



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0046569
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/658 (2013.01)
G01N 33/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0127924
(22) 출원일자 2018년10월25일
심사청구일자 2018년10월25일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강대욱
서울특별시 마포구 창전로 45, 103동 1502호
이진원
서울특별시 송파구 양재대로 1218, 201동 1801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최우성

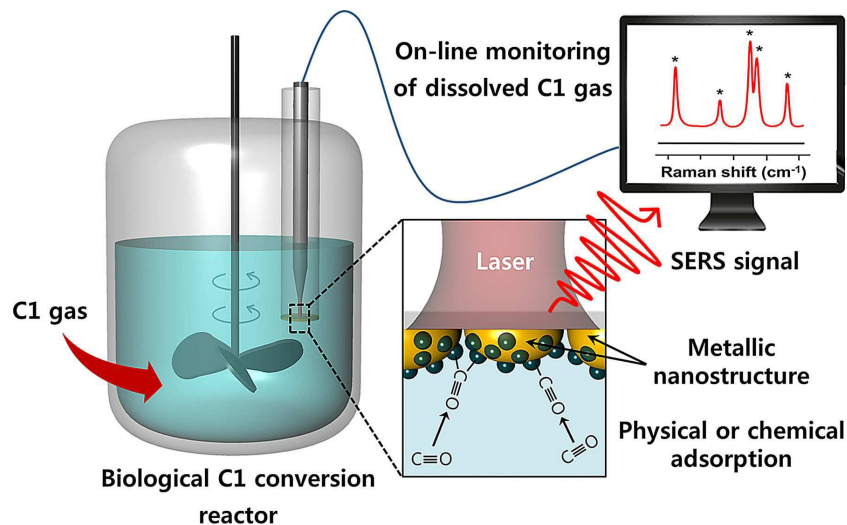
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이중 금속 나노 구조체를 활용한 표면증강라만산란법 기반 비평형 용존 C1 가스 검출 장치 및 방법

(57) 요약

금속 나노 구조체를 포함하는 C1 가스 농축 및 검출부;를 포함하는 C1 가스 검출 장치이고, 상기 C1 가스 농축 및 검출부에 제공된 이중 금속 나노 구조체가 부착된 C1 가스를 표면증강 라만 산란 신호로 검출하는, C1 가스 검출 장치와 이를 이용하여 C1 가스를 효과적으로 농축하고 초고속으로 검출하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나정걸

서울특별시 마포구 백범로 28, 702호

황금래

서울특별시 강서구 강서로20길 25, 403호

장지한

서울특별시 마포구 광성로 42, 6층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073357

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 표면증강라만분광법을 이용한 비평형 용존 C1 가스 및 대사산물 실시간 모니터링 기술 개

발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711070909

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 프로그래밍 기법을 이용한 자기조립체 기반 차세대 플라스모닉 복합 나노구조체 개발 및

응용

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 나노 구조체를 포함하는 C1 가스 농축 및 검출부;를 포함하는 C1 가스 검출 장치이고,
상기 C1 가스 농축 및 검출부에 제공된 금속 나노 구조체가 부착된 C1 가스를 표면증강 라만 산란 신호로 검출하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 나노 구조체는 기관 및 상기 기관 상에 형성된 금속 나노 입자 층을 포함하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 C1 가스는 CO, CO₂, 및 CH₄로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 분자를 포함하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 C1 가스는 용존 C1 가스인, C1 가스 검출 장치.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 기관은 투명 기관이고, 투명 기관은 고분자, 유리, 및 ITO로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 것이고,
상기 고분자는 PDMS, PMMA, 및 hydrogel로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 것인, C1 가스 검출 장치.

청구항 6

제2항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 구, 막대, 타원체, 텐드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 및 2차원 삼각형 형상으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 갖는, C1 가스 검출 장치.

청구항 7

제2항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 코어-껍질 구조, 합금 구조, 단순 응집 구조, 및 코어-행성 구조로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 갖는, C1 가스 검출 장치.

청구항 8

제2항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 제1금속 및 제2금속을 포함하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 제1금속을 포함하는 코어 및 제2금속을 포함하는 셸의 코어-셸 구조를 가지고,

상기 셀의 두께는 0.1-10 nm인, C1 가스 검출 장치.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1금속은 표면증강라만산란 신호를 증폭시키고, 상기 제2금속은 C1 가스를 화학적으로 흡착하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 금속의 합금이고,

상기 제2금속은 Au, Ag, Ru, Rb, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, 및 Fe로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 금속의 합금인, C1 가스 검출 장치.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 금속 나노 입자의 직경은 5 - 200 nm인, C1 가스 검출 장치.

청구항 13

제2항에 있어서,

상기 C1 가스 검출 장치는 광조사부;를 더 포함하며,

상기 광조사부는 광원을 상기 금속 나노 구조체에 조사하는 것인, C1 가스 검출 장치.

청구항 14

제2항에 있어서,

상기 금속 나노 입자 층은 C1 가스와 접촉하고, 상기 기관을 통하여 표면증강 라만 산란 신호를 검출하는, C1 가스 검출 장치.

청구항 15

C1 가스를 농축 및 검출하는 방법으로서,

C1 가스를 금속 나노 구조체에 부착시켜 농축하는 단계;

상기 금속 나노 구조체에 광원을 조사하여 방출되는 표면증강라만산란 신호로부터 C1 가스를 검출하는 단계;를 포함하는, C1 가스 검출 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 농축 단계는 화학적 흡착을 통해 C1 가스 분자를 선택적으로 상기 금속 나노 구조체의 표면에 부착시켜 농축하는 것인, C1 가스 검출 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

금속 나노 구조체를 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 금속 나노 구조체를 형성하는 단계는,

제1물질 및 제2물질의 계면에 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 금속 나노입자 층을 기관에 전이하는 단계;를 포함하는, C1 가스 검출 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계는,

제1물질 및 제2물질의 액상-액상 계면에서 금속 나노 입자의 자가 조립을 통하여 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계;

