

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0163456
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/30 (2006.01) G01N 21/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/30 (2013.01)
G01N 21/66 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0060742
(22) 출원일자 2023년05월10일
심사청구일자 2023년05월10일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김주훈
서울특별시 서초구 남부순환로 2183, 201동 1105호(방배동, 방배래미안타워)
이혜인
인천광역시 서구 봉오재3로 75, 107동 604호(가정동, 루원 호반베르디움 더센트럴)
(74) 대리인
특허법인 천지

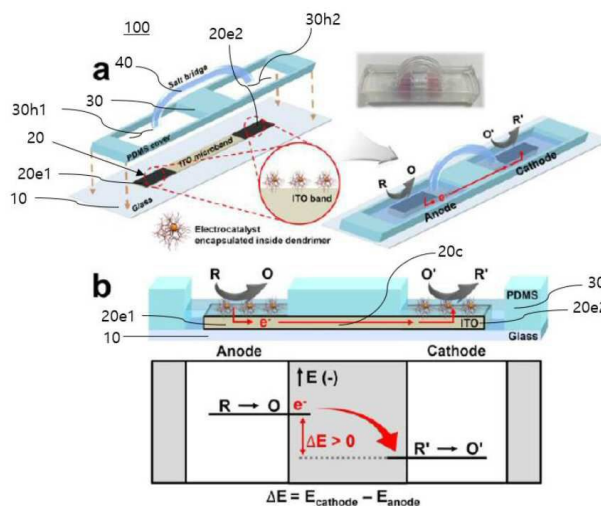
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 양극성 전극 기반 갈바닉 셀, 과산화수소 센서 및 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치

(57) 요약

구동전극 없이 자발적으로 산화-환원반응이 진행되는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판; 상기 기판 상에 배치되며, 제1 단부(End part) 및 상기 제1 단부와 대향되는 제2 단부를 포함하는 양극성 전극; 및 상기 제1 단부 및 상기 제2 단부의 사이를 덮는 커버부;를 포함하고, 상기 커버부는, 상기 제1 단부가 노출되는 제1 개구부 및 상기 제2 단부가 노출되는 제2 개구부를 포함하고, 상기 제1 단부 및 제2 단부는 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질된 것인, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 제공된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711141447
과제번호	2021R1A4A5032876
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	전기화학발광 기반 탐침 활용 에너지 변환 기초연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 배치되며, 제1 단부(End part) 및 상기 제1 단부와 대향되는 제2 단부를 포함하는 양극성 전극;

및

상기 제1 단부 및 상기 제2 단부의 사이를 덮는 커버부; 를 포함하고,

상기 커버부는,

상기 제1 단부가 노출되는 제1 개구부 및

상기 제2 단부가 노출되는 제2 개구부를 포함하고,

상기 제1 단부 및 제2 단부는,

서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질된 것인,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단부는 산화전극이고,

상기 제2 단부는 환원전극인,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매입자는

상기 제1 단부를 개질하는 제1 나노입자 및

상기 제2 단부를 개질하는 제2 나노입자를 포함하는,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 나노입자는,

각각 독립적으로 단일금속, 합금 다종금속, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 또는 코어-셸 구조의 나노입자인,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단일금속은

Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고,

상기 합금 다중금속 및 상기 코어-셸 구조의 나노입자는 각각 독립적으로

Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 포함하는,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 개구부는, 그 내부에 색상표시물질을 포함하고,

상기 제2 개구부는, 그 내부에 대상물질을 포함하는,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 색상표시물질은,

발색물질(Chromogenic material), 및 형광물질(Fluorogenic material) 중 어느 하나 이상을 포함하는,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 대상물질은,

산소용액 또는 과산화수소 용액을 포함하는

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 9

제1항에 있어서,

염 다리(Salt bridge); 를 더 포함하는,

양극성 전극 기반 갈바닉 셀.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는, 과산화수소 센서.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에 관한 것으로, 보다 구체적으로 양극성 전극 기반 갈바닉 셀, 과산화수소 센서 및 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양극성 전극은 외부 도선 연결 없이 전극으로 작용하여 다수의 양극성 전극을 쉽게 어레이(Array) 형태로 집적하여 다량/다종의 시료 센싱 시스템으로 활용 가치가 높다. 그러나 양극성 전극은 외부 도선의 연결 없이 전극으로 작용하기 때문에 직접적인 전류 측정에 어려움이 있었다.

[0003] 양극성 전극을 이루는 소재의 일 예시인 인듐주석산화물(Indium tin oxide; ITO)은 높은 전기전도도와 광학적으로 투명한 특성을 동시에 갖고 있기 때문에, 투명 전극 재료로 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 인듐주석산화물은 액정 디스플레이, 평판 디스플레이, 플라스마 디스플레이, 터치스크린, 전자종이, 유기발광다이오드, 태양전지, 정전기방지 코팅, 전자 방해 차폐물 등의 분야에서 전도성 코팅의 목적으로 사용되고 있다. 또한, 인듐주석산화물은 다양한 광학적 코팅, 건축물이나 자동차에서 가장 주목되는 적외선 반사 코팅 재료 등으로도 사용되며 가스 센서, 반사방지 코팅, 박셀(Vertical-cavity surface-emitting laser; VCSEL) 레이저에서 확대 반사경 등으로 사용되어 그 용도가 확대되고 있다.

[0004] 그런데, 일반적인 양극성 전극을 기반으로 하는 전기화학 시스템은 외부에서 전압을 인가하는 구동전극(Driving electrode)을 통해 양극성 전극의 양 단부에서 패러데이 반응(Faradaic reactions)을 위한 전위 차이를 필요로 할 수 있다. 이를 구현하기 위해서는 전기콘센트에 연결할 수 있는 연결단자가 추가적으로 필요한 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 전압을 인가하는 구동전극 없이도 자발적인 산화-환원반응을 진행할 수 있는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은, 자발적인 산화-환원반응으로 인한 패러데이 전류의 양을 형광 또는 비색 측정을 통해 광학적으로 판독할 수 있는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 과산화수소를 광학적으로 검출할 수 있는 과산화수소 센서를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 청구범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 측면에 따르면, 기관; 상기 기관 상에 배치되며, 제1 단부(End part) 및 상기 제1 단부와 대향되는 제2 단부를 포함하는 양극성 전극; 및 상기 제1 단부 및 상기 제2 단부의 사이를 덮는 커버부;를 포함하고, 상기 커버부는, 상기 제1 단부가 노출되는 제1 개구부 및 상기 제2 단부가 노출되는 제2 개구부를 포함하고, 상기 제1 및 제2 단부는, 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질된 것인, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 제공된다.

[0011] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 상기 제1 측면에 있어서 상기 제1 단부는 산화전극이고, 상기 제2 단부는 환원전

극일 수 있다.

