

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0116761 (43) 공개일자 2012년10월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 27/30 (2006.01) G01N 33/49 (2006.01) A61B 5/145 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0034396 (22) 출원일자 2011년04월13일 심사청구일자 2011년04월13일		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 이영석 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트) 유헌련 경기도 용인시 기흥구 중부대로 820, 102동 306호 (상하동, 인정프린스아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 이동희

전체 청구항 수 : 총 19 항

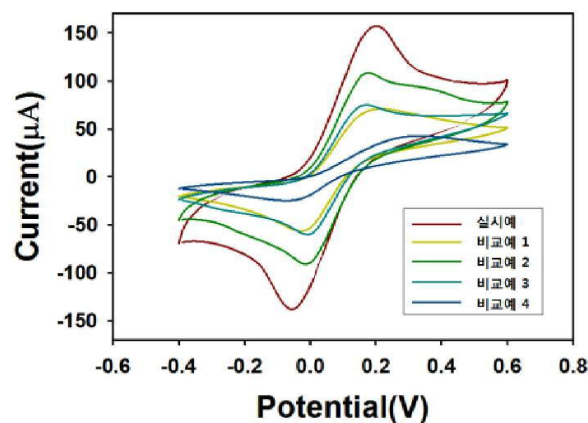
(54) 발명의 명칭 고감도 바이오센서용 탄소전극재 및 이의 제조방법

(57) 요약

고감도 바이오센서용 탄소전극재 및 이의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법은 (1) 탄소전극재 및 조공제를 용매와 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 전기전도성을 갖는 탄소재료를 혼합하는 제1단계; (2) 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 이용하여 탄소전극재를 제조하는 제2단계; (3) 제2단계를 통하여 제조된 탄소전극재를 열처리하는 제3단계; 및 (4) 상기 제3단계를 통하여 열처리가 이루어진 탄소전극재에 산 처리를 하여 활성화시키는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

김종구

대전광역시 서구 둔산북로 215, 12동 206호 (둔산동, 가람아파트)

임지선

대전광역시 대덕구 홍도로 103 (중리동)

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 탄소전극체 및 조공제를 용매와 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 전기전도성을 갖는 탄소재료를 혼합하는 제1단계;
- (2) 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 이용하여 탄소전극체를 제조하는 제2단계;
- (3) 제2단계를 통하여 제조된 탄소전극체를 열처리하는 제3단계; 및
- (4) 상기 제3단계를 통하여 열처리가 이루어진 탄소전극체에 산 처리를 하여 활성화시키는 제4단계;를 포함하여 이루어지는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소전극체는 석유계 핏치, 석탄계 핏치, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아닐린, 메조페이스 핏치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조공제는 산 처리에 의하여 제거되면서 기공을 형성하는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조공제는 산화규소(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 염화마그네슘(MgCl_2), 마그네슘아세테이트($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})$), 산화아연(ZnO), 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전기전도성을 갖는 탄소재료는 카본블랙, 탄소나노튜브, 흑연 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 불산(HF), 염산(HCl), 인산(H_2PO_4), 과산화수소(H_2O_2)를 포함하는 무기산, 아세트산(CH_3COOH)을 포함하는 유기산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 탄소전구체와 용매의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 용매 200 내지 10,000 중량부인 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 조공제의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 50 내지 1,000 중량부인 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 전기전도성을 갖는 탄소재료의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 이루어지는 열처리는 산화과정과 탄화과정의 2단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 산화과정은, 1 내지 5℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 200 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 탄화과정은 5 내지 10℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 500 내지 2,500℃의 온도범위에서 0.5 내지 3시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 활성화는 1) 조공제 제거단계 2) 미세기공 형성단계 3) 친수성 관능기 도입단계의 3단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 조공제 제거단계는 1 내지 3℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 상온 내지 100℃의 온도범위에서 3 내지 8시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 미세기공 형성단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 700 내지 900℃의 온도 범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 친수성 관능기 도입단계는 250 내지 500℃의 온도범위에서 5 내지 10시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 제4단계 이후에 제4단계를 통하여 활성화된 탄소전극재를 세척 및 건조시키는 제5단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 건조는 상온 내지 200℃의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되는 바이오센서용 탄소전극재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오센서용 전극재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고감도의 센싱 능력을 발휘할 수 있는 바이오센서용 탄소전극재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 바이오센서는 특정 물질과 반응할 수 있는 물질을 전극 표면에 고정화하여 이를 전기적 신호로 바꿔 그의 성분 또는 양을 분석하는 시스템이다. 국내 바이오센서 중 90% 이상이 의료용 바이오센서로 혈당측정용이 대부분을 차지하고 있으며, 이러한 혈당측정용 바이오센서의 국내 시장은 약 400억 원에 이르고, 당뇨환자 수가 매년 늘

어남에 따라 시장 규모도 지속적으로 확대될 것으로 예측되고 있다.

