



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139718
(43) 공개일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 21/65 (2006.01) G01J 3/44 (2006.01)
G01N 21/25 (2006.01) G01N 21/39 (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01) B82Y 20/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

G01N 21/658 (2013.01)
G01J 3/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0046044

(22) 출원일자 2021년04월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강태욱

서울특별시 양천구 목동중앙로 143, 101동 406호

황금래

서울특별시 강서구 강서로20길 25, 403호

신용희

경상남도 김해시 삼계중앙로5번길 25-1

(74) 대리인

최우성

전체 청구항 수 : 총 11 항

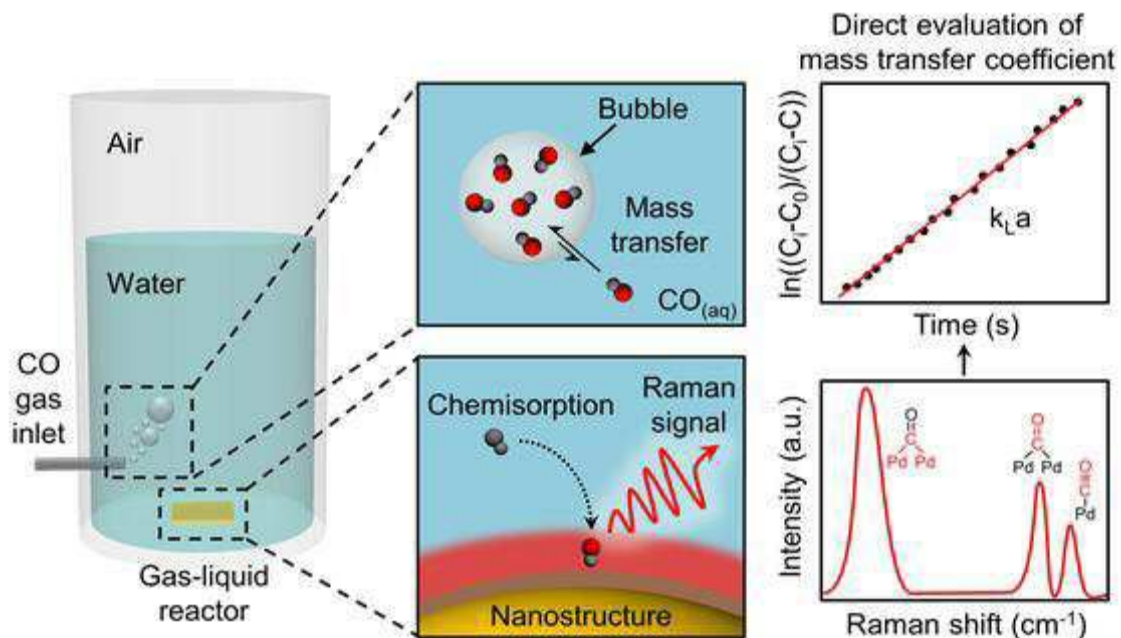
(54) 발명의 명칭 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법 및 장치

(57) 요약

비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법 및 장치가 제공된다. 상기 방법은 반응기에 금속 나노 구조체를 제공하는 단계; 상기 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및 상기 일산화탄소의

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 포함한다.

[수학식 1]

$$\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_L a \times t + \alpha$$

여기서, t 는 시간, $C(t)$ 는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i 는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C_0 는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, $K_L a$ 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, α 는 절편 값이다.

(52) CPC특허분류

G01N 21/39 (2013.01)

G01N 33/004 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

G01N 2021/258 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	202132012
과제번호	2018M3D3A1A01055759
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	표면증강라만분광법을 이용한 비평형 용존 C1 가스 및 대사산물 실시간 모니터링 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	202121001
과제번호	2016R1A6A1A03012845
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	뇌질환 약물 평가 기능 나노바이오칩 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법으로서,

반응기에 금속 나노 구조체를 제공하는 단계;

상기 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및

상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

[수학식 1]

$$\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_L a \times t + a$$

여기서, t 는 시간, $C(t)$ 는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i 는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C_0 는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, $K_L a$ 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, a 는 절편 값이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응기에 금속 나노 구조체를 제공하기 전 금속 나노 구조체의 리간드를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 중심 금속 및 셸 금속으로 이루어진 구조를 가지는 것이고,

상기 셸 금속의 리간드가 제거되는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 중심 금속은 금(Au)이고, 상기 셸 금속은 팔라듐(Pd)인 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 금속 나노 구조체를 고체 기판에 전사하는 단계;

