 산화환원쌍에 대한 영전류전위의 변화가 대체로 0~50 mV의 차이를 보였다.

상기의 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이, 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극이 기존의 평면 전극에서 예상되지 아니한 효과를 제공한다. 비록, 상기의 예들은 메조포러스 구조를 갖는 산화백금전극 메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극로서, 전이금속 산화물이 바람직하게 적용될 수 있다. 상기 전이금속 산화물 전극은 표면에 전이금속과 전이금속 산화물이 평형상태로 존재한다. 상기 평형은 수소이온의 농도에 배타적으로 의존하게 된다. 가장 바람직하게는 메조포러스 산화백금전극이다. 메조포러스 산화백금은 준-네르티안 거동(-54 mV/pH), 낮은 히스테리시스, 그리고 빠른 반응시간을 나타낸다. 메조포러스 산화백금의 전극 전위는 pH에 의해 배타적으로 결정되며, 이것은 고체상 pH 센서로서의 유용성을 암시한다. 비록 시안화철($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) 이온과 같은 산화환원쌍의 존재가 상당한 방해를 일으키지만, 이것은 적절한 보호막을 상기 메조포러스 산화백금의 표면에 코팅, 바람직하게는 전기화학적 증착에 의한 표면코팅함으로써 성공적으로 억제할 수 있었다. 보호막으로 코팅된 메조포러스 산화백금은 완충 수용액에서 고체상 기준전극으로서 완벽하게 작동한다. 보호막으로 코팅된 메조포러스 산화백금은 제작이 용이하고 소형화에 알맞으므로, 훌륭한 고체상 pH 센서 또는 기준전극 후보이며, 미세분석 시스템에 이식되기에 알맞은 크기로 제작될 수 있다. 아울러, 표면한정반응을 수행함으로써 국소적 측정이 가능하다. 보호막으로서는 이온 교환성 무기물이 사용된다. 바람직한 예로서, 벤젠 고리를 포함한 중합체가 제시된다. 구체적 예로서, 폴리-1,3-페닐렌디아민이 바람직한 결과를 제공하였다.

발명의 효과

Pt/PtO 시스템에 메조포러스 구조를 도입함으로써, pH 민감도, 히스테리시스, 그리고 안정성과 관련된 성능이 확연히 개선된다. 같은 원리가 다른 산화 금속에도 적용될 수 있으며, 실용적인 pH 센서 또는 기준전극으로 쓸 수 있는 물질의 범위를 확대하는 효과가 기대된다. 메조포러스 구조의 산화백금 전극 시스템은 화학/생 센서나 미세-전체분석시스템(micro-total-analysis-systems, 이하 "μ-TAS")와 같은 다양한 전기화학 응용 분야에 소중한 장점들을 부여한다. 이 시스템은 제작이 용이하고, 제현성 있는 제품을 제조하는데 시간이 적게 소요되며, 따라서 대량생산에 친화적이다. 더구나, 보호막이 전기화학적 증착에 의해 형성될 수 있기 때문에 작은 규모로 패터닝할 수 있다. 미세유동칩 안에 집적된 전기화학 검출 유닛과 같은 소형화된 전기화학 시스템들은 본 발명에 따른 전극 시스템이 응용되기에 적당한 대상들이라 여겨진다.