[0003] 이러한 바이오센서에 있어서, 전극 표면에 고정화되는 반응 관련 효소의 양은 바이오센서의 감도에 영향을 미치는 중요한 요인 중 하나이다. 그러나 최근 들어 바이오센서가 점차 소형화되어짐에 따라 특정 물질과 반응할 수 있는 효소들을 고정화할 수 있는 면적도 작아지면서 고감도의 소형화센서 개발의 기술적 한계가 나타나고 있다.

[0004] 이러한 한계를 극복하기 위해, 나노 기술을 접목한 센서들이 개발되고 있는데, 이런 센서들 중 하나가 탄소재료를 이용하는 것이다. 탄소재료는 기존의 전도성 고분자를 이용한 바이오센서에 비해 열적, 화학적 안정성 측면에서 센서로서 사용이 용이하다. 그러나 기존의 탄소재료들은 효소 담지력, 전자전달 매개체의 담지력 및 효소 친화성에 있어서 상용화 기준을 만족시키지 못하고 있다. 또한 효소 담지력 및 전자전달 매개체의 담지력 향상을 위하여 기공을 형성할 경우, 형성된 기공이 탄소재료의 전기전도성을 감소시켜 센싱 능력을 저하시킬 수 있다. 또한, 상기 기존의 탄소재료들은 그 표면이 소수성이므로 친수성 효소에 대한 친화성이 현저히 낮다. 따라서, 고성능 바이오센서를 위한 새로운 탄소재료의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 적절한 비율 및 크기의 기공을 형성하여 효소 및 전자전달 매개체의 담지력을 향상시키고, 전기전도성이 높은 탄소재료와 친수성 관능기의 도입으로 전기전도성을 향상시키고, 친수성 효소에 대한 친화력을 향상시켜, 센싱 능력이 향상된 바이오센서용 탄소전극재 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고감도 바이오센서용 탄소전극재 및 이의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법은,

[0007] (1) 탄소전구체 및 조공제를 용매와 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 전기전도성을 갖는 탄소재료를 혼합하는 제1단계;

[0008] (2) 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 이용하여 탄소전극재를 제조하는 제2단계;

[0009] (3) 제2단계를 통하여 제조된 탄소전극재를 열처리하는 제3단계; 및

[0010] (4) 상기 제3단계를 통하여 열처리가 이루어진 탄소전극재에 산 처리를 하여 활성화시키는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.

[0011] 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 탄소전구체와 용매의 혼합비율은 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 용매 200 내지 10,000 중량부인 것이 바람직하다.

[0012] 또한 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 조공제는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 50 내지 1,000 중량부인 것이 바람직하며, 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 전기전도성을 갖는 탄소재료는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 제3단계에서 이루어지는 열처리는 1) 산화과정과 2) 탄화과정의 2단계로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0014] 또한 본 발명에 있어서, 상기 제4단계에서 이루어지는 활성화는 1) 조공제 제거단계 2) 미세기공 형성단계 3) 친수성 관능기 도입단계의 3단계로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0015] 또한 본 발명은 상기 제4단계 이후에 제4단계를 통하여 활성화된 탄소전극재를 세척 및 건조시키는 제5단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 바이오센서용 탄소전극재를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 상술한 바와 같은 본 발명에 의하여 제조되는 탄소전극재는 효소 및 전자전달 매개체의 담지력이 향상되며, 동시에 전기전도성 및 친수성 효소에 대한 친화력이 향상되어, 이를 바이오센서용 전극재로 사용할 경우 센싱 능력이 향상되는 효과를 거둘 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 전기방사장치의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 비표면적 특성을 분석한 BET 데이터이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 기공크기 분포를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 물 접촉각 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소전극재의 다이이오도메탄 접촉각 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소전극재를 사용하여 제조한 바이오센서의 모식도이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소전극재를 사용하여 제조한 바이오센서의 글루코오스 용액의 농도에 따른 전류측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 탄소전극재를 사용하여 제조한 바이오센서의 전기화학적 특성을 평가한 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 먼저 본 발명은 고감도 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 의한 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법은,

[0021] (1) 탄소전구체 및 조공제를 용매와 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 전기전도성을 갖는 탄소재료를 혼합하는 제1단계;

[0022] (2) 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 이용하여 탄소전극재를 제조하는 제2단계;

[0023] (3) 제2단계를 통하여 제조된 탄소전극재를 열처리하는 제3단계; 및

[0024] (4) 상기 제3단계를 통하여 열처리가 이루어진 탄소전극재에 산 처리를 하여 활성화시키는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.