상기 제2물질을 상변화 시켜 액상-기상 계면을 형성하는 단계;를 포함하는, C1 가스 검출 방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체와 화학적 흡착력이 작용하는 C1 가스가 함유된 용액에 금속 나노 구조체를 제공하는, C1 가스 검출 방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 C1 가스를 검출하는 단계는 검출된 C1 가스의 농도를 정량화 하는 것을 포함하는, C1 가스 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 용존 또는 기상의 C1 가스의 효과적인 농축(enrichment)을 가능케 하면서 또한 표면증강라만산란(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)을 이용하여 C1 가스를 초고속으로 검출할 수 있는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 메탄(CH_4), 일산화탄소(CO) 또는 이산화탄소(CO_2)가 포함된 합성가스를 생물학적으로 전환함으로써 다양한 수송용 연료 및 화학원료를 생산하는 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

[0003] 생물학적 가스 전환은 생물 전환의 단점인 원료 의존성을 탈피할 수 있는 동시에, 가스의 조성이나 불순물들에 대한 민감성에서 비교적 자유로운 장점을 가지고 있으므로, 기존 열화학적 전환의 단점을 대체 혹은 보완할 수 있는 차세대 기술로 주목 받고 있다.

[0004] CO를 이용하는 대표적인 미생물인 homoacetogen들은 reductive acetyl-CoA (Wood-Ljungdahl pathway)라는 대사 회로를 활용하여 기초 화학 제품으로 사용되는 아세트산, 부티르산과 같은 유기산뿐만 아니라 메탄올, 에탄올, 부탄올, 부탄디올과 같은 알코올류를 생산하는 특성을 가진다. (비특허문헌 1)

[0005] 이러한 대사산물의 생산 효율을 극대화하기 위해서, *Moorella thermoacetica*, *C. ljungdahlii*, *C. carboxidivorans*, *Eubacterium limosum* 등 CO 전환 균주의 대사 경로를 조작한 재조합 균주의 개발이 이루어지고 있으며, 균주의 배양 조건과 생물 반응기 최적화를 통한 생산성 증가에 대한 연구 역시 진행되고 있다.

[0006] 따라서 이러한 생물학적 C1 전환 공정의 운전 조건을 최적화하고, 최종적으로 고부가가치 산물의 생산 효율을 극대화하기 위해서는, 반응기 내 바이오매스와 기질로 쓰이는 용존 C1 가스의 농도를 정확하게 모니터링할 수 있는 기술이 필수적으로 요구된다.

[0007] 기존 반응기 내 용존 C1 가스를 모니터링하는 기술은 대부분이 크로마토그래피(기체 혹은 액체 크로마토그래피)를 통해 측정된 가스의 조성과 부분압력을 이용한 간접적 예측에 크게 의존하고 있다.

[0008] 이러한 간접적 예측 시스템은 전체 반응기가 완전한 평형 상태에 있다는 가정 하에 성립되지만, 실제 생물학적 C1 전환 반응기는 미생물의 대사, 반응기의 교반 등 다양한 요인에 의해 비평형 상태에 있으므로 부정확해지게 된다.

[0009] 이러한 문제점을 해결할 수 있는 대체재로써 오프라인 샘플링 없이 수용액상에 녹아 있는 분자를 직접 온라인으

로 검출할 수 있는 광학적 검출기술 중 하나인 라만분광법(Raman spectroscopy)이 제안되었다. (특허문헌 1, 비특허문헌 2)

[0010] 라만분광법은 강한 레이저를 조사했을 때 분자의 화학결합에 의해 발생하는 특징적인 산란 신호를 통한 광학적 분자 검출기술로써, 별도의 표지물질 없이 비파괴적으로 실시간 검출이 가능하다는 장점을 가진다.

[0011] 그러나 이러한 라만분광법은 용존 C1 가스의 작은 크기와 함께 반응기 내 낮은 농도 때문에 실제 생물학적 C1 전환 반응기에서는 높은 검출 민감도를 기대하기 어렵다는 단점이 있었다.

[0012] 따라서 본 발명에서는 이러한 단점을 해결하기 위해 광학적 특성이 우수한 귀금속과 함께 C1 가스를 선택적으로 화학흡착(chemisorption)하는 전이금속을 동시에 지닌 이중 금속 나노 구조체를 도입하여 검출 민감도를 향상시킨 표면증강라만산란법을 활용하고자 한다.

[0013] 이중 금속 나노 구조체의 화학 흡착을 활용하여 C1 가스를 광학적으로 분석하고자 하는 시도가 일부 있었으나 (비특허문헌 3) 이는 용존 상태가 아닌 기체 상태의 C1 가스에 국한되어 있으며, 생물학적 반응기 모니터링이 아닌 전이 금속의 촉매적 성질을 연구하는 수준에서 머물러 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 등록특허 제 10-1849511 호

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Abubackar, H. N., Veiga, M. C., & Kennes, C. Biological conversion of carbon monoxide: rich syngas or waste gases to bioethanol. Biofuel. Bioprod. Biorefin. 5, 93-114 (2011).

(비특허문헌 0002) Wang, Q., Li, Z., Ma, Z., & Liang, L. Real time monitoring of multiple components in wine fermentation using an on-line auto-calibration Raman spectroscopy. Sens. Actuators B Chem. 202, 426-432 (2014).

(비특허문헌 0003) Park, S., Yang, P., Corredor, P., & Weaver, M. J. Transition metal-coated nanoparticle films: vibrational characterization with surface-enhanced Raman scattering. J. Am. Chem. Soc. 124, 2428-2429 (2002).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 온라인으로 생물학적 C1 전환 반응기 내 용존 C1 가스의 농도를 모니터링할 수 있는 표면증강라만산란법 기반 분자검출 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0017] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 기존 크로마토그래피 기술로 검출이 어려웠던 물에 녹아 있는 기체 분자를 검출할 수 있는 표면증강라만산란법 기반 분자검출 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

[0018] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 우수한 광학적 특성의 귀금속과 C1 가스 분자를 화학적으로 흡착하는 전이금속을 동시에 지닌 이중 금속 나노구조체를 활용함으로써 검출 민감도를 향상시킬 수 있는 표면증강라만산란법 기반 분자검출 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, C1 가스의 농축과 검출이 동시에 가능한 통합 플랫폼으로서, 금속 나노 구조체를 포함하는 C1 가스 농축 및 검출부;를 포함하는 C1 가스 검출 장치이고, 상기 C1 가스 농축 및 검출부에 제공된 금속 나노 구조체가 부착된 C1 가스를 표면증강라만산란 신호로 검출하는, C1 가스 검출 장치를 제공한다.