REFERENCES

- (1) Suzuki, H.; Hirakawa, T.; Sasaki, S.; Karube, I. *Sensors and Actuators B* **1998**, *46*, 104-113.
- (2) Suzuki, H.; Hirakawa, T.; Sasaki, S.; Karube, I. *Sensors and Actuators B* **1998**, *46*, 146-154.
- (3) Suzuki, H.; Shiroishi, H.; Sasaki, S.; Karube, I. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5069-5075.
- (4) Suzuki, H.; Hirakawa, T.; Sasaki, S.; Karube, I. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *387*, 103-112.
- (5) Dempsey, E.; Diamond, D.; Smyth, M. R.; Urban, G.; Jobst, G.; Moser, I.; Verpoorte, E. M. J.; Manz, A.; Widmer, H. M.; Rabenstein, K.; Freaney, R. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *346*, 341-349.
- (6) Suzuki, H. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 703-715.
- (7) Nolan, A. M.; Tan, S. H.; Kounaves, S. P. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1244-1247.
- (8) Lee, H. J.; Hong, U. S.; Lee, D. K.; Shin, J. H.; Nam, H.; Cha, G. S. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3377-3383.
- (9) Fog, A.; Buck, R. P. *Sensors and Actuators* **1984**, *5*, 137-146.
- (10) Bezbaruah, A. N.; Zhang, T. C. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5726-5733.
- (11) Baur, J. E.; Spaine, T. W. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 208-216.

- (12) Wipf, D. O.; Ge, F.; Spaine, T. W.; Baur, J. E. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4921-4927.
- (13) Marzouk, S. A. M. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1258-1266.
- (14) Marzouk, S. A. M.; Ufer, S.; Buck, R. P.; Johnson, T. A.; Dunlap, L. A.; Cascio, W. E. *Anal. Chem.* **1998**, *70*.
- (15) Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H. *Science* **1997**, *278*, 838-840.
- (16) Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Merckel, D. A. S.; Owen, J. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3602-3609.
- (17) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. *Modern electrochemistry* Plenum: New York, 1973.
- (18) Park, S.; Chung, T. D.; Kim, H. C. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3046-3049.
- (19) Jeong, R.-A.; Hwang, J. Y.; Joo, S.; Chung, T. D.; Park, S.; Kang, S. K.; Lee, W.-Y.; Kim, H. C. *Biosens. Bioelecron.* **2003**, *19*, 313-319.
- (20) Chung, T. D.; Jeong, R.-A.; Kang, S. K.; Kim, H. C. *Biosens. Bioelecron.* **2001**, *16*, 1079-1087.
- (21) Trasatti, S.; Petrii, O. A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353-376.
- (22) Conway, B. E. *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *49*, 331-452.
- (23) Vetter, K. J.; Schultze, J. W. *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *34*, 131.
- (24) Bockris, J. O. M.; M., K. S. U. *Surface electrochemistry* Plenum: New York, 1993.
- (25) Geise, R. J.; Adams, J. M.; Barone, N. J.; Yacynych, A. M. *Biosens. Bioelecron.* **1991**, *6*, 151-160.
- (26) Madaras, M. B.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3832-3839.
- (27) Carelli, I.; Chiarotto, I.; Curulli, A.; Palleschi, G. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1793-1800.
- (28) Shoji, E.; Freund, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3383-3384.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템에 있어서, 상기 전극 시스템이 메조포러스 구조를 갖는 산화금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 산화금속이 전이금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 전이금속 산화물 전극의 표면에 전이금속과 전이금속 산화물이 평형상태로 존재하고, 상기 평형이 수소이온의 농도에 배타적으로 의존하는 것을 특징으로 하는 전극 시스템.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 산화금속이 산화백금인 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 산화백금 전극의 표면에 백금과 산화백금이 평형상태로 존재하고, 상기 평형이 수소이온의 농도에 배타적으로 의존하는 것을 특징으로 하는 전극 시스템.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한항에 있어서, 상기 산화금속 전극이 보호막에 의해 표면 코팅된 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 보호막이 전기화학적 증착에 의해 표면코팅된 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 보호막이 수소이온에 대해 선택성을 나타내는 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 보호막이 이온 교환성 무기물로 형성된 것을 특징으로 하는 전극시스템

청구항 10.

제6항에 있어서, 상기 보호막이 벤젠 고리를 포함한 중합체로 형성된 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메조포러스 구조의 산화금속 전극이 기준전극인 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 12.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 시스템이 pH 센서이고, 상기 메조포러스 구조를 갖는 산화금속 전극이 상기 pH 센서의 작동전극인 것을 특징으로 하는 전극시스템.