[0025] 상기 탄소전구체는 탄소재료로 변환 가능한 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 이의 구체적인 예를 들어보면, 석유계 찌치, 석탄계 찌치, 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아닐린, 메조페이스 찌치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0026] 상기 조공제는 후술하는 산 처리에 의하여 제거되면서 탄소전극재에 기공을 형성할 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 이의 구체적인 예를 들어보면, 산화규소(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 염화마그네슘(MgCl_2), 마그네슘아세테이트($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})$), 산화아연(ZnO), 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0027] 상기 용매는 상기 탄소전구체를 용해시키는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 메틸피롤리돈테트라하이드로퓨란 등의 유기용매, 물 또는 이들의 혼합물 등이

사용될 수 있다.

- [0028] 본 발명의 바이오센서용 탄소전극재의 전기전도성 향상을 위하여 혼합되는 상기 전기전도성을 갖는 탄소재료는 전기전도성을 가진 탄소재료라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면, 카본블랙, 탄소나노튜브, 흑연 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0029] 상기 제4단계에서 처리되는 산은 상기 조공제를 제거할 수 있으며, 탄소전극재에 친수성 관능기를 부여할 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 이의 구체적인 예를 들어보면 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 불산(HF), 염산(HCl), 인산(H_2PO_4), 과산화수소(H_2O_2)를 포함하는 무기산, 아세트산(CH_3COOH)을 포함하는 유기산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기와 같은 산 또는 이들의 혼합물이 탄소전극재에 후술하는 조건에서 가해지면, 탄소전극재에 포함된 조공제를 제거하여 기공을 형성함과 동시에 친수성 관능기를 도입할 수 있게 된다.
- [0030] 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 탄소전구체와 용매의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 용매 200 내지 10,000 중량부인 것이 바람직하다. 용매의 혼합비율이 하한치 미만일 경우에는 탄소전구체가 충분히 용해되지 않을 우려가 있음과 더불어, 점도가 높아 조공제 및 전기전도성을 갖는 탄소재료가 균일하게 혼합되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않으며, 용매의 혼합비율이 상한치를 초과하는 경우에는 후술하는 제2단계의 과정에서 지나치게 낮은 점도로 인하여 탄소전극재의 제조가 원활하지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0031] 또한 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 조공제의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 50 내지 1,000 중량부인 것이 바람직하다. 본 발명에 의한 바이오센서용 탄소전극재에 형성되는 기공은 크게 중간기공과 미세기공으로 구분할 수 있다. 대체로 중간기공에는 효소가 담지되고, 미세기공에는 전자전달매체가 담지된다. 이중 상기 중간기공은 조공제가 제거되면서 형성되는데, 조공제의 혼합비가 상기 하한치 미만일 경우에는 형성되는 중간기공의 양이 적어 담지되는 효소의 양이 적게 됨으로써 전체적인 센싱 능력을 저하시킬 우려가 있으며, 조공제의 혼합비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 중간기공이 너무 많이 형성되고, 상대적으로 미세기공이 적게 형성되어 전자 전달이 원활하지 못하게 되어 역시 센싱 능력을 저하시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0032] 또한 상기 제1단계의 과정을 통하여 혼합되는 전기전도성을 갖는 탄소재료의 혼합비는 탄소전구체 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직한데, 상기 전기전도성을 갖는 탄소재료의 혼합비가 하한치 미만일 경우에는 그 양이 너무 작아 전기전도성 향상에 기여하는데 있어서 그 영향이 미미할 우려가 있으며, 혼합비가 상한치를 초과할 경우에는 분산성이 떨어져 제조되는 탄소전극재의 구조적인 문제를 야기시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0033] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제2단계에서 이루어지는 탄소전극재의 제조는 통상의 알려진 방법에 의한다. 즉, 제1단계를 통하여 얻어진 혼합물을 이용하여 탄소전극재를 제조하는 방법은 전기방사법, 용융방사법, 분무법, 습식방사법 등 알려진 어느 방법에 의하여도 무방하다. 그 형태 또한 구형, 섬유형, 로드형, 부직포형 등 어느 형태가 되어도 무방하다. 이러한 전극재 자체를 제조하는 방법은 공지 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.
- [0034] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제3단계에서 이루어지는 열처리는 제조된 탄소전극재에 포함되어 있는 불순물을 제거하고, 안정화하기 위하여 이루어지며, 산화과정과 탄화과정의 2단계로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 산화과정은 1 내지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 200 내지 300°C 의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 승온속도를 하한치 미만으로 하거나, 온도가 상한치를 초과하는 경우에는 느린 반응속도 및 과산화상태가 되어 고리화 반응이 원활하게 이루어지지 않을 우려와 더불어 수율이 떨어지는 문제점이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 승온속도가 상한치를 초과하거나 온도가 하한치 미만일 경우에는 빠른 반응속도 및 불완전한 산화로 인하여 제조되는 탄소전극재가 불안정하게 되어 바람직하지 않다. 산화시간이 하한치 미만일 경우에는 산화가 충분히 이루어지지 않을 우려가 있고, 산화시간이 상한치를 초과할 경우에는 불필요한 반응을 초래할 우려와 더불어 에너지 낭비를 초래할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0036] 상기 산화과정이 완료되면 후속으로 탄화과정을 수행하게 되는데, 상기 탄화과정은 5 내지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 500 내지 $2,500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 0.5 내지 3시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 승온속도를 하한치 미만으로 하거나, 온도가 상한치를 초과하는 경우에는 공정시간이 길어짐과 더불어 에너지 소모가 불필요하게 많아지는 단점이 있으며, 승온속도를 상한치보다 빠르게 하는 경우에는 휘발이 많이 일어나