상기 금속 나노 구조체가 전사된 고체 기판을 반응기에 제공하여 반응기 내에 부착하는 단계;

상기 반응기에 반응 용액을 주입하고 반응기를 밀봉하는 단계; 및

상기 반응기에 연결된 가스 주입구를 통하여 일산화탄소를 반응기 내로 주입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 방법은 액체 및 기체 계면에 금속 나노 구조체로서 금속 나노 입자를 자가배열시킨 후 고체 기판에 전사하고, 금속 나노 구조체의 리간드를 제거하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 반응기는 반응기의 최대 길이가 10 cm 미만이거나 반응기의 부피가 1 L 미만인 소형 반응기인 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법.

청구항 8

비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 장치로서,

일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정부를 포함하고,

상기 측정부는 메모리 및 프로세서를 포함하고, 상기 프로세서는 메모리에 저장된 명령어를 수행하도록 구성되며, 상기 명령어는,

금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및

상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 수행하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치.

[수학식 1]

$$\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_L a \times t + a$$

여기서, t는 시간, C(t)는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C₀는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, K_La 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, a는 절편 값이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 장치는 금속 나노구조체가 제공될 반응기; 및

상기 반응기의 일측에 구비되고 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하는 레이저 조사부;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 금속 니노 구조체는 리간드가 제거된 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 반응기는 반응기의 최대 길이가 10 cm 미만이거나 반응기의 부피가 1 L 미만인 소형 반응기인 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법 및 장치에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 광학적 검출 방법인 표면증강라만분광법을 기반으로 기체 및 액체 반응기 등의 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 반응기의 부피나 형태에 구애되지 않고 실시간으로 지속적으로 측정하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제철소나 화력발전소 등에서 주로 발생하는 부생가스인 일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 연소 과정을 통해서 열과 에너지를 생성하는 데에 사용되고 있다. 하지만 이 연소 과정은 연료 효율성이 낮을 뿐만 아니라 온실효과를 일으키는 이산화탄소를 발생시킨다.

[0003] 따라서 최근 일산화탄소를 미생물이나 촉매를 활용하여 생물학적으로 또는 화학적으로 연료나 화학 원료 등으로 전환하는 기술이 전 세계적으로 많은 관심을 받고 있다. 하지만 일산화탄소를 전환하는 과정에서 가장 큰 문제점 중 하나가 기질로 활용되는 일산화탄소가 수용액에 대하여 매우 낮은 용해도를 갖는다는 점이다. 이러한 문제점으로 인해 전환 효율이 우수한 미생물이나 촉매가 개발되어도 반응이 일어나는 수용액 상으로 일산화탄소의 물질전달이 충분히 일어나지 않으면 생산성 향상이 크지 않을 수 밖에 없다.

[0004] 이를 해결하기 위해 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수(volumetric mass transfer coefficient, k_La)를 향상시키려는 연구가 많이 진행되고 있다. 용량 물질 전달 계수는 기체-액체 또는 기체-액체-고체 반응기의 성능을 평가함에 있어서 가장 중요하게 고려되는 인자 중 하나이며 반응기 및 반응 조건의 최적화뿐만 아니라 새로운 반응기 설계 등에도 폭넓게 활용되는 지표이다.

[0005] 기존에는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하기 위해 반응기 내의 기체 상을 일정 시간 간격마다 지속적으로 샘플링해서 기체 크로마토그래피를 통해 기체 상 일산화탄소의 부분압력을 측정하였다.

[0006] 그리고 반응기 전체가 완전한 평형 상태에 있다고 가정하여 측정된 결과를 기반으로 수용액 상에 녹아있는 일산화탄소의 농도를 측정함으로써 용량 물질 전달 계수를 측정하였다.

[0007] 그러나, 하지만 실제 반응기 내에서는 미생물 또는 촉매에 의해 일산화탄소가 꾸준히 소모될 뿐만 아니라 반응기의 교반 등 다양한 요인에 의해 비평형 상태에 존재하여 이러한 측정 방식은 부정확하다.