- [0012] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서 상기 제1 단부를 개질하는 제1 나노입자 및 상기 제2 단부를 개질하는 제2 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 제1 및 제2 나노입자는 각각 독립적으로 단일금속, 합금 다중금속, 텐드리머로 캡슐화된 나노입자, 또는 코어-셸 구조의 나노입자일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 상기 제4 측면에 있어서 상기 단일금속은 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하고, 상기합금 다중금속 및 상기 코어-셸 구조의 나노입자는 각각 독립적으로 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서 상기 제1 개구부는, 그 내부에 색상표시물질을 포함하고, 상기 제2 개구부는, 그 내부에 대상물질을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 상기 제6 측면에 있어서 상기 색상표시물질은, 발색물질(Chromogenic material), 및 형광물질(Fluorogenic material) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 상기 제6 측면에 있어서 상기 대상물질은 산소용액 또는 과산화수소 용액을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서 염 다리(Salt bridge)를 더 포함하는, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 제공될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 제10 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는, 과산화수소 센서가 제공될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 제11 측면에 따르면, 상기 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는, 산소환원반응 촉매의 스크리닝 장치가 제공될 수 있다.
- [0021] 상기 과제에 해결 수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시예를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 측면(Aspect)에 따르면, 전압을 인가하는 구동전극 없이도 자발적인 산화-환원반응을 진행할 수 있는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 자발적인 산화-환원반응으로 인한 패러데이 전류의 양을 형광 또는 비색 측정을 통해 광학적으로 판독할 수 있는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 과산화수소를 광학적으로 검출할 수 있는 과산화수소 센서 또는 산소환원반응 촉매의 스크리닝 장치를 제공할 수 있다.
- [0025] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는 과산화수소 센서의 모식도이다.
- 도 3은 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 제1 단부 및 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질된 시편 (i), 상기 시편 (i)와 달리 제2 단부가 합성에 2(Au₂₀₀)로 개질된 대조군 시편 (ii), 및 상기 시편 (i)와 달리 과산화수소 용액이 제2 개구부에 채워지지 않는 대조군 시편 (iii)의 광학이미지(Optical image)이다.
- 도 4는 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 과산화수소의 농도가 50 내지 2,000 μM 로 조절됨에 따라 달라지는 형광($\times 10^3$ a.u) 스펙트럼이다.

도 5의 (a)는 Pt 나노입자의 존재 하에 4-클로로-1-나프톨(4-CN)이 산화되어 벤조-4-클로로헥사디엔(4-CD)으로 변환되는 반응식이고, 도 5의 (b)는 실시예 2-1의 과산화수소 센서의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과이며, 도 5의 (c)는 과산화수소의 농도에 따른 실시예 2-1의 과산화수소 센서의 색도 세기(Colorimetric intensity)에 관한 프로파일이다.

도 6의 (a)는 실시예 2-2의 과산화수소 센서의 산화-환원반응이 일어나는 모식도이고, 도 6의 (b)는 실시예 2-2의 과산화수소 센서(ii, iv)를 포함하는 3전극 시스템의 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 결과(Cyclic voltammogram)이며, 도 6의 (c)는 1 mM의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 을 포함하는 100 mM의 KNO_3 를 (i) 작업전극인 ITO 전극을 포함하는 3전극 시스템 시편 및 (ii) Pt/ITO 전극을 포함하는 3전극 시스템 시편에 적용한 순환전압전류법 결과이다.

도 7의 (a)는 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치의 자발적 산화-환원반응을 나타내는 모식도이고, 도 7의 (b)는 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치(ii)와 대조군 (i) 및 (iii) 시편의 3전극 시스템의 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 결과이며, 도 7의 (c)는 제2 개구부에 산소가 포화된 100 mM 아세테이트 버퍼(pH=4.0)를 채운 다음 반응시간이 1분이 경과된 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치(i) 및 상기 장치 (i)과 달리 제2 개구부에 질소가 포화된 100 mM 아세테이트 버퍼(pH=4.0)를 채운 대조군 장치 (ii) 각각의 광학이미지이다.

도 8의 (a)는 실시예 3의 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 원형의 제1 단부가 합성에 1-1(Pt_{200})로 개질된 경우, 팬 모양(Fan-shaped)의 제2 단부가 각각 합성에 1-2(Pt_{350}), 합성에 1-3(Pt_{550}) 및 합성에 1-4(Pt_{1320}), 합성에 2(Au_{200}), 및비교합성에 1(Pt/C)로 개질된 모식도이고, 도 8의 (b)는 도 8의 (a)의 제1 단부(Anode)에 관한 광학현미경 사진이고, 도 8의 (c)는 도 8의 (b)에서 시간(s)의 경과에 따른 흰색 원(i~v) 영역의 각각의 형광세기를 나타낸 것이며, 도 8의 (d)는 제1 단부 영역의 3.8초에서 3D 공초점 형광이미지(3D confocal fluorescence image)이고, 도 8의 (e)는 도 8의 (a) 내지 (d)를 실험하는 과정에서 형광이미지인 상부 이미지와 광학이미지인 하부 이미지가 결합된 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥 상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서 용어 '내지'를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 상기 용어의 앞과 뒤에 기재된 값을 각각 하한 값과 상한 값으로 포함하는 수치의 범위를 나타낸다. 임의의 수치범위의 상한과 하한으로의 수치 값이 각각 복수 개로 개시된 경우, 본 명세서에서 개시하는 수치의 범위는 복수의 하한 값 중 임의의 하나의 값 및 복수의 상한 값 중 임의의 하나의 값을 각각 하한 값 및 상한 값으로 하는 임의의 수치의 범위로 이해될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 측면에 따르면, 기관; 상기 기관 상에 배치되며, 제1 단부(End part) 및 상기 제1 단부와 대향되는 제2 단부를 포함하는 양극성 전극; 및 상기 제1 단부 및 상기 제2 단부의 사이를 덮는 커버부;를 포함하고, 상기 커버부는, 상기 제1 단부가 노출되는 제1 개구부 및 상기 제2 단부가 노출되는 제2 개구부를 포함하고, 상기 제1 단부 및 제2 단부는, 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질된 것인, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 제공된다. 한편, 일반적인 양극성 전극을 기반으로 하는 전기화학 시스템은 외부에서 전압을 인가하는 구동전극(Driving electrode)을 통해 양극성 전극의 양 단부에서 패러데이 반응(Faradaic reactions)을 위한 전위 차이를 필요로 하였다. 이를 구현하기 위해 전기콘센트에 연결할 수 있는 연결단자가 필요한 문제점이 있었다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 자발적인 전기화학반응이 일어날 수 있도록 상기 제1 단부 및 상기 제2 단부를 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질함으로써 양극성 전극의 제1 단부가 산화반응이 일어나는 산화전극 역할을 수행하고, 제2 단부가 환원반응이 일어나는 환원전극 역할을 수행하도록 유도할 수 있다. 이에 따라 전압을 인가하는 구동전극 없이도 자발적인 산화-환원반응을 진행하며, 자발적인 산화-환원반응으로 인한 패러데이 전류의 양을 형광 및 비색 측정을 통해 광학적으로 관측할 수 있는 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이 구현될 수 있다. 더욱 구체적으로 산화반응이 일어나는 제1 단부가 촉매입자로 개질됨으로써 산화반응이 일어나는 전위가 음의 방향으로 높아지고, 환원반응이 일어나는 제2 단부가 촉매입자로 개질됨으로써 환원반응이 일어나는 전위가 양의 방향으로 높아질 수 있다. 결과적으로 산화전극인 제1 단부의 전위와 환원전극인 제2 단부의 전위 차에 의한 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적인 산화-환원반응이 진행될 수 있다.
- [0030] 이하에서는, 도면을 참고하여 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[0031] 1. 양극성 전극 기반 갈바닉 셀

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀이다.

[0033] 도 1을 참고하면, 본 발명에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀(100)은 기관(10), 양극성 전극(20), 커버부(30) 및 염 다리(40)를 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 기관(10)은 양극성 전극 기반 갈바닉 셀의 세부 구성요소를 전체적으로 지지할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 기관(10)은 유리기관, 플라스틱 기관 및 가요성 기관으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 다만 본 발명의 기술사상이 기관의 재료나 형상에 제한되지 않지만, 전극의 유용성을 고려할 때 광의 투과가 원활한 투명 기관이 바람직할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 양극성 전극(20)은 산화전극에서 나온 전자가 환원전극으로 이동하는 통로 역할을 할 수 있다.