수율이 떨어질 우려가 있고, 온도가 하한치 미만일 경우에는 탄화, 즉 열분해가 완전하게 이루어지지 않을 가능성이 있어 바람직하지 않다. 또한 반응시간이 하한치 미만일 경우에는 탄화가 완전하게 이루어지지 않을 우려가 있고, 반응시간이 상한치를 초과할 경우에는 원치 않는 부반응의 발생 우려 및 불필요한 공정시간이 증가되어 바람직하지 않다.

[0037] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제4단계의 활성화 과정을 통하여 처리되는 산은 상기 제3단계의 과정을 통하여 열 처리된 탄소전극재 대비 부피비로 2 내지 10배가 가해지는 것이 바람직하다. 산의 부피가 하한치 미만일 경우에는 조공제를 모두 제거하기에 부족할 우려가 있으며, 상한치를 초과하는 경우에는 조공제를 제거할 충분한 양이 되어, 즉 상한치의 경우와 별반 차이가 없어 실익이 없다.

[0038] 또한 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제4단계에서 이루어지는 활성화는 1) 조공제 제거단계 2) 미세기공 형성단계 3) 친수성 관능기 도입단계의 3단계로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 활성화는 탄소전극재에 중간크기의 기공을 형성하여 효소 담지력을 향상시키고, 미세기공을 형성하여 전자전달 매개체의 담지력을 높임과 아울러, 친수성 관능기를 도입하여 효소 친화력을 높이기 위하여 이루어진다.

[0039] 상기 조공제 제거단계는 1 내지 3℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 상온 내지 100℃의 온도범위에서 3 내지 8시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 승온속도를 하한치 미만으로 하거나, 온도가 상한치를 초과하는 경우에는 공정시간이 길어짐과 더불어 에너지 소모가 불필요하게 많아지는 단점이 있으며 산 용액이 기화되어 반응이 일어나는데 어려움이 있다. 또한 승온속도를 상한치보다 빠르게 하는 경우에는 산 용액의 휘발이 많이 일어나 조공제를 녹이는 데 있어서 산의 양이 충분하지 못할 우려가 있고, 온도가 하한치 미만일 경우에는 공정시간이 길어짐과 동시에 산 용액이 조공제를 녹이는 것이 완전하게 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0040] 상기 조공제 제거가 완료되면 후속으로 미세기공 형성단계를 수행하게 되는데, 상기 미세기공 형성단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온 시키고, 최종적으로 700 내지 900℃의 온도 범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 승온속도가 하한치 미만일 경우와 온도가 상한치를 초과할 경우에는 공정시간이 불필요하게 증가되고 에너지의 낭비를 초래하게 되어 바람직하지 않다. 승온속도가 상한치를 초과하는 경우에는 휘발되는 양이 많아질 우려가 있고, 온도가 하한치 미만일 경우에는 충분한 기공형성이 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 기공형성 시간이 하한치 미만일 경우에는 충분한 기공형성이 이루어지지 않을 우려가 있고, 시간이 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 별반 차이가 없으며, 오히려 원치 않는 부반응이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0041] 상기 미세기공 형성단계에 의하여 미세기공 형성이 완료되고 나면, 후속으로 친수성 관능기 도입단계를 수행하게 되는데, 상기 친수성 관능기 도입단계는 250 내지 500℃의 온도범위에서 5 내지 10시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 본 과정은 미세기공 형성단계에서 서서히 온도를 식히며 이루어지는 과정으로 온도가 하한치 미만이거나 상한치를 초과하는 경우 친수성 관능기 도입에 있어서 반응이 일어나기 어렵다. 또한 반응시간이 하한치 미만일 경우 충분한 친수성 관능기가 도입되지 못할 우려가 있고, 상한치를 초과할 경우 그 효과는 상한치의 경우와 별반 차이가 없어 실익이 없다.