[0008] 이를 해결하기 위해 반응기 내 수용액 상을 지속적으로 샘플링한 후 일산화탄소와 결합하면 색이 변하는 미오글로빈(myoglobin)이 포함된 용액과 혼합하여 용존 일산화탄소를 직접 측정함으로써 용량 물질 전달 계수를 보다 더 정확하게 측정하는 방법이 제안되었다. (비특허문헌 1)

[0009] 하지만 이 방법 역시 여전히 반응기 오염을 유발할 수 있는 샘플링 과정이 필수적이라는 문제점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 단순히 농도를 측정하기 위한 경우와 달리 용량 물질 전달 계수를 측정하기 위해서는 일정 시간 간격마다 샘플링이 필요하다. 이로 인해 샘플링되는 기체 상 및/또는 액체 상의 부피가 전체 반응기에 비해서 극히 일부분인 대형 반응기인 경우에만 활용 가능하고, 샘플링되는 부피가 상대적으로 커서 샘플링 자체가 반응기

내에 큰 영향을 주는 소형 반응기에서는 용량 물질 전달 계수 측정 자체가 불가능하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Pradeep Chaminda Munasinghe & Samir Kumar Khanal, Evaluation of hydrogen and carbon monoxide mass transfer and a correlation between the myoglobin-protein bioassay and gas chromatography method for carbon monoxide determination, RSC Adv. 4, 37575 (2014).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 종래 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법이 가지는 한계인 샘플링 수행이나 반응기의 운전을 중단하고 반응기를 오픈하는 것과 같은 파괴적 방식에 의하지 않고 반응기 내 용량 물질 전달 계수를 비파괴적 및 논샘플링 방식에 의하여 직접적으로 실시간으로 지속적으로 측정할 수 있는 방법 및 장치를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 기존 크로마토그래피 기술이나 미오글로빈 기술로는 샘플링이 필요하여 소형 반응기에서는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 자체가 불가능하였던 것과 달리 소형 반응기에서 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수의 측정이 가능한 방법 및 장치를 제공하고자 한다.
- [0014] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 기체-액체 반응기 또는 기체-액체-고체 반응기 등의 반응기 내 용존 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 높은 정확도로 쉽게 측정하는 방법 및 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법으로서, 반응기에 금속 나노 구조체를 제공하는 단계; 상기 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및 상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 장치로서, 금속 나노 구조체가 제공된 반응기; 상기 반응기의 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하는 레이저 조사부; 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정부를 포함하고, 상기 측정부는 메모리 및 프로세서를 포함하고, 상기 프로세서는 메모리에 저장된 명령어를 수행하도록 구성되며, 상기 명령어는, 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및 상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치를 제공한다.
- [0017] [수학식 1]
- [0018]
$$\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_L a \times t + \alpha$$
- [0019] 여기서, t는 시간, C(t)는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C₀는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, K_La 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, α는 절편 값이다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 예시적인 구현예들의 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법 및 장치에 의하면, 광

학적 검출 방법이므로 측정을 위해 반응기 내부로부터 샘플을 추출하거나 반응기의 운전을 중단하고 반응기를 오픈하는 파괴적 검사 방법을 수행하지 않고 비파괴적이고 논샘플링 방식으로 반응기 내부의 용존 일산화탄소를 직접 검출하여 용량 물질 전달 계수를 실시간으로 지속적으로 측정할 수 있다.

[0021] 또한, 용량 물질 전달 계수를 측정하는 과정에서 샘플링 과정이 생략되므로 반응기 오염의 위험성을 줄일 수 있다는 장점이 있다.

[0022] 또한, 샘플링이 필요하지 않고 반응기 부피에 영향을 받지 않고 측정을 할 수 있어서 종래 소형 반응기에서의 일산화탄소 용량 물질 전달 계수 측정이 불가능했던 것과 달리, 특히 소형 반응기에서의 일산화탄소 용량 물질 전달 계수 측정을 가능하게 할 수 있는 이점이 있다.

[0023] 아울러, 소형 반응기뿐만 아니라 일회용 반응기 등 다양한 종류의 반응기에서 용량 물질 전달 계수를 측정하는데 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 기체-액체 반응기 내에 금속 나노 구조체를 도입하고 기체상으로부터 물질 전달된 일산화탄소를 표면증강라만분광법을 통해 실시간으로 지속적으로 검출함으로써 반응기의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서, 소형 반응기에서 표면증강라만분광법을 기반으로 용존 일산화탄소를 검출하기 위한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 있어서, 물-공기 계면에 존재하는 금-코어 팔라듐-겹질 형태의 나노입자 단일층을 한 번의 길이가 0.5 cm인 실리콘 웨이퍼에 전사시킨 후 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서, 소형 반응기 내에 금속 나노구조체가 전사된 기판이 도입된 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예에서, 가스 상에서 일산화탄소의 분압이 0.02, 0.1, 0.45, 1 기압일 때의 용존 일산화탄소를 표면증강라만분광법을 통해 검출한 결과 및 이를 정량화한 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에서 소형 반응기 내에 도입된 금속 나노구조체를 활용하여 표면증강라만분광법을 기반으로 용존 일산화탄소의 농도 변화를 실시간으로 관찰한 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에서 실시간으로 용존 일산화탄소의 농도 변화를 실시간으로 관찰한 결과를 바탕으로 소형 반응기 내에서 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정한 결과이다.