[0020] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, C1 가스를 농축 및 검출하는 방법으로서, C1 가스를 금속 나노 구조체에 부착시켜 농축하는 단계; 상기 금속 나노 구조체에 광원을 조사하여 방출되는 표면증강라만산란 신호로부터 C1 가스를 검출하는 단계;를 포함하는, C1 가스 검출 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따르면, 높은 신뢰성과 특이성을 가지면서 초고속으로 C1 가스를 검출할 수 있다. 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 화학적 흡착을 통해 반응기 내 용존 C1 가스 분자를 선택적으로 금속 나노 구조체 표면에 농축하므로, C1 가스 분자를, 특히 용액 내 매우 낮은 농도로 존재하는 용존 C1 가스 분자를 민감하게 검출할 수 있다는 장점이 있다.

[0022] 또한 본 발명의 예시적인 구현예들에 따르면, 반응기 내 수용액을 외부로 채취하여 분석하는 오프라인 샘플링 기술과는 달리 C1 가스 검출 장치를 직접 반응기 내부에 채용할 수 있으므로 반응기 오염의 위험성을 줄일 수 있다는 장점이 있다.

[0023] 또한 본 발명의 예시적인 구현예들에 따르면, C1 가스 검출 장치 및 방법은 다양한 금속 나노 구조체를 도입함으로써, 다양한 생물 전환 반응기의 피드와 생산물의 실시간 모니터링에 폭넓게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 생물학적 C1 전환 반응기에 금속 나노구조체와 레이저가 결합된 광학적 센서를 도입한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서, 액체-기체 간 계면에 금-백금 코어-껍질 형태의 금 나노입자 단일층을 형성하고, 이를 고체 기판에 전이한 후 측정된 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서, 고체 기판에 전이한 금-코어 백금-껍질 형태의 이중 금속 나노입자 단일층을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에서, 금-백금 이중 금속 나노 구조체를 활용하여 기체 상태의 CH₄를 표면증강라만산란법을 통해 검출한 결과이다.

도 5는 금-코어 팔라듐-껍질 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 은-코어 팔라듐-껍질 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸다.

도 7는 본 발명의 실시예에서, 액체-기체 간 계면에 금-코어 팔라듐(palladium)-껍질 나노입자 단일층을 형성하고, 이를 고체 기판에 전이한 후 표면증강라만산란법을 통해 가스 상태의 CO를 검출한 결과이다.

도 8는 본 발명의 실시예에서, 대기압하에서 물에 녹아 있는 CO 기체를 금-코어 팔라듐-껍질 나노입자 단일층을 통해 검출한 결과이다.

도 9은 본 발명의 실시예에서, 미소유체채널 내에서 각각 500, 1000, 2000 $\mu\text{l/min}$ 의 유량으로 30분간 용액을 흘려 준 후의 나노입자 단일층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예에서, 미소유체채널 내에서 각각 500, 1000, 2000 $\mu\text{l/min}$ 의 유량으로 1mM의 rhodamine 6G 용액을 흘려 주며 시간에 따라 라만 신호를 관찰한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.

[0026] 본 명세서에서, "C1 가스"는 탄소를 1개 포함하는 분자들로 구성된 기체를 의미한다.

[0027] 본 명세서에서, "나노"란 1000nm 이하를 의미한다.

[0029] C1 가스 검출 장치

[0030] 본 발명의 예시적인 구현예는 금속 나노 구조체를 포함하는 C1 가스 농축 및 검출부;를 포함하는 C1 가스 검출 장치이고, 상기 C1 가스 농축 및 검출부에 제공된 금속 나노 구조체가 부착된 C1 가스를 표면증강 라만 산란 신

호로 검출하는, C1 가스 검출 장치를 제공한다.