[0037] 구체적으로 상기 양극성 전극(20)은 제1 단부(20e1) 및 상기 제1 단부(20e1)와 대향되는 제2 단부(20e2) 및 상기 제1 단부(20e1) 및 상기 제2 단부(20e2) 사이에 배치되는 중앙부(20c)를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 및 제2 단부가 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질됨으로써 자발적인 산화-환원반응이 일어날 수 있는 갈바닉 셀이 구현될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극성 전극(20)의 상면을 기준으로 제1 단부(20e1), 제2 단부(20e2) 및 상기 중앙부(20c)가 차지하는 면적의 비율(제1 단부의 면적: 중앙부의 면적: 제2 단부의 면적)은 1: 0.4: 1 내지 1: 20: 1일 수 있고, 구체적으로 1: 1.7: 1 내지 1: 20: 1일 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 양극성 전극(20)은 인듐주석산화물(Indium tin oxide; ITO), 불소가 도핑된 산화주석(Fluorine doped tin oxide; FTO), 탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT), 탄소페이스트(Carbon paste), 열분해 탄소(Pyrolytic carbon) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 다만 본 발명의 기술사상이 이에 제한되는 것은 아니고 외부도선의 연결 없이 전기전도성을 띄는 전극이면 모두 적용될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 제1 단부(20e1) 및 제2 단부(20e2)는 서로 동일하거나 상이한 촉매입자로 개질된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제1 단부(20e1)는 제1 나노입자로 개질된 것이고, 상기 제2 단부(20e2)는, 제2 나노입자로 개질된 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 단부(20e1)가 상기 제1 나노입자로 개질되고 상기 제2 단부(20e2)가 상기 제2 나노입자로 개질됨으로써, 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적으로 산화-환원반응이 일어날 수 있다. 여기서 제1 단부(20e1)는 산화전극(Anode)이고 제2 단부(20e2)는 환원전극(Cathode)일 수 있다. 이 경우, 상기 촉매입자로 산화전극인 제1 단부의 전위와 환원전극인 제2 단부의 전위 차에 의한 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적인 산화-환원반응을 유도할 수 있는 촉매입자면 특별히 제한되지 않고 다양하게 선택될 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 제1 및 제2 나노입자는 각각 독립적으로 단일금속, 합금 다중금속, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles; DENs) 또는 코어-셸 구조의 나노입자일 수 있다. 일 예시에 따르면, 상기 단일금속은 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 다른 예시에 따르면, 상기 합금 다중금속 및 상기 코어-셸 구조의 나노입자는 각각 독립적으로 Pt, Au, Pd, Ni, Fe 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 포함할 수 있다. 또 다른 예시에 따르면, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자에서 캡슐화된 나노입자는 상술한 단일금속, 합금다중금속 또는 코어-셸 구조의 나노입자를 포함할 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자에서 상기 덴드리머는, 폴리아미도아민(Polyamidoamine; PAMAM)일 수 있다.

[0043] 구체적으로 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자에서 상기 덴드리머의 말단 관능기는, 아민기일 수 있고, 상기 아민기는, 상기 양극성 전극의 표면과 화학적 결합할 수 있다. 즉, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자는, 상기 제1 단부 및 상기 제2 단부 전부와 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)에 의해 화학적으로 결합할 수 있다. 예를 들어, 상기 덴드리머로 캡슐화된 나노입자와 상기 양극성 전극의 화학적 결합을 유도하기 위해, 순환전압전류법으로 양극성 전극에 초기 전압 1.20V와 1.75 V (vs Ag/AgCl) 사이에서 3회 순환하여 전압을 인가할 수 있다. 이 때, 전압 순환 횟수는 2 또는 3 cycle, 주사 속도는 5 내지 10 mV/s일 수 있다. 다만, 경우에 따라 초기 전압(1.2V)은 부가적인 환원 반응이 일어나지 않을 정도로 음의 방향(약 -0.1 V)으로 달라질 수 있고, 1.75

V도 ITO 전극의 분해(Degradation)가 일어나지 않을 정도로 양의 방향(약 $\sim 1.9V$)으로 달라질 수 있다. 상기 주사 속도의 범위가 상기 수치 범위 미만일 경우 덴드리머로 캡슐화된 나노입자의 고정 시간이 늘어나 비효율적일 수 있고, 상기 수치 범위를 초과할 경우 고정 효율이 낮아지는 문제점이 생길 수 있다. 만약 순환전압전류법에 의해 전압을 인가하지 않고, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자 용액에 양극성 전극을 침지하는 방법을 이용할 경우, 제1 및 제2 단부가 충분히 개질 또는 기능화되지 못할 수 있다.

- [0044] 본 발명에 따른 중앙부(20c)는 촉매입자로 개질되지 않은 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 제1 단부(20e1) 및 상기 제2 단부(20e2)를 개질하고 상기 중앙부(20c)를 개질하지 않음으로써, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 산화-환원 반응이 물리적 및 전기화학적으로 분리되어 진행될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 커버부(30)는 제1 개구부에 채워진 물질과 제2 개구부에 채워진 물질이 서로 혼합되는 것을 방지하는 분리막 역할을 할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 커버부(30)는 상기 제1 단부(20e1) 및 상기 제2 단부(20e2)의 사이를 덮는다. 구체적으로 상기 커버부(30)가 상기 제1 단부(20e1) 및 상기 제2 단부(20e2)의 사이를 덮음으로써, 제1 개구부에 채워진 물질과 제2 개구부에 채워진 물질이 서로 혼합되지 않을 수 있다.
- [0047] 예를 들어, 상기 커버부(30)는 기관과 접촉력이 우수한 재료 중에서 적절히 선택될 수 있다. 일 예시에 따르면, 기관이 유리 기관일 경우 상기 커버부는 PDMS(polydimethylsiloxane)을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 커버부(30)를 제조하기 위해 3D 프린터 장치를 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 커버부(30)는 3D 프린터 장치를 이용하여 상기 커버부(30)의 형상과 대응되는 몰드에 액상의 PDMS 수지를 넣어 제조될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 커버부(30)는 상기 제1 단부(20e1)가 노출되는 제1 개구부(30h1) 및 상기 제2 단부(20e2)가 노출되는 제2 개구부(30h2)를 포함한다.
- [0050] 본 발명에 따른 제1 개구부(30h1)는 그 내부에 색상표시물질을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 개구부의 내부에 색상표시물질이 포함됨으로써 갈바닉 셀에서 전기화학적 산화-환원반응이 자발적으로 진행되는 것을 광학적으로 확인할 수 있다.
- [0051] 구체적으로 상기 색상표시물질은 발색물질(Chromogenic material), 및 형광물질(Fluorogenic material) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 색상표시물질에 발색물질(Chromogenic material), 및 형광물질(Fluorogenic material) 중 어느 하나 이상이 포함됨으로써 갈바닉 셀에서 전기화학적 산화-환원반응이 자발적으로 진행되는 것을 광학적으로 확인할 수 있다.
- [0052] 예를 들어 상기 발색물질은 4-클로로-1-나프톨(4-Chloro-1-naphthol, 4-CN), 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘(3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine; TMB) 등을 포함할 수 있다. 여기서 발색물질은 제1 단부 및 제2 단부가 모두 덴드리머로 캡슐화된 나노입자에 의해 개질됨으로써 산화될 수 있다. 일 예시에 따르면 4-클로로-1-나프톨(4-Chloro-1-naphthol, 4-CN)은 산화되어 벤조-4-클로로헥사디에논(Benzo-4-chlorohexadienone; 4-CD)으로 변환될 수 있고, 이 때 벤조-4-클로로헥사디에논은 보라색으로 발색할 수 있다.
- [0053] 예를 들어 상기 형광물질은 아세틸-3,7-디하이드록시페녹사진(Acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine; Amplex Red)을 포함할 수 있다. 여기서 형광물질은 제1 단부 및 제2 단부가 모두 촉매입자에 의해 개질됨으로써 산화될 수 있다. 일 예시에 따르면, 아세틸-3,7-디하이드록시페녹사진은 산화되어 RSF(Resorufin)로 변환될 수 있고 이 때 핑크색을 나타내는 RSF(Resorufin)은 형광을 나타낼 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 제2 개구부(30h2)는 그 내부에 대상물질을 포함할 수 있다. 여기서 대상물질은 양극성 전극 기반 갈바닉 셀의 산화전극으로부터 전자를 받아 환원될 수 있는 물질일 수 있다. 구체적으로 대상물질의 종류에 따라 양극성 전극 기반 갈바닉 셀의 용도가 달라질 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 상기 대상물질은 산소용액 또는 과산화수소 용액을 포함할 수 있다. 여기서 대상물질에 포함된 산소 또는 과산화수소는 전자를 받아 물로 변환되는 환원반응이 진행될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀(100)은 상기 색상표시물질 및 상기 대상물질을 연결하는 염 다리(Salt bridge)(40)를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 염 다리는 이온의 통로 역할을 하여 이온의 불균형을 해소하여 전류가 발생하는데 기여할 수 있다. 염 다리는 염 다리의 양이온이 환원전극 쪽으로 이동하고 음이온은 환원전극에서 염 다리 쪽으로 이동시켜