[0042] 또한 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제4단계 이후에 제4단계를 통하여 활성화된 탄소전극재를 세척 및 건조시키는 제5단계;를 추가로 포함할 수 있다. 상기 건조는 상온 내지 200℃의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 건조 온도 및 건조 시간이 하한치 미만일 경우에는 충분히 건조시키기 어려운 우려가 있으며, 건조 온도 및 건조 시간이 상한치를 초과하는 경우에는 탄소전극재가 건조되면서 친수성 관능기가 이탈될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0043] 또한 본 발명은 상술한 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법에 의하여 제조되는 바이오센서용 탄소전극재를 제공한다.

[0044] 이하 본 발명을 실시예 및 시험예를 통하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0045] 실시예 : 바이오센서용 탄소전극재 제조

[0046] 탄소전극재로 폴리아크릴로니트릴, 조공제로 산화규소(SiO_2), 용매로 디메틸포름아미드를 선정하였다. 상기 폴

리아크릴로니트릴과 산화규소를 디메틸포름아미드에 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 혼합비는 폴리아크릴로니트릴 100 중량부를 기준으로 산화규소 300 중량부, 디메틸포름아미드 1,000 중량부 이었다.

[0047] 상기 혼합액에 전기전도성을 갖는 탄소재료로서 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하였다. 다중벽 탄소나노튜브는 폴리아크릴로니트릴 100 중량부 기준 2 중량부를 혼합하였다.

[0048] 상기 혼합액을 도 1에 모식도를 나타낸 것과 같은 전기방사장치를 이용하여 전기방사하였다. 도 1에 모식도를 나타낸 것과 같은 전기방사장치는 정량펌프(1), 전압발생장치(2), 집속기(3) 및 방사기(4)를 포함하여 이루어지며, 전기방사장치 자체는 공지 기술이므로 상세한 설명은 생략한다. 전기방사 조건은 전압 17kV, 집속기와 방사기 팁과의 거리(TCD) 10cm, 펌프 유속 0.5ml/h, 집속기 속도 200RPM 이었다.

[0049] 상기와 같은 전기방사를 통하여 제조된 탄소전극재에 열처리를 하였다. 열처리는 산화과정과 탄화과정의 2단계로 수행되었다. 먼저 2℃/min의 속도로 승온시켜 250℃에서 4시간 동안 산화를 시킨 후, 7℃/min의 속도로 승온시켜 1,050℃에서 1시간 동안 탄화시켰다.

[0050] 다음으로 상기와 같이 열처리된 탄소전극재에 산 처리를 하여 활성화시켰다. 산은 불산(HF)과 질산(HNO₃)의 혼합산을 사용하였으며, 상기 혼합산을 물에 혼합하여 사용하였다. 구체적인 혼합비는 무게비로 불산(HF, 51%) : 질산(HNO₃, 60%) : 증류수 = 0.5 : 0.5 : 1 이었다.

[0051] 활성화를 위하여 열처리된 탄소전극재를 알루미늄 보트에 넣고, 상기 탄소전극재 대비 상기 혼합산을 부피비로 5배 넣은 후, 조공제 제거단계, 미세기공 형성단계 및 친수성 관능기 도입단계로 이루어지는 활성화 과정을 진행하였다. 먼저 조공제 제거단계는 2℃/min의 속도로 승온시켜 70℃에서 7시간 동안 수행하였으며, 미세기공 형성단계는 7℃/min의 속도로 승온시켜 800℃에서 3시간 동안 수행하였고, 마지막으로 친수성 관능기 도입단계는 350℃의 온도에서 7시간 동안 수행되었다.

[0052] 최종적으로 상기 활성화된 탄소전극재를 증류수로 세척한 후, 70℃ 오븐에서 3시간 건조시켜 바이오센서용 탄소전극재를 제조하였다.

[0053] 비교예 1

[0054] 산화규소를 폴리아크릴로니트릴 100 중량부 기준으로 30 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 거쳐 탄소전극재를 제조하였으며, 이를 비교예 1로 선정하였다.