- [0031] 예시적인 구현예에서, 상기 C1 가스 검출 장치는 생물학적 C1 전환 반응기에 직접 도입될 수 있으며, 때문에 반응기 내 수용액을 외부로 채취하여 분석하는 오프라인 샘플링 기술과는 달리 C1 가스 검출 장치를 직접 반응기 내부에 채용할 수 있으므로 반응기 오염의 위험성을 줄일 수 있다.
- [0032] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 기관 및 상기 기관 상에 형성된 금속 나노 입자 층을 포함할 수 있다.
- [0033] 예시적인 구현예에서, 상기 C1 가스는 CO, CO₂, 및 CH₄로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 분자를 포함할 수 있다. 특히, 메탄 가스는 미생물을 이용한 C1 가스의 생물학적 전환에 사용되는 대표적인 기질의 일종이나, 그 분자의 크기가 작고 라만 단면적이 작아 검출이 어려운 물질 중 하나이다.
- [0034] 예시적인 구현예에서, 상기 C1 가스는 용존 C1 가스일 수 있다. 본 발명의 구현예에 따른 C1 가스 검출 장치는 화학적 흡착을 통해 반응기 내 C1 가스 분자를 선택적으로 금속 나노 구조체 표면에 농축하므로, 수용액 내 매우 낮은 농도로 존재하는 용존 C1 가스를 표면증강라만산란법을 통해 민감하게 검출할 수 있다.
- [0035] 예시적인 구현예에서, 상기 기관은 금속 나노 입자 층을 전이시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 비제한적 예시로서, 상기 기관은 투명 기관이고, 투명 기관은 고분자, 유리, 및 ITO로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 것이고, 상기 고분자는 PDMS, PMMA, 및 hydrogel로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 것일 수 있다.
- [0036] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자는 구, 막대, 타원체, 덴드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 및 2차원 삼각형 형상으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 가질 수 있다.
- [0037] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자는 코어-셸(core-shell) 구조, 합금 구조, 단순 응집 구조, 및 코어-행성(core-satellite) 구조로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 형상을 가질 수 있다.
- [0038] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자는 제1금속 및 제2금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1금속과 제2금속은 동일한 금속일 수도 있지만, 동일한 금속이 아니어도 되고, 또한 합금이어도 무방하다.
- [0039] 비제한적인 예시에서, 상기 제1금속은 귀금속 성분일 수 있다. 또한 상기 제1금속은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 금속의 합금을 포함할 수 있다. 또한, 상기 제2금속은 전이금속일 수 있으며, 상기 제2금속은 Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Pt, Al, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, 및 Fe로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 또는 둘 이상의 금속의 합금을 포함할 수 있다.
- [0040] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자는 제1금속을 포함하는 코어 및 제2금속을 포함하는 셸의 코어-셸 구조를 가질 수 있다. 이러한 경우, 제2금속은 C1 가스와 직접 접촉할 수 있다.
- [0041] 예시적인 구현예에서, 상기 셸의 두께는 0.1-10 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 셸의 두께는 0.3-10 nm, 0.3-5 nm, 0.5-3 nm, 0.1-3 nm, 0.1-2 nm, 또는 0.1-1 nm일 수 있다. 셸의 두께가 0.1 nm 미만에서는 C1 분자의 흡착 효과가 미비할 수 있으며, 10 nm 초과에서는 라만 신호 증폭 정도가 충분하지 않을 수 있다. 이는 이는 상기 셸의 두께가 두꺼울수록 흡착된 C1 가스 분자와 신호 증폭을 담당하는 제1금속과의 거리가 멀어지기 때문인 것으로 추정된다.
- [0042] 예시적인 구현예에서, 상기 제1금속은 표면증강라만산란 신호를 증폭시키고, 상기 제2금속은 C1 가스를 화학적으로 흡착하는 것일 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 메탄 분자는 백금의 표면에 화학적으로 흡착할 수 있으며, 이를 이용하면 금속 나노 구조체 표면 메탄 분자를 농축시킬 수 있다.
- [0044] 특히, 용액 상에 미량 존재하는 C1 가스, 예컨대 CO, CO₂, 및 CH₄과 같은 가스를 금속 나노 입자를 포함하는 금속 나노 구조체를 이용하여 농축 및 부착하고, 금속 나노 입자에 C1 가스를 부착시킴으로써, 표면에서 금속 나노 입자 상호간에 강한 전자기장 증폭이 일어나도록 할 수 있다.
- [0045] C1 분자는 약한 라만 신호를 보이지만, 상술한 방법에 의하여 약한 신호인 C1 분자의 라만 신호를 증폭할 수 있으며, 이와 같이 증폭된 라만 신호의 위치를 분석하여 C1 가스를 검출할 수 있다. 이에 따라 높은 신뢰도와 특이성, 민감성을 가지고 초고속으로 C1 가스, 특히 종래의 방법으로 검출이 어려웠던 용존 C1 가스를 검출할 수 있다.

- [0046] 예시적인 일 구현예에서, 상기 금속 나노 입자의 직경은 5 - 200 nm일 수 있다.
- [0047] 예시적인 구현예에서, 상기 C1 가스 검출 장치는 광조사부;를 더 포함하며, 상기 광조사부는 광원을 상기 금속 나노 구조체에 조사하는 것일 수 있다. 상기 광원은 광학적 센서 금속 나노 구조체에 광원, 예컨대 레이저를 조사하여 용존 C1 가스를 검출할 수 있다.
- [0048] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 생물학적 C1 전환 반응기에 금속 나노 구조체를 포함하는 검출부와 광조사부가 결합된 광학적 센서를 도입한 개략도이다. 도 1에서 도시되는 바와 같이, 금속 나노 구조체에 용존 C1 가스를 함유하는 용액을 제공하여 C1 가스를 금속 나노 입자에 부착한다. 이어서, C1 가스가 부착된 C1 가스 농축 및 검출부에 광원, 예컨대 레이저를 조사할 수 있다.
- [0049] 상기 C1 가스 농축 및 검출부에 포함되는 금속 나노 입자는 C1 가스를 효과적으로 농축시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0050] 상기 C1 가스 농축 및 검출부에 레이저를 조사하여 금속 나노 입자에 농축된 C1 가스를 표면증강라만산란 신호로 검출할 수 있다.
- [0051] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자 층은 C1 가스와 접촉하고, 상기 기판을 통하여 표면증강 라만 산란 신호를 검출하는 것일 수 있다.
- [0053] C1 가스 검출 방법
- [0054] 본 발명의 예시적인 구현예는 C1 가스를 농축 및 검출하는 방법으로서, C1 가스를 금속 나노 구조체에 부착시켜 농축하는 단계; 상기 금속 나노 구조체에 광원을 조사하여 방출되는 표면증강라만산란 신호로부터 C1 가스를 검출하는 단계;를 포함하는, C1 가스 검출 방법을 제공한다.
- [0055] 예시적인 일 구현예에서, 상기 검출 방법은 금속 나노 구조체 주변 분자의 라만 신호의 측정을 통해 C1 가스를 검출할 수 있다.
- [0056] 예시적인 구현예에서, 상기 농축 단계는 화학적 흡착을 통해 C1 가스 분자를 선택적으로 상기 금속 나노 구조체의 표면에 부착시켜 농축하는 것일 수 있다.
- [0057] 예시적인 구현예에서, 금속 나노 구조체를 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 금속 나노 구조체를 형성하는 단계는,
- [0058] 제1물질 및 제2물질의 계면에 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계; 및
- [0059] 상기 형성된 금속 나노입자 층을 기판에 전이하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0060] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계는, 제1물질 및 제2물질의 액상-액상 계면에서 금속 나노 입자의 자가 조립을 통하여 금속 나노 입자 층을 형성하는 단계; 상기 제2물질을 상변화시켜 액상-기상 계면을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0061] 한편, 금속 나노 입자는 자가 조립될 수 있는데, 여기서, 자가 배열이란 배열을 시키기 위해 별도로 가해주는 외부 힘 없이 해당 구성 요소들이 특정 패턴으로 배열되거나 구조체를 형성할 수 있는 것을 말한다.
- [0062] 일 구현예에서, 제1물질 및 제2물질의 액상-액상 계면에서 금속 나노 입자는 자기 조립을 통하여 금속 나노입자 단일층을 형성할 수 있다. 단일층을 형성함으로써, 우수한 검출 성능을 가질 수 있다.
- [0063] 한편, 금속 나노 입자의 자기 조립을 위하여 액상-액상 계면에 알코올을 첨가할 수 있다. 예컨대, 액상-액상 계면에 에탄올 혹은 메탄올을 첨가할 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 핵산은 수용액과 계면을 형성하기 위해서 첨가되는 것일 수 있다. 금속 나노 입자는 표면장력에 의한 에너지 때문에 계면에 존재하는 것이 안정한 것이 일반적이지만, 핵산만 첨가했을 경우에 금속 나노입자끼리의 정전기적 반발력이 더 강해 자기조립 현상이 발생하지 않게 된다. 에탄올은 나노입자 표면을 둘러싸고 있는 분자의 전하를 약화시키기 때문에, 정전기적 반발력을 줄여 자기조립을 유도할 수 있다.
- [0065] 그런 뒤, 상기 제2물질은 상변화될 수 있다. 예컨대, 액상에서 기상으로 상변화시킬 수 있다. 상변화에 사용되는 수단은 본 발명의 목적 내에서 제한되지 않는다. 이러한 상변화 과정을 통하여 제1물질 및 제2물질은 액상-