청구항 13.

분석하고자 하는 물질과의 전기화학적 반응에 의해 상기 물질을 정량화하는 전극시스템을 제공하는 단계, 여기서 상기 전극 시스템은 메조포러스 구조를 갖는 산화금속 전극을 포함함;

상기 전극 시스템을 분석하고자 하는 물질을 함유하는 분석 용액과 접촉시켜 전기화학적 반응을 유도하는 단계; 및
 생성된 전기적 신호로부터 분석하고자 하는 물질을 정량화하는 단계;를 포함하는 분석하고자 하는 물질의 정량화방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 산화금속이 전이금속의 산화물이고, 상기 전이금속 산화물 전극의 표면에 전이금속과 전이금속 산화물이 평형상태로 존재하고, 상기 평형이 수소 이온의 농도에 배타적으로 의존하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 상기 산화금속이 산화백금이고, 상기 산화백금 전극의 표면에 백금과 산화백금이 평형상태로 존재하고, 상기 평형이 수소이온의 농도에 배타적으로 의존하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제13항 내지 제15항 중 어느 한항에 있어서, 상기 산화금속 전극이 보호막에 의해 표면 코팅된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 보호막이 수소이온에 대해 선택성을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메조포러스 구조의 산화금속 전극이 기준전극인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

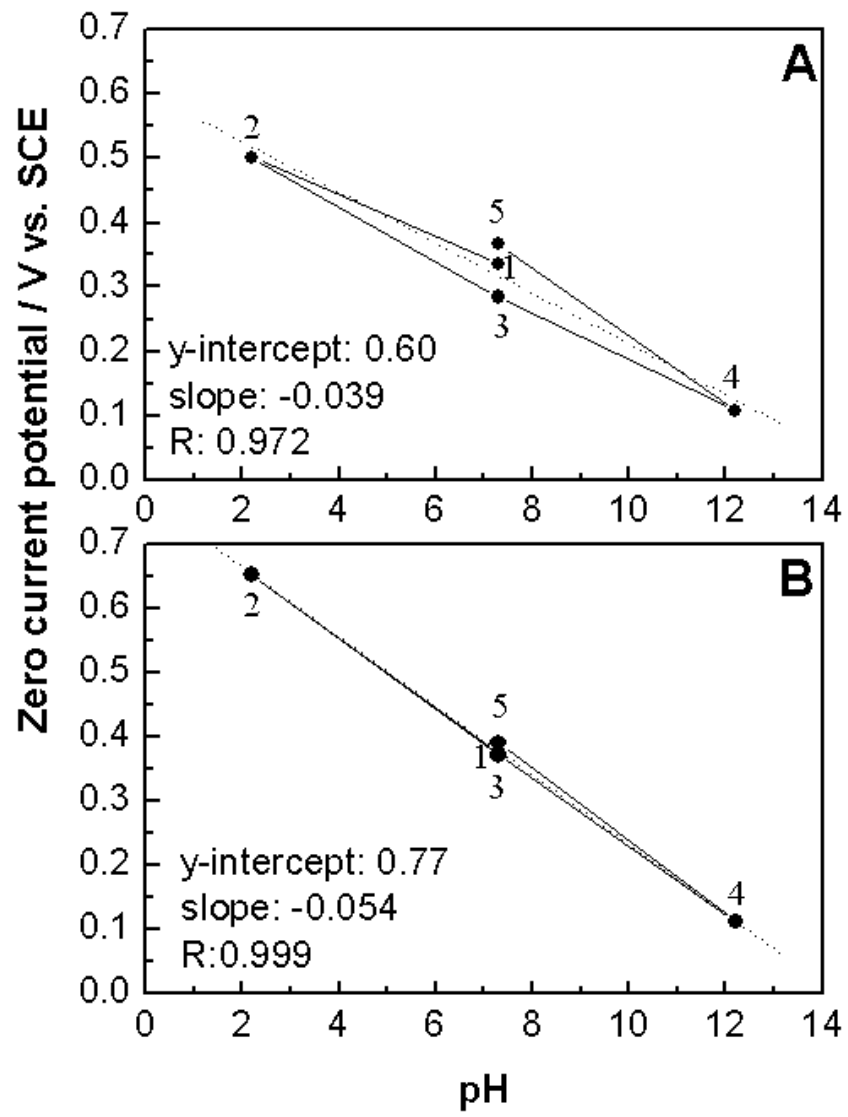
제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 시스템이 pH 센서이고, 상기 메조포러스 구조를 갖는 산화금속 전극이 상기 pH 센서의 작동전극인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