도 8은 본 발명의 실험 2의 실시예 있어서 금-팔라듐 코어 겹질 나노입자 표면의 리간드를 제거한 후 라만 산란법을 통해 표면을 분석한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실험 2의 실시예에서 리간드를 제거한 경우 및 하지 않은 경우의 용량 물질 전달 계수의 정확도를 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 명세서에서 나노란 1000nm 이하를 의미한다.

[0026] 본 명세서에서 논샘플링 방식이란 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정 시 반응기 내의 물질을 샘플링하지 않고 검출하는 것을 의미한다.

[0027] 본 명세서에서 비파괴적이란 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정을 위하여 운전 중인 반응기의 반응을 중단하고 반응기를 오픈함이 없이 반응기 운전 중에도 검출할 수 있고, 검출 시 반응의 반응물이나 생성물이 소모되지 않고 검출할 수 있는 것을 의미한다. 파괴적 검출의 경우 검출을 하기 위해서 반응 (검출을 위한 반응)이 진행되어 원하는 물질이 생산되는 데에 필요한 반응물을 소모하게 되면 (즉, 파괴적 검출) 반응기 내 반응이 원활히 진행되지 않아 생성물이 원하는 양만큼 생성되지 않을 수 있다. 이와 달리 본 발명에서 제공하는 비파괴적 검출 방법은 반응기의 반응에 영향을 주지 않는다는 점에서 중요하다.

[0028] 본 명세서에서 기체-액체 반응기란 반응기 내에 부가적인 반응물이나 촉매, 균주 등이 존재하는 액체상이 존재하고 반응물인 기체 상이 주입되어 화학 반응 내지는 생물 반응이 진행되는 반응기를 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 기체-액체-고체 반응기란 반응기 내에 부가적인 반응물이나 촉매, 균주 등이 존재하는 액체상과

촉매인 고체상이 존재하고 반응물인 기체 상이 주입되어 화학 반응 내지는 생물 반응이 진행되는 반응기를 의미한다.

- [0030] 본 명세서에서 소형 반응기란 반응기의 크기(최대 길이)가 10 cm 미만이거나 반응기의 부피가 1 L 미만인 반응기를 의미한다.
- [0031] 본 명세서에서 중대형 반응기란 반응기의 크기(최대 길이)가 10 cm 이상이거나 반응기의 부피가 1 L 이상인 반응기를 의미한다.
- [0032] 본 명세서에서 “부”, “모듈”, “장치”, “시스템” 등의 용어는 하드웨어뿐만 아니라 해당 하드웨어에 의하여 구동되는 소프트웨어의 조합을 지칭할 수 있다. 예컨대, 하드웨어는 CPU 또는 다른 프로세서(processor)를 포함하는 데이터 처리 기기일 수 있다. 또한, 하드웨어에 의해 구동되는 소프트웨어는 실행중인 프로세스, 객체(object), 실행파일(executable), 실행 스레드(thread of execution), 계산 프로그램(program) 등의 프로그램일 수 있다.
- [0033] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명자들은 광학 검출 방법인 표면증강라만분광법을 기반으로 기체-액체 반응기 등의 반응기 내에 금속 나노 구조체를 제공하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 반응기의 크기나 형태, 종류에 관계없이 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 실시간으로 지속적으로 측정할 수 있는 방법 및 장치를 제시한다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 방법으로서, 반응기에 금속 나노 구조체를 제공하는 단계; 상기 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및 상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 아래 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 포함하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 방법을 제공한다.
- [0036] [수학식 1]
- [0037]
$$\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_L a \times t + \alpha$$
- [0038] 여기서, t는 시간, C(t)는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C₀는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, K_La 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, α는 절편 값이다.
- [0039] 참고로, 기존의 측정 방법에서는 측정하고자 하는 특정 시점에서 용존 일산화탄소 농도를 알기 위해서 해당 특정 시점에서 평형을 가정하게 되므로 측정이 부정확해진다. 반면, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 특정 시점을 평형 상태로 가정하는 것이 아니며, 용액 상에 최대로 녹을 수 있는 일산화탄소의 양을 감안하기 위하여 식에 포화 상태에서의 일산화탄소 농도인 C_i를 포함시킨다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 기체-액체 반응기 내에 금속 나노 구조체를 도입하고 기체상으로 부터 물질 전달된 일산화탄소를 표면증강라만분광법을 통해 실시간으로 검출함으로써 반응기의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 개략도이다. 상기 기체 상은 가스 주입구로부터 주입된 기체 및/또는 액체상 위에 존재하는 헤드 스페이스(head space)에 존재하는 기체를 포함할 수 있다. 참고로, 일반적으로 반응기를 운용할 때 반응기 내부가 액체상으로 완전히 가득 차 있지 않고 액체 상 위부분은 기체상으로 되어있는데 이를 헤드 스페이스(head space)로 지칭한다.
- [0041] 도 1에 도시된 바와 같이, 수용액 상에 분산되어있는 금속 나노입자를 기체-액체 계면에 배열하고, 배열된 금속 나노입자를 고체 기판에 전사하여 금속 나노 구조체를 제작하여, 이를 반응 시작 전 기체-액체 반응기 내에 도입한다.
- [0042] 이후 일산화탄소가 포함된 기체를 반응기 내에 주입하며, 레이저를 금속 나노 구조체에 조사함으로써 일산화탄소의 라만 신호를 측정한다. 측정된 일산화탄소의 라만 신호를 용존 일산화탄소의 농도로 변환하고, 측정된 용존 일산화탄소 농도 결과를 바탕으로 전술한 식에 의하여 용량 물질 전달 계수를 산출할 수 있다. 이에 따라 기체-액체 물질 전달을 통해 수용액으로 녹아 들어간 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 표면증강라만분광법을 통해 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 실시간으로 지속적으로 측정할 수 있다.
- [0043] 예시적인 일 구현예에서, 상기 농도는 초기 측정 30분 동안 적어도 분당 1회 이상 측정하는 것이 바람직하다.
- [0044] 예시적인 일 구현예에서, 상기 반응기에 금속 나노 구조체를 제공하기 전 금속 나노 구조체의 리간드를 제거하