기상 계면 상에 금속 나노 입자 층을 형성할 수 있다.

- [0066] 일 구현예에서, 상기 형성된 금속 나노입자 층을 기판에 전이할 수 있으며, 구체적으로 제1물질 및 제2물질의 액상-기상 계면에서 기상 측 계면을 통하여 기판에 전이할 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 액상-액상 계면에 형성된 금속 나노 입자 층의 경우에는 상층(예컨대, 제2물질)에 존재하는 액체상을 증발시킨 뒤, 형성된 액체-기체 계면에 존재하는 금속 나노 입자 층을 전이시킬 수 있다. 일 실시예에서, 물과 핵산 계면 상에 금속 나노 입자 층을 형성시키고 상기 핵산을 증발시킨 뒤, 형성된 금속 나노 입자 층을 기판에 전이시킬 수 있다.
- [0068] 또한 일 구현예에서, 상기 전이 단계는 형성된 계면과 투명기판과 같은 기판의 면이 서로 평행이 되도록 상기 계면과 기판을 접촉시킨 후 분리시킴으로써 계면 상에서 금속 나노 입자 층을 기판에 전이시킬 수 있다.
- [0069] 예시적인 구현예에서, 상기 제1물질이 물(액상)인 경우, 상기 제1물질과 함께 계면을 형성하기 위하여 제2물질은 유기용매일 수 있으며, 예를 들어 상기 유기용매는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 핵산, 올레산 등 지방산 계열, 올레일아민 등 지방족 아민 계열 등의 유기 용매일 수 있다.
- [0070] 예시적인 구현예에서, 제1물질 및 제2물질의 액상-기상 계면을 직접 형성시킬 수 있으며, 이러한 경우 제2물질은 공기, 제1물질은 벤젠, 톨루엔, 핵산, 클로로포름 등의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0071] 예시적인 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체와 화학적 흡착력이 작용하는 C1 가스가 함유된 용액에 금속 나노 구조체를 제공하는 것일 수 있다.
- [0072] 예시적인 구현예에서, 상기 C1 가스를 검출하는 단계는 검출된 C1 가스의 농도를 정량화 하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 표면증강라만산란 신호로부터 C1 가스를 검출한 결과를 일정한 기준으로 정규화 하는 것을 포함할 수 있다.
- [0073] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.

[0075] **[제조예 1] 금-백금 금속 나노 구조체 제조**

[0076] 나노입자의 자가조립을 통해 금속 나노 입자 층을 형성

- [0077] 금-코어 백금-셸 구조의 금속 나노 입자를 함유하는 수용액 9ml에 n-핵산 3ml를 조심스럽게 첨가하여 계면을 형성한 후 나노입자 수용액상에 에탄올 4.5ml를 첨가하고 6시간동안 상온에서 n-핵산을 모두 증발시켰다.
- [0078] 투명 기판에 금속 나노 입자 층을 전이
- [0079] 한 번의 길이가 1cm인 PDMS기판을 금속 나노입자 층이 존재하는 계면에 수평으로 접촉시킨 뒤 떼어내어 금속 나노 구조체를 제조하였다.
- [0080] 도 2는 본 발명의 제조예 1에 따른 금속 나노 구조체로서, 물-공기 계면에 존재하는 금-코어 백금-겹질 형태의 금속 나노 입자 층과, 그 층을 한 번의 길이가 1cm인 PDMS 기판에 전이시킨 후 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내며, 도 2를 통하여 금속 나노 입자가 단일층 형태로 비교적 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 3은 전이시킨 금-코어 백금-겹질 형태의 나노입자를 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 통해 분석한 결과를 나타낸다. 각 원소의 분포를 색깔로 나타낸 결과 금과 백금이 같은 위치에 동시에 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[0082] **[제조예 2] 금-팔라듐 금속 나노 구조체 제조**

- [0083] 금-코어 팔라듐-셸 구조의 금속 나노 입자를 함유하는 수용액을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 금속 나노 구조체를 제조하였다.