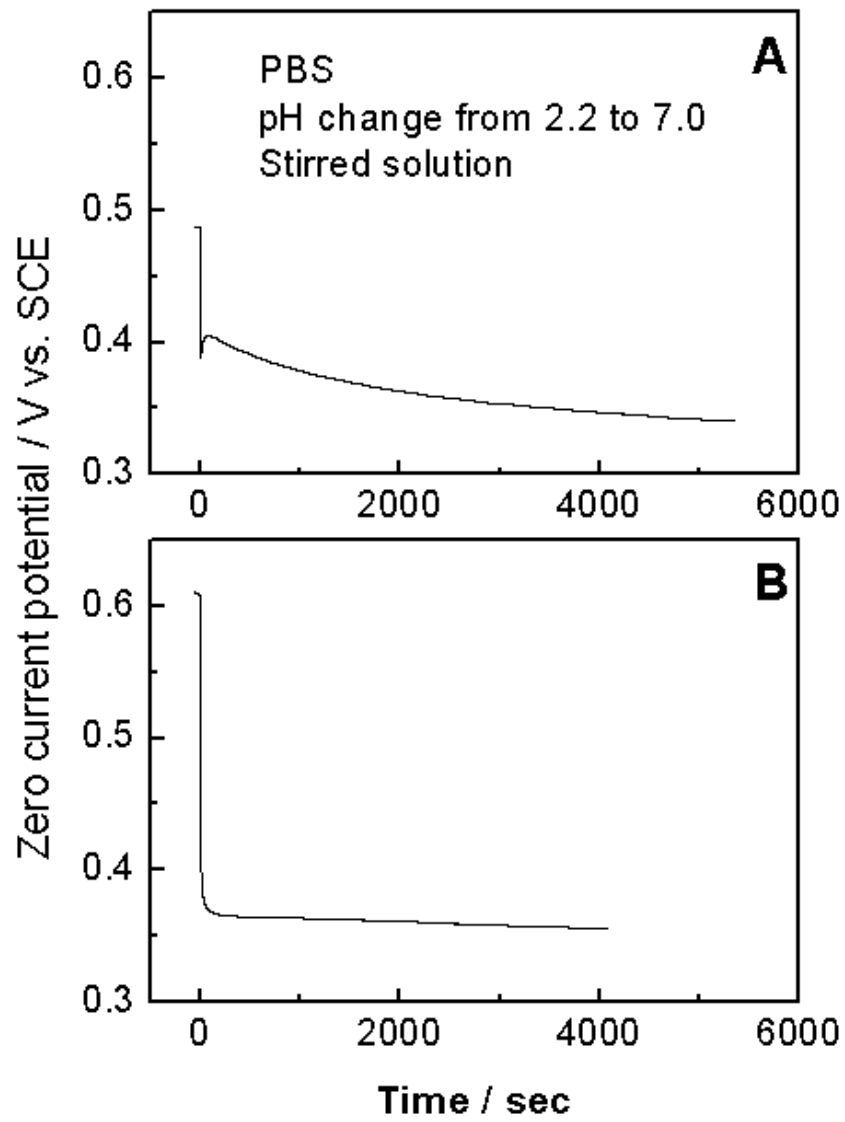
메조포러스 구조를 갖는 산화금속전극을 작동전극으로서 포함하는 pH 센서.