전하의 축적을 정확히 상쇄해 빠르게 평형을 이루는 내부 회로의 전기적 중성을 유지할 수 있다. 만약 염다리를 사용하지 않을 경우 전지 반응의 진행에 따라 한 곳의 반쪽 전지에는 양전하가, 반대쪽의 반쪽 전지에는 음전하가 축적되게 되고, 이내 반응이 중지됨으로써 전기의 생산 역시 중단될 수 있다.

[0058] 2. 과산화수소 센서

[0059] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는, 과산화수소 센서가 제공될 수 있다. 구체적으로 산화전극인 제1 단부의 전위와 환원전극인 제2 단부의 전위 차에 의한 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적인 산화-환원반응이 진행될 수 있다. 구체적으로 상기 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에 채워진 색상표시물질이 산화되어 전자를 잃어버릴 수 있다. 상기 산화반응을 통해 잃어버린 전자는 양극성 전극을 통해 제2 단부로 이동할 수 있다. 이 때 이동된 전자는 제2 개구부에 포함된 과산화수소 용액과 반응하여 물을 생성할 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 이용할 경우 과산화수소를 빠르게 센싱할 수 있다.

[0060] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는 과산화수소 센서의 모식도이다.

[0061] 도 2를 참고하면, 산화반응이 일어나는 제1 단부가 촉매입자로 개질됨으로써 산화반응이 일어나는 전위가 음의 방향으로 높아지고, 환원반응이 일어나는 제2 단부가 촉매입자로 개질됨으로써 환원반응이 일어나는 전위가 양의 방향으로 높아질 수 있다. 결과적으로 덴드리머로 캡슐화된 Pt 나노입자로 제1 및 제2 단부가 동일하게 개질될 경우 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적으로 산화-환원반응이 일어날 수 있다.

[0062] 3. 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치

[0063] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 포함하는, 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치가 제공될 수 있다. 구체적으로 산화전극인 제1 단부의 전위와 환원전극인 제2 단부의 전위 차에 의한 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적인 산화-환원반응이 진행될 수 있다. 구체적으로 상기 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에 채워진 색상표시물질이 산화되어 전자를 잃어버릴 수 있다. 상기 산화반응을 통해 잃어버린 전자는 양극성 전극을 통해 제2 단부로 이동할 수 있다. 이 때, 이동된 전자는 제2 개구부에 포함된 산소포화용액과 반응하여 물을 생성할 수 있다. 이러한 원리로 산소환원반응용 촉매를 빠르게 스크리닝할 수 있는 장치가 구현될 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0065] [합성예 1-1: 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Pt₂₀₀)의 합성]

[0066] 10 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Sigma-Aldrich社의 Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 대하여, 200 mol 당량에 해당하는 K₂PtCl₄ 수용액을 첨가한 백금 이온과 덴드리머의 혼합물을 76시간 동안 교반하였다. 즉, 백금 이온을 덴드리머 내부의 아민기와 배위결합시켜 백금 이온과 덴드리머의 혼합물을 제조하였다. 이후, 백금 이온과 덴드리머의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 화학양론적 양보다 약 20배를 초과하는 양의 NaBH₄ 수용액을 천천히 첨가한 후, 24시간 동안 밀폐된 용기에 방치하여 백금 이온을 완전히 환원시켰다. 그 결과 수득된 덴드리머로 캡슐화된 백금 나노입자 용액을 셀룰로오스 투석 주머니(Cellulose dialysis sacks)로 투석하여 불순물을 제거하고 정제된 형태의 덴드리머로 캡슐화된 백금 나노입자(이하, 'Pt₂₀₀'라 함) 용액을 수득하였다.

[0067] [합성예 2: 덴드리머로 캡슐화된 나노입자(Au₂₀₀)의 합성]

[0068] 10 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(Sigma-Aldrich社의 Amine-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 200 mol 당량에 해당하는 HAuCl₄ 수용액을 첨가한 후 20분간 교반하였다. 이 후, 금 이온 전구체 양의 20 mol 당량에 해당하는 NaBH₄ 수용액을 첨가하여 20분 동안 금 이온을 환원시켰다. 합성예 1-1과 동일하게 수득된 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자 용액을 투석하여 정제하였고, 그 결과 덴드리머로 캡슐화된 금 나노입자(이하 'Au₂₀₀'라 함) 수용액을 수득했다.

[0069] [제조준비에 1: 제1 및 제2 단부가 모두 개질된 양극성 전극의 제조]

[0070] 이하, 설명의 편의를 위해 인듐주석산화물을 'ITO'라 명명하고 인듐주석산화물층을 'ITO층'이라 명명한다.

[0071] (a) 단계: ITO 마이크로밴드 양극성 전극을 제조하는 단계;

[0072] 먼저, ITO층이 코팅된 유리 슬라이드(ITO-coated glass slide)를 아세톤, 에탄올, 탈이온수 순서대로 초음파 세척한 후, 질소 기류 하에서 건조하였다. 이어서, 건조된 ITO층이 코팅된 유리 슬라이드를 2 분 동안 중간 전원으로 플라즈마 클리너(Plasma cleaner)로 세척한 후, 30 초 동안 6,000 rpm으로 포토레지스트 조성물(Merck社 AZ P4330-RS)을 상기 ITO층이 코팅된 유리 슬라이드 위에 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅된 포토레지스트 조성물을 115 °C에서 5 분 동안 베이킹한 후, 그 결과물을 포토마스크 노광기(Photomask aligner) 위에 올려놓아 180 초 동안 자외선에 노출시켰다. 노출된 포토레지스트막을 현상액(Merck社 AZ 400K(1:4))으로 8 분 동안 현상한 후, 현상된 결과물을 탈이온수로 행구고 90 °C에서 5 분 동안 베이킹하였다. 다음으로 ITO층이 코팅된 유리 슬라이드를 식각액(Transene社 CE-100)으로 65 °C에서 4 분 동안 식각하였고, 아세톤에 의해, 자외선에 비노출된 포토레지스트막은 제거되었다. 최종적으로 패터닝된 ITO층이 코팅된 유리 슬라이드를 에탄올 및 탈이온수 순서대로 세척하여 길이가 22 mm이고 폭이 1 mm인 ITO 마이크로밴드 양극성 전극을 제조하였다.