[0085] **[제조예 3] 은-팔라듐 금속 나노 구조체 제조**

- [0086] 은-코어 팔라듐-셸 구조의 금속 나노 입자를 함유하는 수용액을 사용한 것을 제외하고 제조에 1과 동일한 방법으로 금속 나노 구조체를 제조하였다.
- [0088] **[실시에 1] 표면증강라만산란법을 통한 메탄 가스 검출**
- [0089] 제조예 1의 금속 나노 구조체를 1시간 동안 50ml/min의 유속으로 흐르는 메탄 가스에 노출시킨 후 785nm 파장 레이저를 3초간 노출시켜 라만 신호를 측정하였다.
- [0090] 도 4는 제조예 1의 금속 나노 구조체를 활용하여 표면증강라만산란법을 통해 메탄 가스를 검출한 결과이다.
- [0091] 도 4를 통하여, 메탄 가스 분자의 C-H 결합에서 나타나는 2931 cm^{-1} 영역에서 금속 나노 구조체가 없을 때 나타나지 않던 신호가 나노 구조체를 도입했을 경우 나타나는 현상을 확인할 수 있다.
- [0093] **[실시에 2] 기체 상태의 일산화탄소 가스 및 용존 일산화탄소 가스 검출**
- [0094] 제조예 2의 금속 나노 구조체를 1시간 동안 50ml/min으로 흐르는 일산화탄소 가스에 노출시킨 후 785nm 파장 레이저를 3초간 노출시켜 라만 신호를 측정하였다.
- [0095] 도 7은 제조예 2의 금속 나노 구조체를 활용하여 표면증강라만산란법을 통해 1기압 조건 하에서 20% 조성을 갖는 기체 상태 일산화탄소 가스를 검출한 결과이다. 이를 통하여 일산화탄소 분자가 팔라듐의 표면에 화학적으로 흡착하기 때문에 팔라듐-셸 구조의 금속 나노 입자 표면에 일산화탄소가 농축되고, 이에 따라 361 , 1920 , 2050 cm^{-1} 에서 CO분자의 특징적인 신호가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 또한 도 7에서, 팔라듐 셸의 두께가 가장 얇은 경우에 신호의 세기가 가장 큰 현상을 관찰할 수 있는데, 이는 팔라듐 셸의 두께가 두꺼울수록 흡착된 일산화탄소 분자와 신호 증폭을 담당하는 금 나노입자 사이의 거리가 멀어지기 때문인 것으로 추정된다.
- [0097] 도 8은 제조예 3의 금속 나노 구조체를 활용하여 표면증강라만산란법을 통해 1기압 조건 하에서 20% 조성을 갖는 용존 일산화탄소 가스를 검출한 결과이다. 이를 통하여 기체 상태 일산화탄소와 마찬가지로 수용액 내에서도 일산화탄소 분자가 팔라듐 표면에 화학적으로 흡착하므로 2077 cm^{-1} 에서 CO분자의 신호가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] **[실험예 1] 금속 나노 입자 층의 안정성 평가**
- [0100] 소프트 식각(soft lithography)를 통해 제작한 직경 1mm, 깊이 $650\text{ }\mu\text{m}$ 의 PDMS 마이크로채널에 제조예 2의 금속 나노 구조체를 전이시킨 후, 각각 500, 1000, 2000 $\mu\text{l/min}$ 의 빠른 유속으로 1mM의 rhodamine 6G 수용액을 30분간 흘려주며 시간별로 라만 신호를 측정하였다.
- [0101] 도 9는 수용액을 흘려 주기 전과 흘려 준 30분 후의 나노 구조체를 전자주사현미경으로 관찰한 결과이다. 이를 통하여 500, 1000, 2000 $\mu\text{l/min}$ 세 가지 유속 조건에서 모두 30분 전후에 특징적인 나노입자의 이탈이 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 도 10은 시간별로 측정한 라만 신호의 세기를 나타낸 결과이다. 이를 통하여 전자주사현미경 측정 결과와 마찬가지로 빠른 유속 조건에서도 나노입자가 이탈되지 않으므로 시간에 따라 라만 신호의 크기가 크게 변화하지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0104] 이상에서와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들의 경우, 정전기적 또는 화학적 흡착을 통해 반응기 내 분자를 선택적으로 이중 금속 나노 구조체 표면에 농축하므로, 수용액 내 낮은 농도로 존재하는 용존 C1 가스 분자를 민감하게 검출할 수 있다는 장점이 있다.
- [0105] 또한 반응기 내 수용액을 외부로 채취하여 분석하는 오프라인 샘플링 기술과는 달리 금속 나노 구조체와 레이저가 결합된 광학적 센서는 반응기 내부에 함께 결합되어 있으므로 반응기 오염의 위험성을 줄일 수 있다는 장점

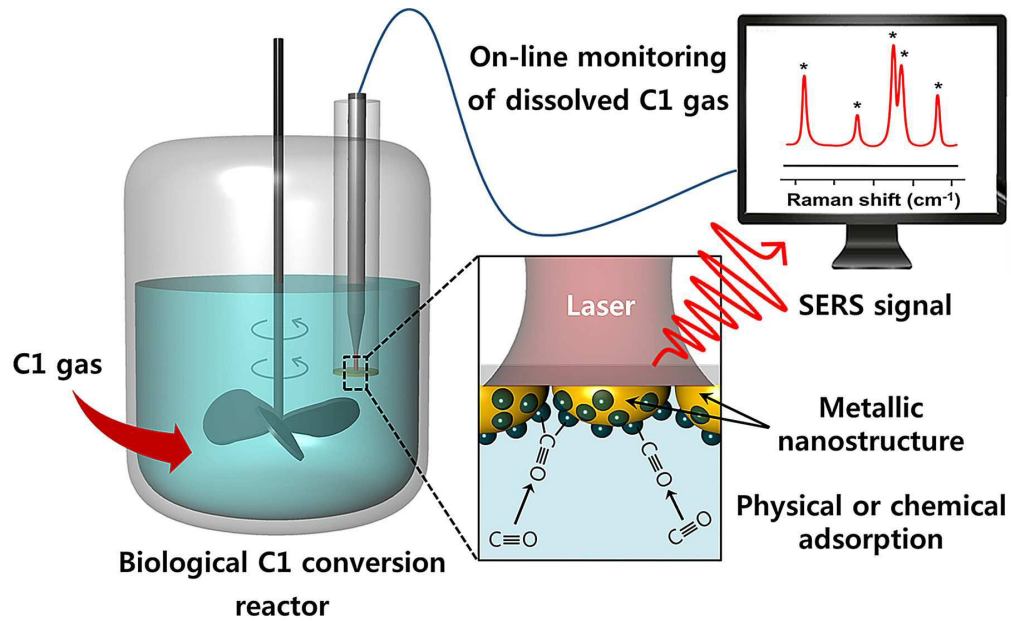
이 있다.