도면

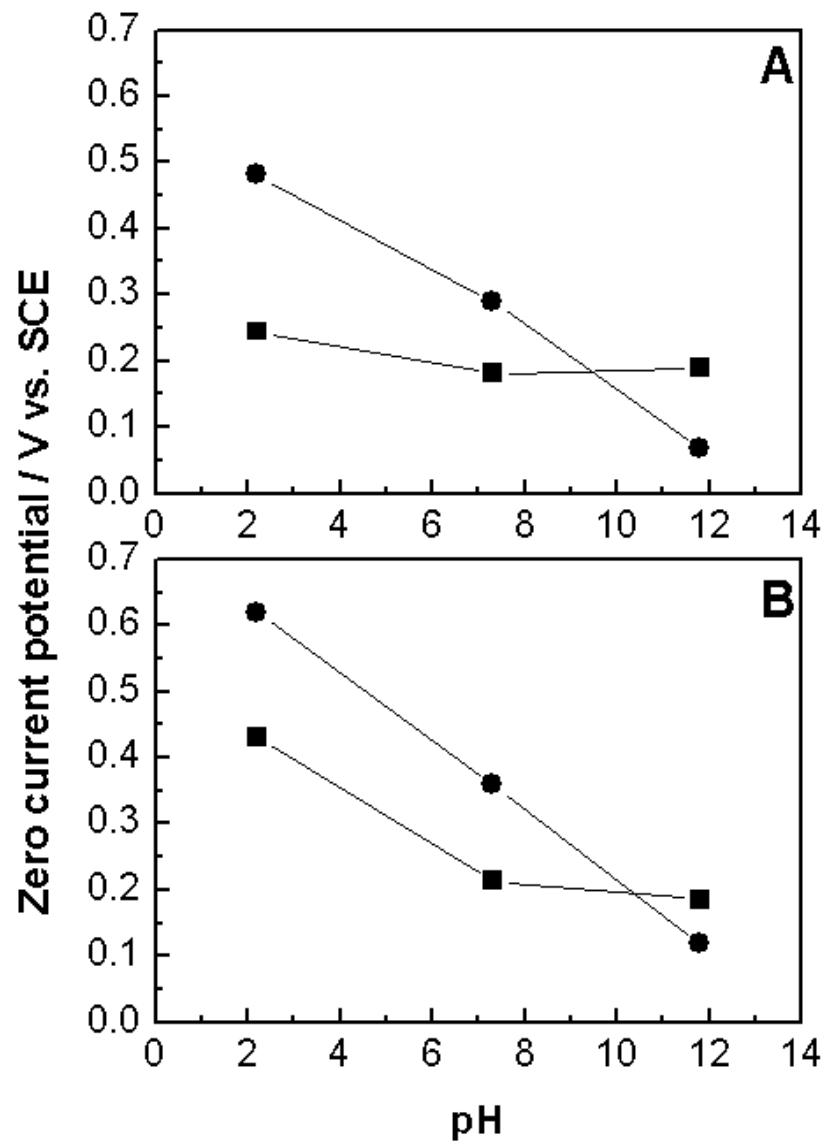
도면1



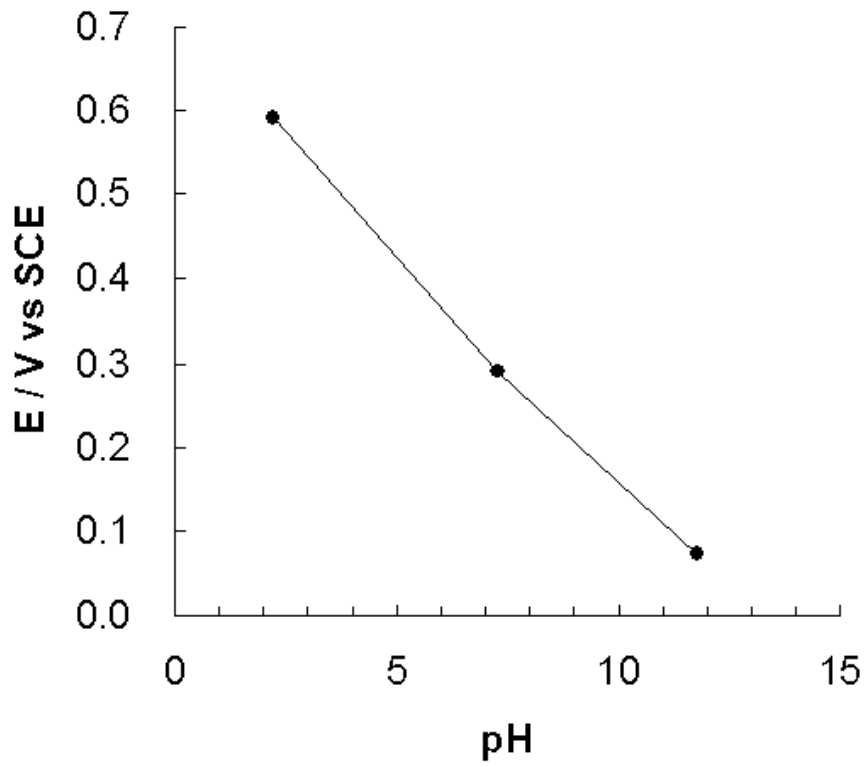