[0055] 비교예 2

[0056] 산화규소를 폴리아크릴로니트릴 100 중량부 기준으로 1,100 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 거쳐 탄소전극재를 제조하였으며, 이를 비교예 2로 선정하였다.

[0057] 비교예 3

[0058] 다중벽 탄소나노튜브를 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 탄소전극재를 제조하였으며, 이를 비교예 3으로 선정하였다.

[0059] 비교예 4

[0060] 활성화 과정을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 거쳐 탄소전극재를 제조하였으며, 이를 비교예 4로 선정하였다.

[0061] 비표면적 특성

[0062] 상기 실시예 및 비교예 1, 2의 과정을 통하여 제조된 탄소전극재의 비표면적 특성을 분석하여 이를 도 2, 3 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0063] 도 2 및 표 1에서 알 수 있듯이 비표면적은 비교예 2, 실시예, 비교예 1의 순서로 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 조공제의 양이 많을수록 활성화 과정을 거치면서 기공이 많이 생성됨에 기인하는 것으로 판단된다.

[0064] 도 3은 상기 실시예 및 비교예 1, 2의 과정을 통하여 제조된 탄소전극재의 기공크기 분포를 나타낸 것이다. 도 3 및 표 1에서 알 수 있듯이 미세(Micro) 기공은 실시예, 비교예 1, 비교예 2에 의한 순으로 나타났으며, 중간(Mezo) 기공은 비교예 2, 실시예, 비교예 1의 순으로 나타났다. 이는 앞서 설명한 것과 마찬가지로 조공제의 양이 증가함에 따라 중간기공의 분포가 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

표 1

구 분	BET surface area(m ² /g)	Micropore surface area(m ² /g)	Meso pore surface area (m ² /g)	Total pore volume(cc/g)	t-plot micropore volume(cc/g)	Mesopore volume ratio(%)
실시예	1123	690	433	0.42	0.26	38.56
비교예 1	790	592	198	0.31	0.23	25.06
비교예 2	1209	444	765	0.49	0.18	63.26

[0065]

[0066] 표면특성

[0067] 상기 실시예 및 비교예 4에 의하여 제조된 탄소전극재의 표면특성을 알아보기 위하여 접촉각 측정장치로 그 이미지를 촬영하여 이를 도 4 및 도 5에 나타내었으며, 접촉각과 이를 이용한 표면에너지를 하기의 표 2에 나타내었다.

[0068] 도 4는 물을 이용하여 접촉각을 측정한 이미지이며, 도 5는 다이이오도메탄을 이용하여 접촉각을 측정한 이미지이다.

[0069] 도 4 내지 5 및 표 2에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 탄소전극재는 활성화 과정을 거치지 않은 비교예 4에 비하여 표면에너지가 크게 나타남을 확인할 수 있었고, 이로부터 친수성 관능기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

표 2

구 분	접 촉 각(°)		표면 에너지 (dyne/cm)
	Water	Diiodomethane	
실시예	72.5	42.9	42.38
비교예 4	99.1	75.5	20.70

[0070]

[0071] 바이오센서의 제조

[0072] 상기 실시예 및 비교예 1 내지 4에 의하여 제조된 탄소전극재를 이용하여 도 6에 모식도를 나타낸 것과 같은 바이오 센서를 제조하였다. 제조된 바이오센서는 도 6에 모식도를 나타낸 것처럼 작업전극(1), 기준전극(2), 상대전극(3)으로 이루어진다. 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에 의하여 제조된 탄소전극재를 글루코오스 옥시다아제 용액에 넣어 효소를 담지시킨 후, 이를 작업전극으로 사용하였다. 탄소전극재와 옥시다아제의 혼합 비율은 중량비로 20 : 80 이었다.

[0073] 기준전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였으며, 상대전극으로는 carbon을 사용하였다. 탄소전극재와 옥시다아제의 혼합물을 작업전극에 약 3μl를 로딩시켜 바이오 센서를 제조하였다

[0074] 센싱능력 평가

[0075] 상기 실시예 및 비교예 1 내지 4에 의한 탄소전극재를 사용하여 제조한 바이오센서를 이용하여 바이오센서의 전기화학적 특성을 평가하였다. 전기화학적 특성은 pH 7의 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 및 30 mM의 글루코오스 용액에 따른 전류측정(Amperometric)을 하는 방식에 의하였고, 이의 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0076] 도 7의 그래프에서 X축은 시간, Y축은 전류를 의미한다. 도 7에서 알 수 있듯이 글루코오스 용액의 농도가 20 mM을 초과하는 경우에는 농도가 더 이상 증가하여도 효과에 차이가 없었다. 따라서 제조된 바이오센서를 이용하여, pH 7에서 20 mM의 글루코오스 용액에서의 전기화학적 특성(Cyclic voltammetry)을 평가하였고, 이를 도 8에 나타내었다. 도 8에 도시된 그래프의 X축은 가해진 전압, Y축은 전류를 의미한다.