[0073] (b) 단계: 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 ITO 마이크로밴드 양극성 전극의 제1 단부 및 제2 단부에 고정화하는 단계;

[0074] 제1 단부를 개질하는 단계:

[0075] 정전위기(Potentiostat)와 전기적으로 연결하기 위해 전도성 접착테이프를 제1 단부(길이: 6 mm 폭: 1 mm; 면적: 6 mm²)와 대향되는 제2 단부에 부착시킨 상태에서, ITO 마이크로밴드 양극성 전극 중 상기 제1 단부를 개질하기 위해 LiClO₄(0.1 M)를 포함하는 텐드리머로 캡슐화된 제1 나노입자 용액(10 μM)으로 노출시킨 후, 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry)으로 1.20 V와 1.75 V(Ag/AgCl) 사이에서 3회 순환하여 PtDENs의 말단 아민기와 제1 단부가 화학적으로 결합되게 유도하였다. 제1 단부가 개질된 ITO 마이크로밴드 양극성 전극을 탈이온수로 행군 후, 10 분 동안 탈이온수 내에서 초음파 처리하고, 이어서 질소 기류 하에서 건조하였다.

[0076] 제2 단부를 개질하는 단계:

[0077] 이후 상기 제1 단부와 대향되는 제2 단부(길이: 6 mm 폭: 1 mm; 면적: 6 mm²)를 개질하기 위해, 상술한 방법과 동일한 방법으로 텐드리머로 캡슐화된 제2 나노입자 용액(10 μM)을 이용하여 개질하였다. 그 결과 제1 단부와 제2 단부가 모두 개질된 ITO 양극성 전극을 제조하였다.

[0078] [실시예 1: 양극성 전극 기반 갈바닉 셀의 제조]

[0079] 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; 이하 'PDMS'라 한다)으로 이루어진 커버부는 3D 프린터 장치(Ender-3 Pro)에 의해 제조된 3D 금형에 의해 주조되었다. PDMS의 단위체와 경화제(Dow Sili-cones社 SYLGARDTM 184 실리콘 엘라스토머)가 10:1의 중량비로 혼합된 혼합물을 페트리 접시의 3D 금형에 부은 후, 50 °C에서 4 시간 동안 경화하여 예비 PDMS 커버부를 제조하였다. 상기 예비 PDMS 커버부를 크기에 맞게 자른 후, 제1 단부 및 제2 단부가 외부로 노출되도록 상기 제조준비에 1에 따른 ITO 양극성 전극에 부착하여 제1 개구부(산화반응부) 및 제2 개구부(환원반응부)를 형성하였다.

[0080] [실시예 2: 과산화수소 센서]

[0081] 실시예 2-1: 제1 개구부에 발색시약을 채운 경우

[0082] 상기 실시예 1에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 상기 제1 개구부에 발색시약인 3 mM의 4-클로로-1-나프톨(4-chloro-1-naphthol, 4-CN)을 포함하는 80 mM의 N₂-퍼지된 인산완충액(pH 7.4)을 채웠고, 상기 제2 개구부에 H₂O₂ 대상용액(Target solutions)을 포함하는 100 mM의 아세트이트 버퍼(pH 4.0)를 채웠다. 여기서 아세트이트 버퍼는 발색반응 이전에 질소로 퍼지되었다.

[0083] 실시예 2-2: 제1 개구부에 형광시약을 채운 경우

[0084] 상기 실시예 1에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 상기 제1 개구부에 형광시약인 1 mM의 아세틸-3,7-디하이드록시페녹사진(Acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine; Amplex Red)을 포함하는 90 mM의 N₂-퍼지된 인산완충액

(pH 7.4)을 채웠고, 상기 제2 개구부에 H₂O₂ 대상용액(Target solutions)을 포함하는 100 mM의 아세테이트 버퍼(pH 4.0)를 채웠다. 여기서 아세테이트 버퍼는 형광반응 이전에 질소로 퍼지되었다.

[실시예 3: 산소환원반응 촉매의 스크리닝 장치]

실시예 3-1: 제1 개구부에 발색시약을 채운 경우

상기 실시예 1에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 상기 제1 개구부에 발색시약인 3 mM의 4-클로로-1-나프톨(4-Chloro-1-naphthol, 4-CN)을 포함하는 80 mM의 N₂-퍼지된 인산완충액(pH 7.4)을 채웠고, 상기 제2 개구부에 산소가 포화된 100 mM의 아세테이트 버퍼(pH 4.0)를 채웠다.

실시예 3-2: 제1 개구부에 형광시약을 채운 경우

상기 실시예 1에 따른 양극성 전극 기반 갈바닉 셀에서 상기 제1 개구부에 형광시약인 1 mM의 아세틸-3,7-디하이드록시페녹사진(Acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine; Amplex Red(AR))을 포함하는 90mM의 N₂-퍼지된 인산완충액(pH 7.4)을 채웠고, 상기 제2 개구부에 산소가 포화된 100 mM의 아세테이트 버퍼(pH 4.0)를 채웠다.

[실험예 1: 실시예 2-2의 과산화수소 센싱 원리]

도 3은 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 제1 단부 및 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질된 시편 (i), 상기 시편 (i)와 달리 제2 단부가 합성에 2(Au₂₀₀)로 개질된 대조군 시편 (ii), 및 상기 시편 (i)와 달리 과산화수소 용액이 제2 개구부에 채워지지 않는 대조군 시편 (iii)의 광학이미지(Optical image)이다.

도 3을 참고하면, 시편 (i) 만이 유일하게 대조군 시편 (ii) 및 대조군 시편 (iii)와 달리 무색의 Amplex Red(AR)의 산화반응 및 과산화수소의 환원반응이 자발적으로 동시에 진행됨에 따라 제1 개구부에 채워진 용액이 핑크색으로 변환되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 상기 시편 (i) 및 (ii)를 서로 비교하면 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질될 때 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아져 자발적으로 산화-환원반응이 일어나는 것을 유추할 수 있다. 만약 제2 단부가 합성에 2(Au₂₀₀)로 개질될 경우 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 낮아져 자발적으로 산화-환원반응이 일어나지 않는 것을 유추할 수 있다.

또한, 대조군 시편 (iii)의 경우 제2 개구부에 과산화수소 용액이 포함되지 않아, 전자를 받을 대상물질이 없어 산화-환원반응이 진행되지 않았다.

[실험예 2: 과산화수소의 농도에 따른 형광세기 측정]

도 4는 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 과산화수소의 농도가 50 내지 2,000 μM 로 조절됨에 따라 달라지는 형광($\times 10^3$ a.u) 스펙트럼이다. 여기서 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 제1 단부 및 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질되었다. 구체적으로 상기 형광 스펙트럼을 분석하기 위해 FluoroMate FS-2 fluorometer(Scinco Co., Ltd., Korea)를 이용하였고, 반응시간은 20 분, 여기 파장은 520 nm, PMT 전압은 550 V의 조건에서 수행되었다.