[0106]

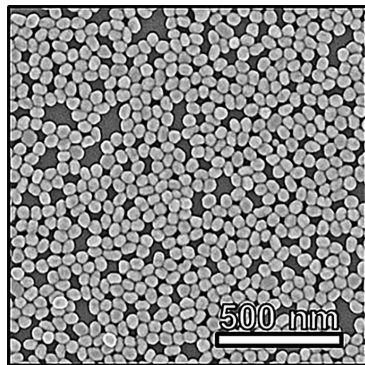
결과적으로 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 반응기에 다양한 금속 나노 구조체를 도입함으로써, 각종 생물 전환 반응기의 피드와 생산물의 실시간 모니터링에 폭넓게 활용될 수 있다.

도면

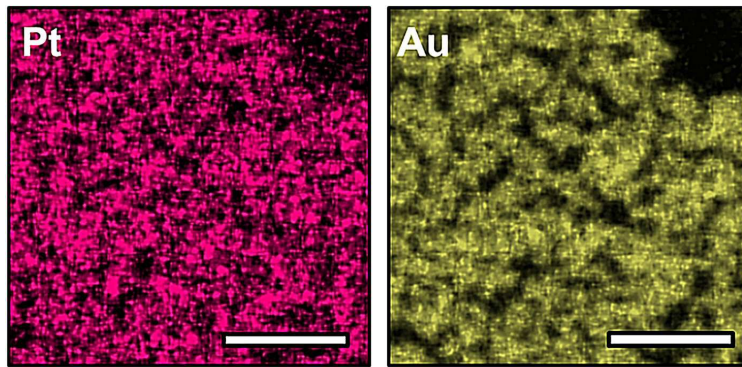
도면1



도면2

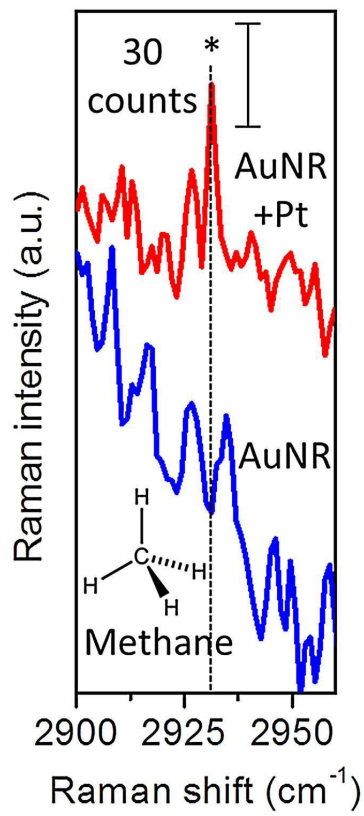


도면3