[0077] 도 8의 그래프에서 바이오센서의 센싱능력은 전류의 크기가 양의 수를 가지던 음의 수를 가지던 그 절대값이 큰 것이 보다 센싱능력이 좋은 것이다. 실시예 및 비교예에 의한 탄소전극재를 이용하여 제조한 바이오센서 전극의 산화 및 환원 피크는 -0.08 과 0.18V에서 동일하게 나타나지만, 그 피크의 세기는 실시예, 비교예 2, 비교예 1, 비교예 3, 비교예 4의 순으로 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

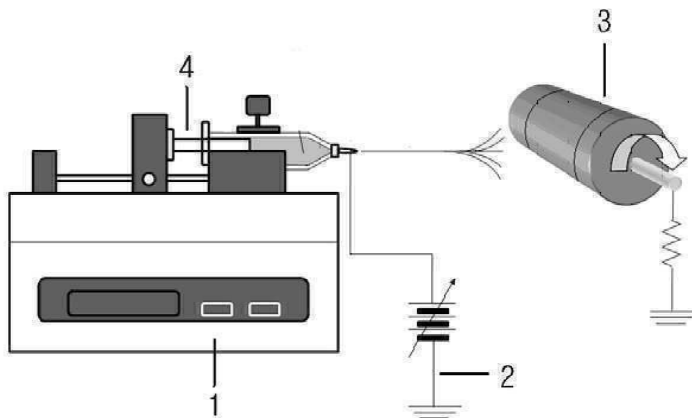
[0078] 즉, 본 발명의 실시예에 의한 탄소전극재를 이용하여 제조한 바이오센서는 비교예들에 의한 탄소전극재를 이용하여 제조한 바이오센서에 비하여 센싱능력이 우수함을 피크의 크기로 확인할 수 있었다.

[0079] 이러한 센싱능력의 향상은 조공제로 인한 중간크기의 기공형성, 산 처리에 의한 활성화로 인한 미세기공 형성 및 친수성 관능기 도입, 다중벽 탄소나노튜브에 의한 전기전도성의 향상에 기인하는 것으로 판단된다.

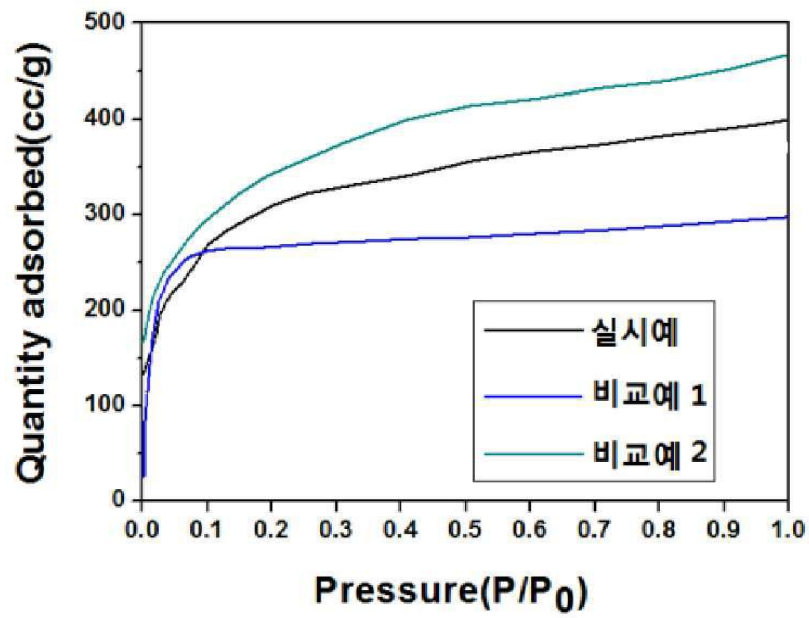
[0080] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