도 4를 참고하면, 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 선형적으로 형광세기가 강해지는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 과산화수소의 농도와 형광세기를 플롯팅한 결과, 0.997의 상관계수(Correlation coefficient)를 나타냈음을 확인할 수 있다.

[실험예 3: 과산화수소 센서의 UV-vis 흡수 스펙트럼]

도 5의 (a)는 Pt 나노입자의 존재 하에 4-클로로-1-나프톨(4-CN)이 산화되어 벤조-4-클로로헥사디에논(4-CD)으로 변환되는 반응식이다.

도 5의 (b)는 실시예 2-1의 과산화수소 센서의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과이다. 도 5의 (b)에서 i는 제2 개구부에 3 mM의 과산화수소 용액을 채우기 이전이고 ii는 제2 개구부에 3 mM의 과산화수소 용액을 채운 이후의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다. 여기서 반응시간은 5 분으로 조절되었고 제1 및 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질되었다. 또한, 분석장비로 Agilent 8453 UV-Vis spectrometer를 이용하였다.

도 5의 (c)는 과산화수소의 농도에 따른 실시예 2-1의 과산화수소 센서의 색도 세기(Colorimetric intensity)에 관한 프로파일이다. 여기서 반응시간은 3 분으로 조절되었고 제1 및 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질

되었다.

[0101] 도 5의 (c)를 참고하면, i는 3 mM의 과산화수소 용액, ii는 0.3 mM의 과산화수소 용액, iii는 0 mM의 과산화수소 용액으로 제2 개구부를 채울 때, 제1 개구부에 채워진 용액에서 일어나는 색상의 변화를 확인할 수 있다. 구체적으로 과산화수소의 농도가 높을수록 색상이 선명하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0102] **[실험예 4: 실시예 2-2의 과산화수소 센서의 전기화학 분석]**

[0103] 도 6의 (a)는 실시예 2-2의 과산화수소 센서의 산화-환원반응이 일어나는 모식도이다. 여기서 상기 실시예 2-2의 과산화수소 센서에서 제1 및 제2 단부는 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질되었다.

[0104] 도 6의 (a)를 참고하면, 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 제1 단부가 개질됨으로써 산화반응이 일어나는 제1 단부의 전위가 높아지고, 환원반응이 일어나는 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질됨으로써 전위가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 산화전극인 제1 단부의 전위가 환원전극인 제2 단부의 전위보다 높게 설정될 경우 자발적인 산화-환원반응이 진행되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에 채워진 AR은 RSF(Resorufin)로 산화되어 전자를 잃어버릴 수 있다. 상기 산화반응을 통해 잃어버린 전자는 양극성 전극을 통해 제2 단부로 이동할 수 있다. 이 때 이동된 전자는 제2 개구부에 포함된 과산화수소 용액과 반응하여 물을 생성할 수 있다.

[0105] 도 6의 (b)는 실시예 2-2의 과산화수소 센서(ii, iv)를 포함하는 3전극 시스템의 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 결과(Cyclic voltammogram)이다. 구체적으로 작업전극으로 상기 실시예 2-2의 양극성 전극, 기준전극으로 Ag/AgCl(3 M NaCl), 및 상대전극으로 코일-Pt 와이어(Coiled-Pt wire)를 사용하였고, 제1 및 제2 단부는 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질되었다. 여기서 (i) 및 (iii)는 각각 (ii), (iv)의 대조군으로, 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 개질되지 않은 ITO 전극을 사용하였다. 상기 (i) 및 (ii)의 경우 과산화수소의 농도는 2 mM로 조절되었고, (iii) 및 (iv)의 경우 AR의 농도는 1 mM로 조절되었다.

[0106] 도 6의 (b)를 참고하면, (i)와 달리 (ii)의 경우 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 ITO 전극이 개질되어 양의 방향으로 더 높은 개시전위(Onset potential)를 나타냄으로써 과산화수소의 환원반응을 용이하게 조절하였다.

[0107] 또한, (iii)와 달리 (iv)의 경우 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 ITO 전극이 개질됨으로써 Amplex Red의 전기화학적 산화반응을 위해 음의 방향으로 더 높은 개시전위를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 따라서 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질된 ITO 전극을 포함하는 실시예 2-2의 과산화수소 센서(ii, iv)의 경우 +0.13 V의 $\Delta E_{\text{onset}} (=E_{\text{onset}}^{\text{H}_2\text{O}_2} - E_{\text{onset}}^{\text{AR}})$ 를 나타냈고, 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질되지 않는 ITO 전극을 포함하는 장치의 경우 -0.87 V의 ΔE_{onset} 를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0109] 도 6의 (c)는 1 mM의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 을 포함하는 100 mM의 KNO₃를 (i) 작업전극인 ITO 전극을 포함하는 3전극 시스템 시편 및 (ii) Pt/ITO 전극을 포함하는 3전극 시스템 시편에 적용한 순환전압전류법 결과이다. 여기서 기준전극으로 Ag/AgCl(3 M NaCl), 및 상대전극으로 코일-Pt 와이어(Coiled-Pt wire)를 사용하였고 Scan rate는 20 mV/s이다.

[0110] 도 6의 (c)를 참고하면, 전기전도도가 제한된 요인이 아닐 때 ITO 전극(i) 및 Pt/ITO 전극(ii) 모두 유사한 전자전달률(Electron transfer rate)을 나타냈음을 확인할 수 있다.

[0111] 상기 실험결과를 종합적으로 고려할 때, 과산화수소 센서의 전기화학적 활성의 주요 요인은 Pt/ITO 전극의 전기전도도가 아니라 덴드리머로 캡슐화된 나노입자로 제1 및 제2 단부를 개질하는 것임을 유추할 수 있다.

[0112] **[실험예 5: 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치]**

[0113] 도 7의 (a)는 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치의 자발적 산화-환원반응을 나타내는 모식도이다.

[0114] 도 7의 (a)를 참고하면, 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 제1 단부가 개질됨으로써 산화반응이 일어나는 제1 단부는 음의 방향으로 더 높은 개시전위를 나타낼 수 있고, 환원반응이 일어나는 제2 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질됨으로써 환원반응을 위한 양의 방향으로 더 높은 개시전위를 나타낼 수 있다. 결과적으로 산화전극인 제1 단부의 전위와

환원전극인 제2 단부의 전위 차에 의한 셀 포텐셜($\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$)이 0보다 높아질 경우 자발적인 산화-환원반응이 진행되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에 채워진 AR은 RSF로 산화되어 전자를 잃어버릴 수 있다. 상기 산화반응을 통해 잃어버린 전자는 양극성 전극을 통해 제2 단부로 이동할 수 있다. 이 때, 이동된 전자는 제2 개구부에 포함된 산소포화용액과 반응하여 물을 생성할 수 있다. 이러한 원리로 산소환원반응용 촉매를 스크리닝할 수 있는 장치가 구현될 수 있다.

[0115] 도 7의 (b)는 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치(ii)와 대조군 (i) 및 (iii) 시편의 3전극 시스템의 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 결과이다. 상기 (ii)의 경우, 구체적으로 작업전극으로 상기 실시예 3-2의 양극성 전극, 기준전극으로 Ag/AgCl(3 M NaCl), 및 상대전극으로 코일-Pt 와이어(Coiled-Pt wire)를 사용하였고, 제1 및 제2 단부는 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 모두 개질되었다. 여기서 (i)는 (ii)의 대조군으로, 텐드리머로 캡슐화된 나노입자로 개질되지 않은 ITO 전극을 사용하였다. (iii)는 Pt/ITO 전극 상에 1mM의 AR을 포함하는 90 mM의 N₂-퍼지된 인산완충액(pH 7.4)을 포함하는 시편이다.