도면2



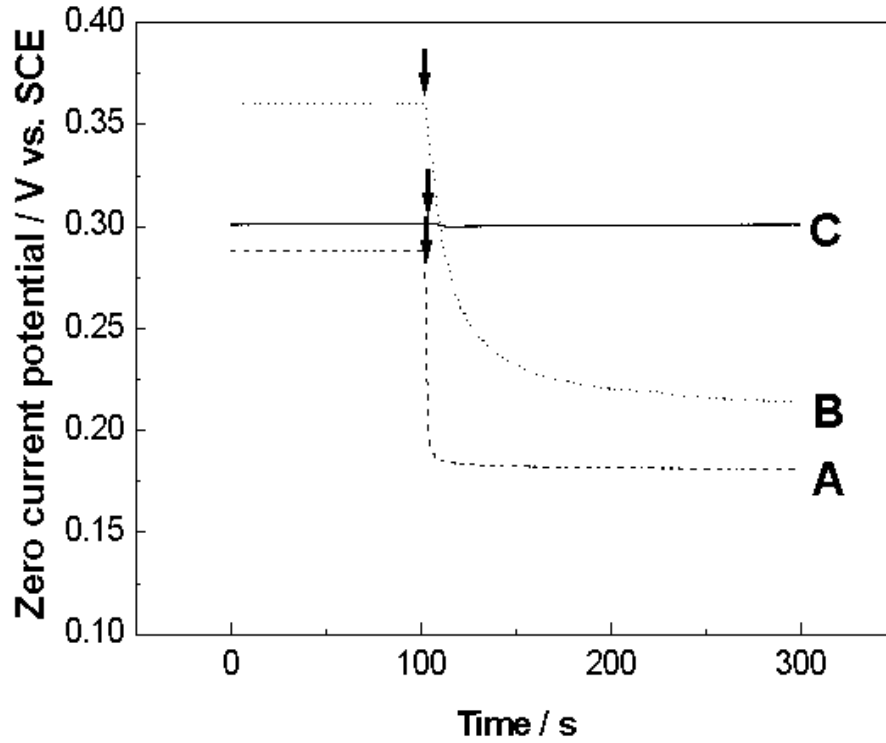
도면3



도면4



도면5



도면6