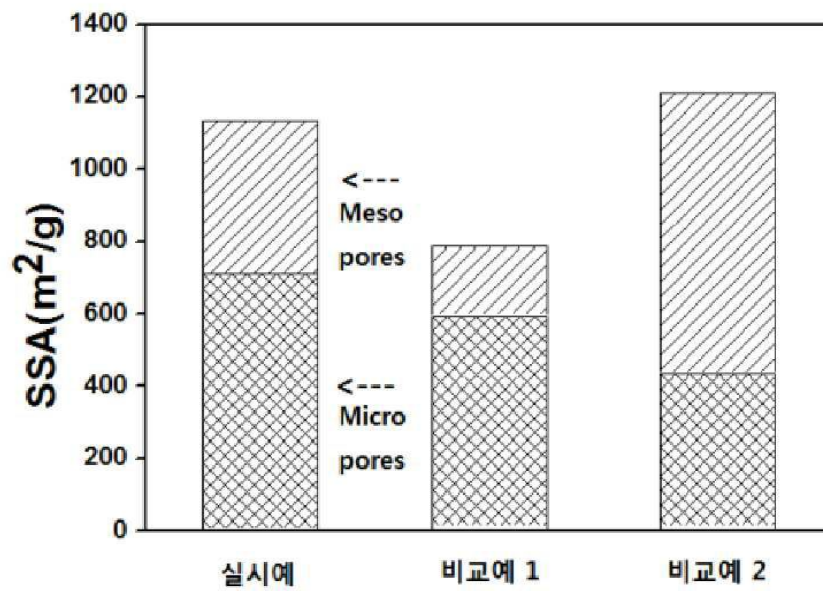
도면1



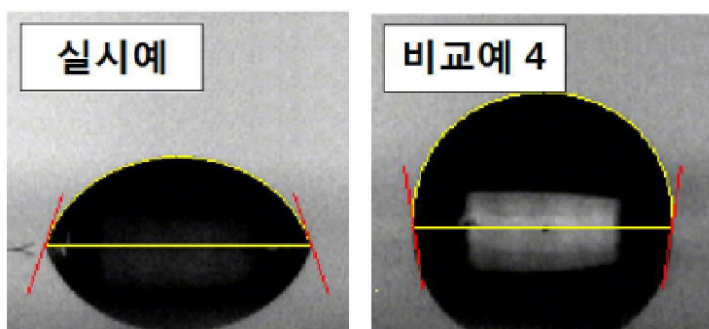
도면2



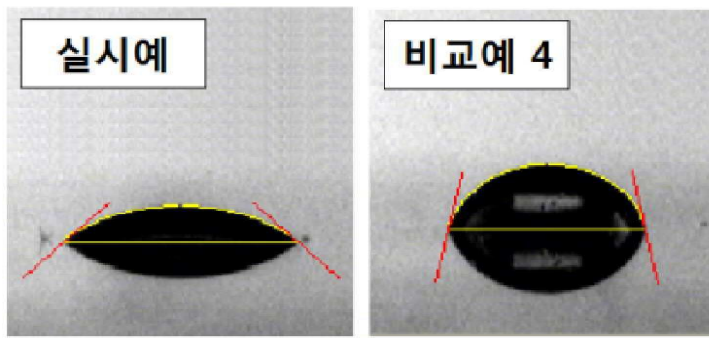
도면3



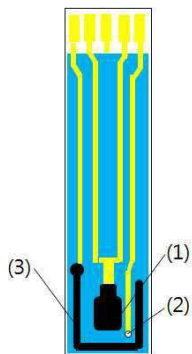
도면4



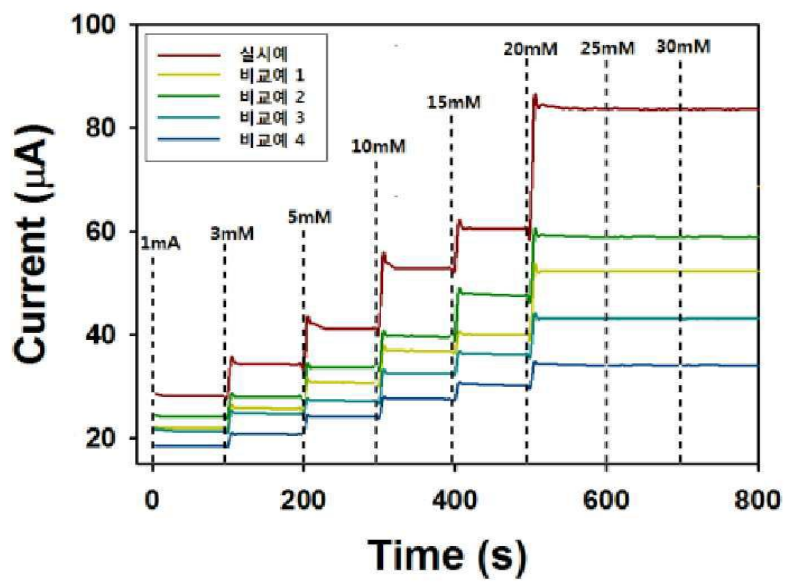
도면5



도면6



도면7



도면8