[0116] 도 7의 (b)를 참고하면, (ii) 시편은 과산화수소의 환원반응과 유사하게 (i) 시편 대비, 더 높은 양의 개시전위(Onset potential)를 나타냄으로써 산소의 환원반응을 용이하게 조절하였다. 구체적으로 상기 (ii) 시편의 경우 +0.12 V의 $\Delta E_{\text{onset}} (=E_{\text{onset}}^{\text{O}_2} - E_{\text{onset}}^{\text{AR}})$ 를 통해 AR은 RSF(Resorufin)로 산화되어 적색 형광을 나타냄과 동시에 산소가 전자를 받아 물로 전환되는 산소환원반응인 자발적 전기화학적 반응이 진행되는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 도 7의 (c)는 제2 개구부에 산소가 포화된 100 mM 아세테이트 버퍼(pH=4.0)를 채운 다음 반응시간이 1 분이 경과된 실시예 3-2의 산소환원반응용 촉매의 스크리닝 장치(i) 및 상기 장치 (i)과 달리 제2 개구부에 질소가 포화된 100 mM 아세테이트 버퍼(pH=4.0)를 채운 대조군 장치(ii) 각각의 광학이미지이다.

[0118] 도 7의 (c)를 참고하면, 제2 개구부에 산소가 포화된 용액이 채워질 때 제1 개구부에 채워진 AR이 RSF로 산화되면서 적색 형광이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면에 제2 개구부에 질소가 포화된 용액이 채워질 경우 적색 형광이 관찰되지 않았다. 이를 통해 산소를 선택적으로 스크리닝할 수 있음을 유추할 수 있다.

[0119] **[합성에 1-2 내지 1-4: 텐드리머로 캡슐화된 나노입자(Pt₃₅₀, Pt₅₅₀, Pt₁₃₂₀)의 합성]**

[0120] 다음과 같이 합성에 1-1과 유사한 방법으로 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 합성했다. 질소로 포화된 1 μM 6세대 하이드록시기 말단 폴리아미도아민 텐드리머(Sigma-Aldrich社의 Hydroxyl-terminated sixth-generation polyamidoamine dendrimers) 수용액에 55 mol 당량에 해당하는 Cu(NO₃)₂를 가하였다. 그 다음 350 mol, 550 mol, 1320 mol 당량에 해당하는 K₂PtCl₄ 수용액을 각각 첨가하여 5분간 교반하였다. 이후, Pt²⁺ 전구체와 동일한 몰 당량의 NaBH₄ 수용액을 첨가하여 금속 이온을 5분간 환원시켰다. 이 때, Cu²⁺ 전구체는 Pt²⁺와의 갈바니 반응으로 Cu²⁺ 이온 상태로 존재하며, Pt²⁺ 전구체 이온이 환원되어 백금 나노입자를 형성한다. NaBH₄의 4 mol 당량에 해당하는 HClO₄를 첨가하여 상기 용액에서 미반응 상태로 존재 가능한 BH₄⁻를 산화시켰다.

[0121] **[비교합성에 1: 연료전지 상용 촉매의 준비]**

[0122] 연료전지 분야의 상용 촉매인 Pt/C (10wt%)를 준비하였다.

[0123] **[실험예 6: 나노입자의 종류를 달리함에 따른 형광세기 변화 관찰]**

[0124] 도 8의 (a)는 실시예 3의 양극성 전극 기반 갈바니 셀에서 원형의 제1 단부가 합성에 1-1(Pt₂₀₀)로 개질된 경우, 팬 모양(Fan-shaped)의 제2 단부가 각각 합성에 1-2(Pt₃₅₀), 합성에 1-3(Pt₅₅₀) 및 합성에 1-4(Pt₁₃₂₀), 합성에 2(Au₂₀₀), 및 비교합성에 1(Pt/C)로 개질된 모식도이다. 도 8의 (b)는 도 8의 (a)의 제1 단부(Anode)에 관한 광학현미경 사진이다. 여기서 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에 AR이 채워졌다. 도 8의 (c)는 도 8의 (b)에서 시간(s)의 경과에 따른 흰색 원(i~v) 영역의 각각의 형광세기를 나타낸 것이다. 도 8의 (d)는 제1 단부 영역의 3.8 초에서 3D 공초점 형광이미지(3D confocal fluorescence image)이다. 여기서 원형의 제1 단부와 대응되는 제1 개구부에는 50 μM 의 AR을 포함하는 질소-퍼지된 인산완충액(pH=7.4)이 채워졌고, 제2 개구부에는 산소가 포화된 100 mM 아세테이트 버퍼(pH=4.0)가 채워졌다.

[0125] 도 8의 (a) 내지 (d)를 참고하면, 합성에 1-4(Pt₁₃₂₀), 합성에 1-3(Pt₅₅₀), 비교합성에 1(Pt/C), 합성에 1-

2(Pt₃₅₀), 및 합성에 2(Au₂₀₀) 순서대로 제1 단부(Anode) 영역의 형광세기가 높다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 텐드리머로 캡슐화된 나노입자를 합성하는 과정에서 K₂PtCl₄ 수용액의 당량을 조절함으로써 형광세기가 달라지는 것을 유추할 수 있다.

[0126] 도 8의 (e)는 도 8의 (a) 내지 (d)를 실험하는 과정에서 형광이미지인 상부 이미지와 광학이미지인 하부 이미지가 결합된 이미지이다.

[0127] 도 8의 (e)를 참고하면, 실시예 3의 양극성 전극 기반 갈바닉 셀을 이용할 경우 7 초 이내에 산소환원반응용 촉매의 모든 과정을 스크리닝할 수 있음을 확인할 수 있다.

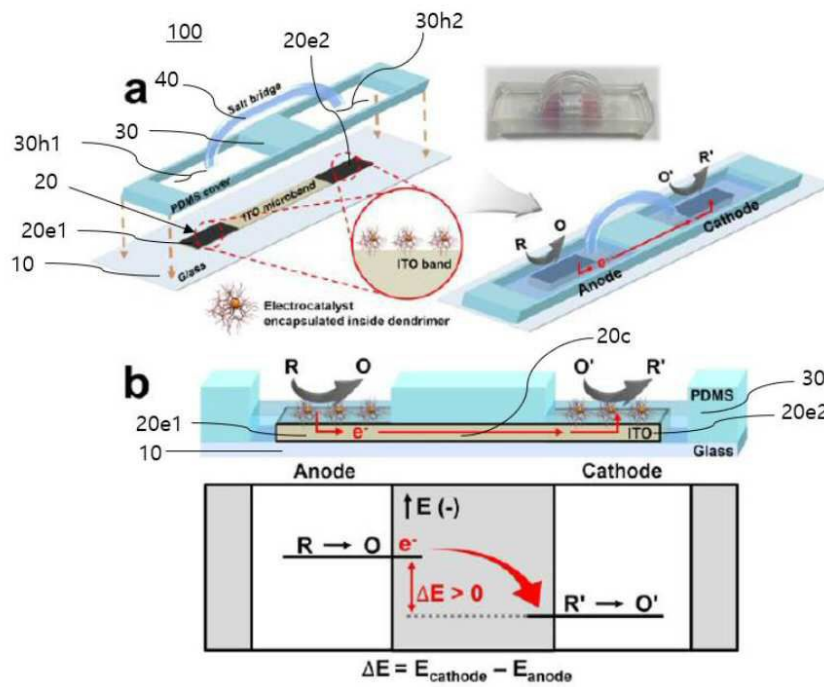
[0128] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