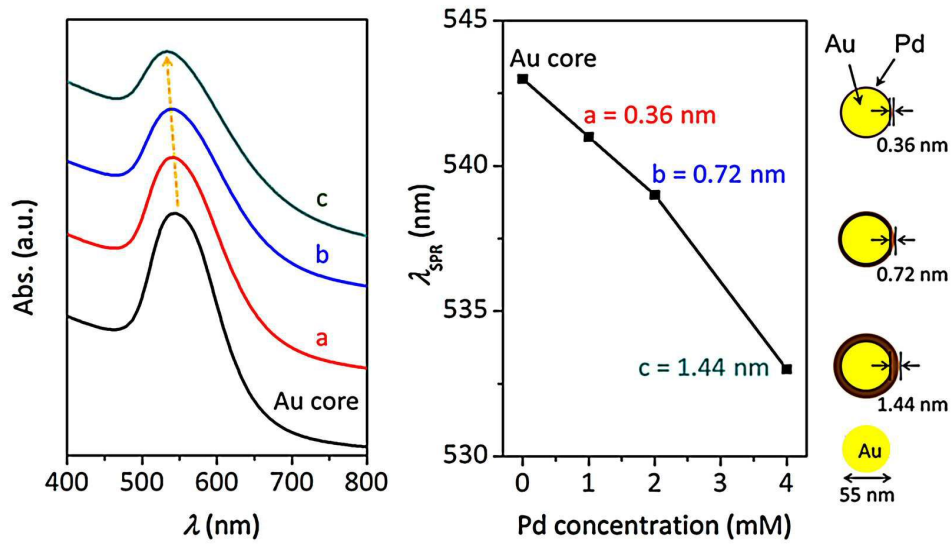


도면4

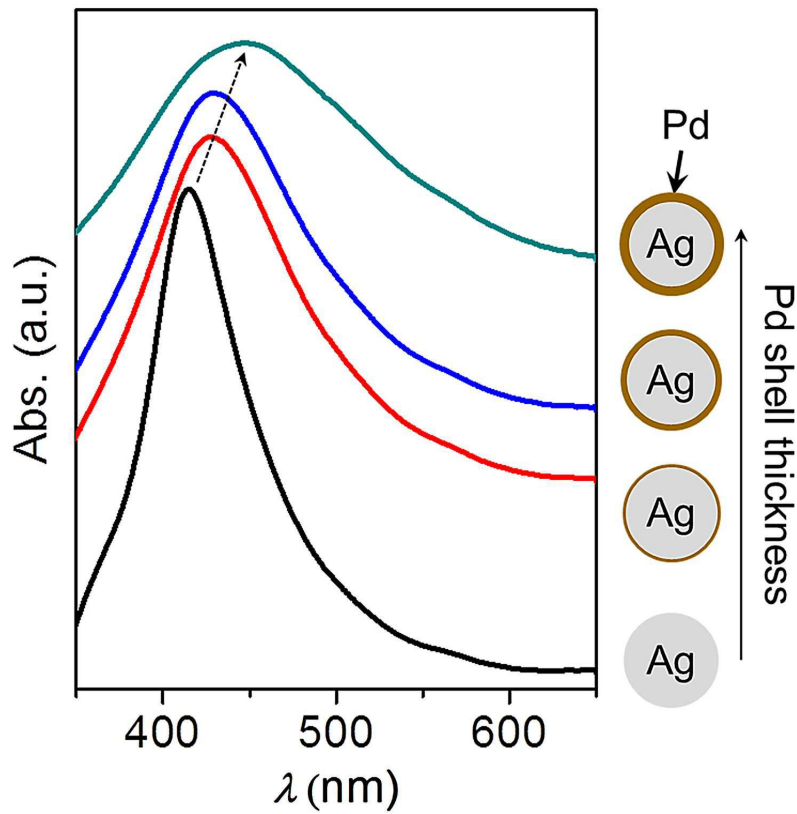
*2931 cm^{-1} : methane stretching



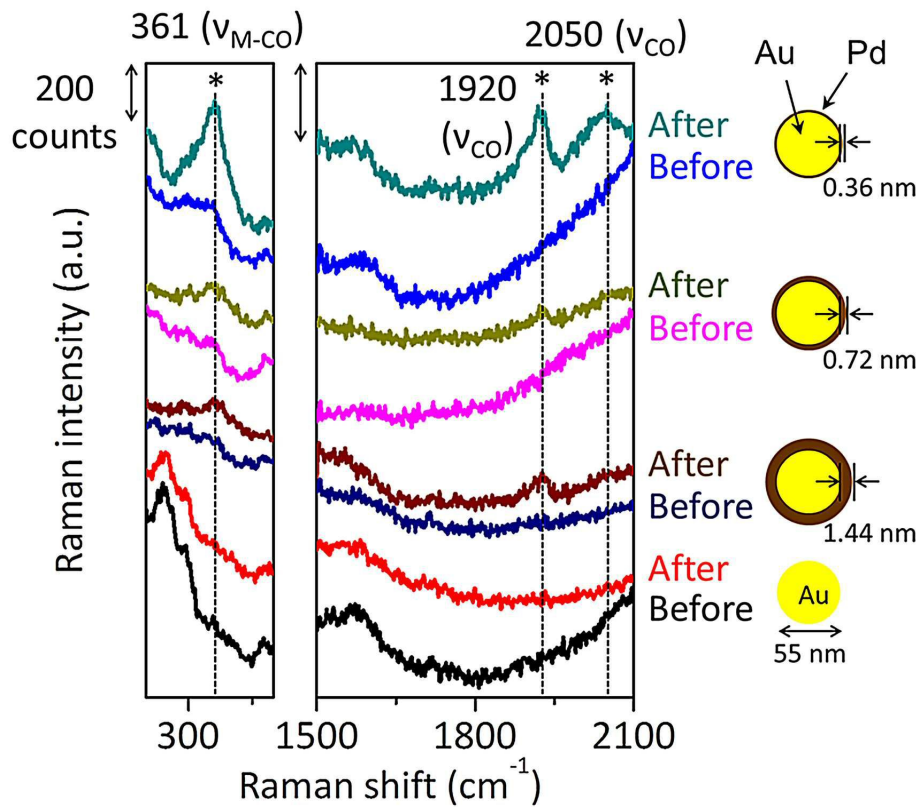
도면5



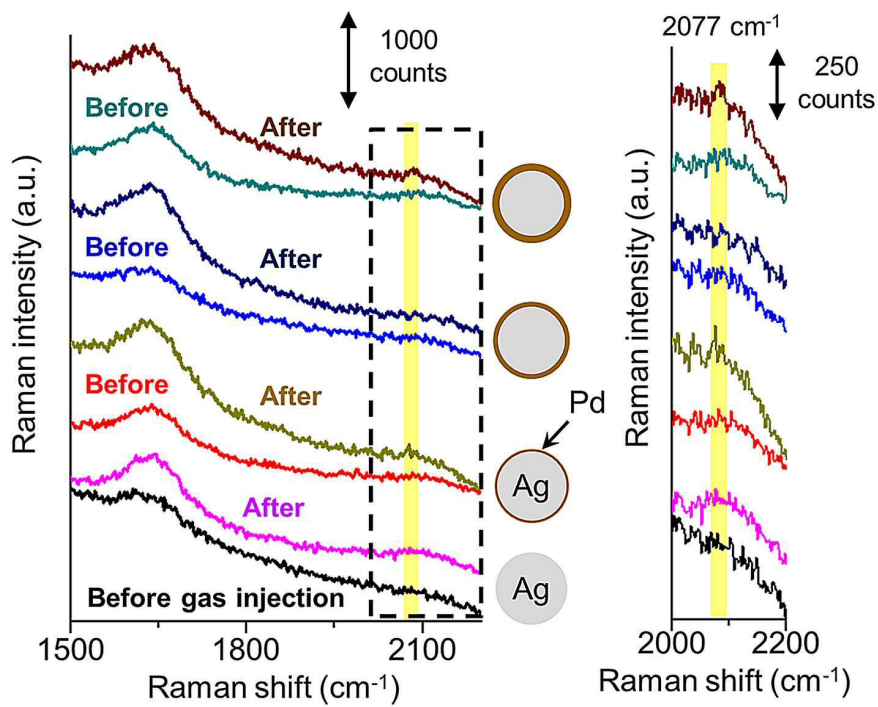
도면6



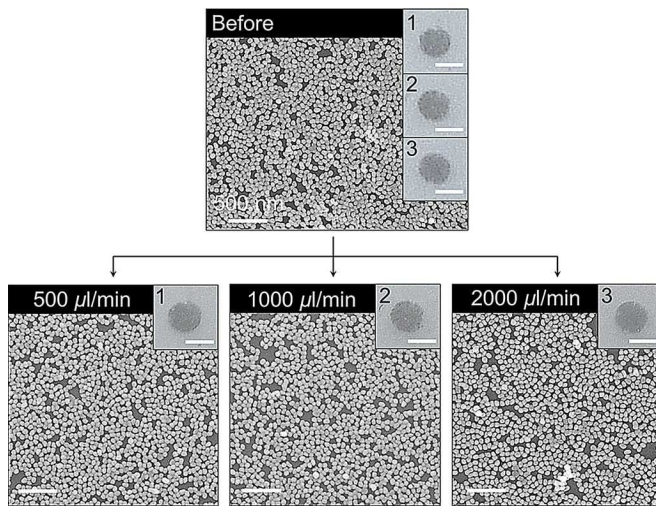
도면7



도면8



도면9



도면10