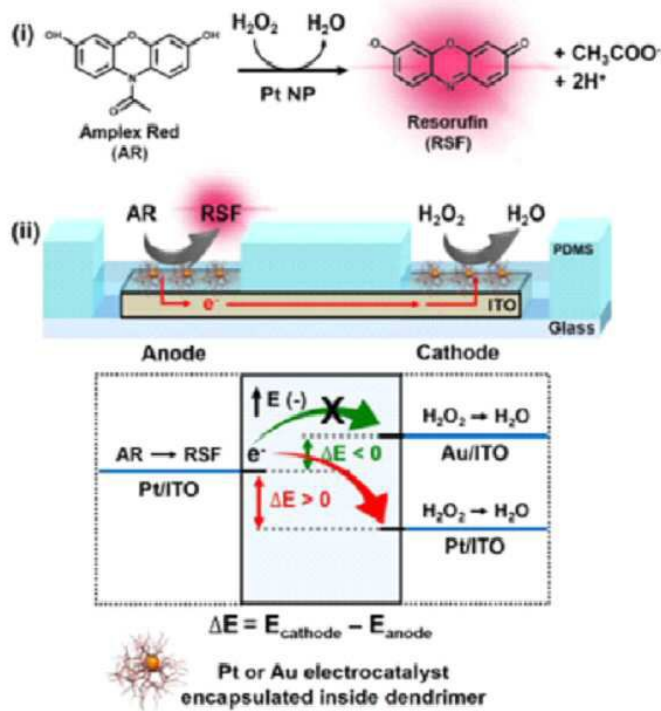
[0129] 10: 기관
20e1: 제1 단부
20e2: 제2 단부
20c: 중앙부
20: 양극성 전극
30: 커버부
30h1: 제1 개구부
30h2: 제2 개구부
40: 염 다리
100: 양극성 전극 기반 갈바닉 셀

도면

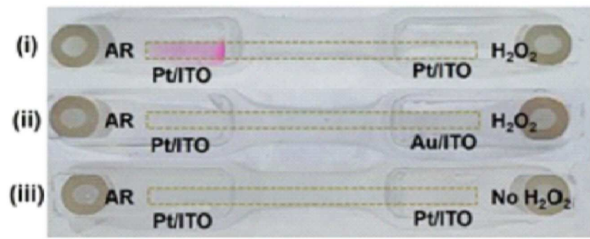
도면1



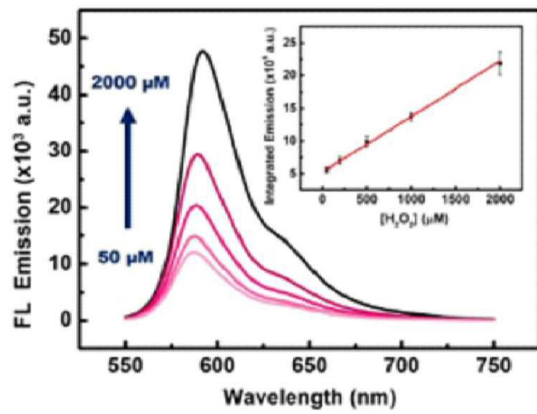
도면2



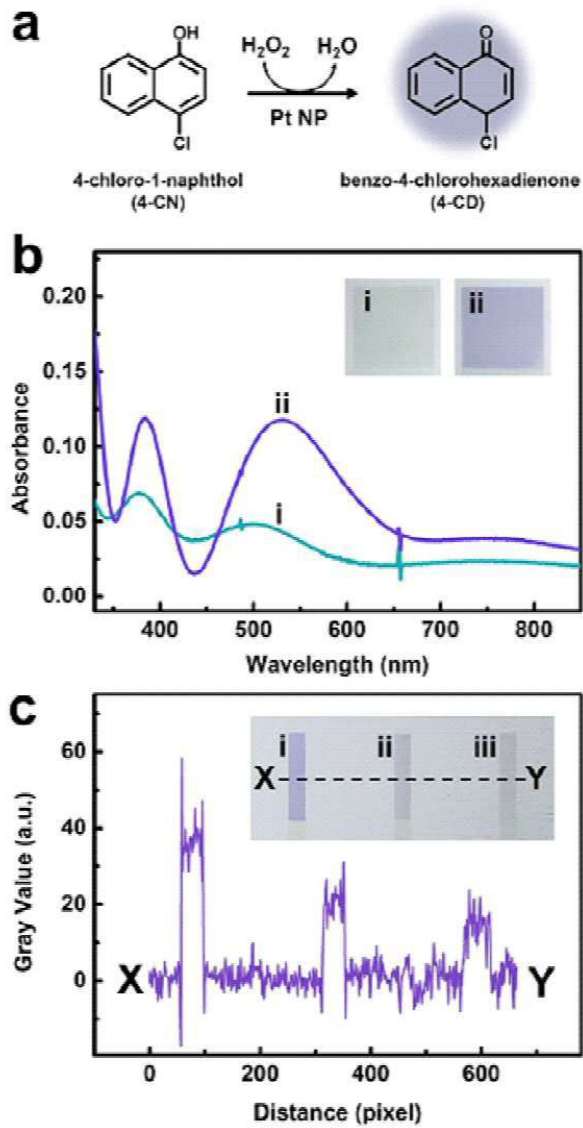
도면3



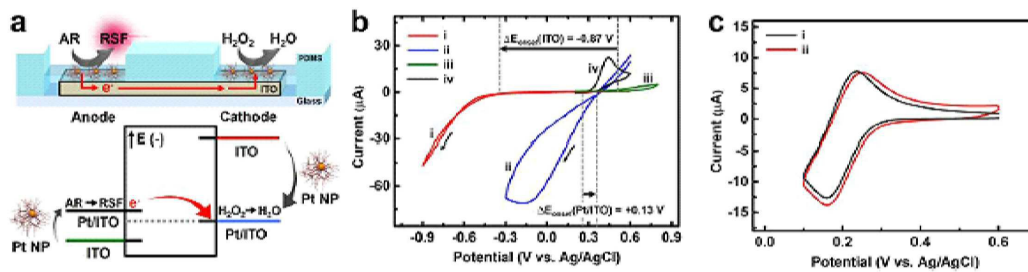
도면4



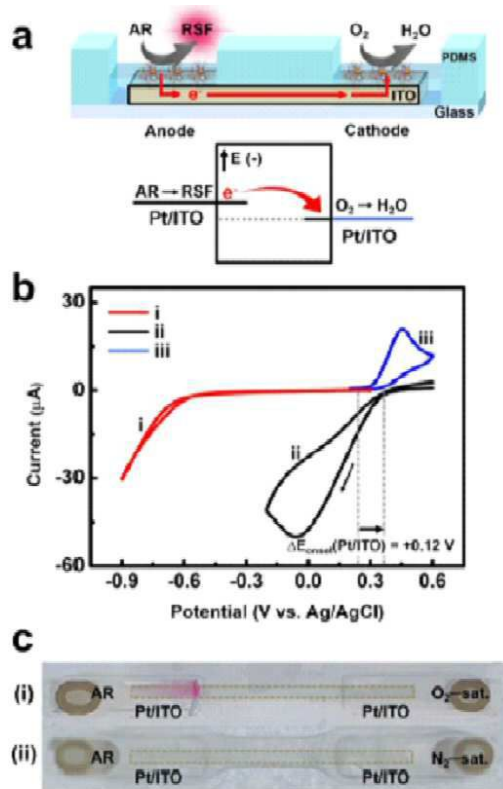
도면5



도면6



도면7



도면8