는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

- [0045] 이와 같이 리간드를 제거하게 되면 용량 물질 전달 계수를 더욱 정확하게 측정할 수 있다. 용량 물질 전달 계수를 측정할 때에는 초기 단계에서의 농도 변화를 정확하게 측정하는 것이 중요한데 이 초기 단계에서 일산화탄소의 농도가 매우 낮다. 따라서 검출 방법의 민감도를 향상시킴으로써 용량 물질 전달 계수 측정의 정확도를 향상시킬 수 있다.
- [0046] 표면증강라만분광법은 금속 나노 구조체 표면으로부터 수 나노미터 이내에 존재하는 분자의 라만 신호를 증폭시켜서 분자를 검출하는 기술이고 금속 나노 구조체 표면에 가까울수록 증폭이 더 크게 된다. 따라서, 금속 나노 구조체 표면에 존재하는 리간드를 제거하여 용존 일산화탄소가 금속 나노 구조체 표면으로 더 많이 그리고 더 가까이 접근하도록 한다. 이에 따라 용량 물질 전달 계수의 더욱 민감한 검출이 가능하게 된다.
- [0047] 뿐만 아니라, 금속 나노 구조체 표면에 존재하는 리간드는 용존 일산화탄소가 금속 나노 구조체 표면에 흡착하는 것을 방해할 수 있기 때문에 리간드를 제거해주면 민감도가 향상되어 용량 물질 전달 계수를 더욱 정확하게 측정할 수 있다.
- [0048] 예시적인 일 구현예에서, 상기 금속 나노 구조체는 중심 금속 및 셸 금속으로 이루어진 구조를 가지는 것이고, 상기 셸 금속의 리간드가 제거되는 것이 바람직하다. 특히 코어 셸 구조에서 셸의 리간드가 제거되면 용존 일산화탄소의 셸에의 화학적 흡착을 더 용이하게 하여 더 더 정확한 용량 물질 전달 계수의 측정이 가능하게 된다.
- [0049] 예시적인 일 구현예에서, 반응기 내에 도입되는 금속 나노 구조체는 나노입자를 기체-액체 계면에 배열시킨 후 고체 기판에 전사시켜서 제조할 수 있다. 이와 같이 고체 기판을 이용하는 것이 반응기 내에 금속 나노 구조체를 고정 부착하는데 용이하다.
- [0050] 예컨대, 후술하는 실시예의 경우, 수용액 상에서 금속 나노입자를 합성하고 이를 물과 n-hexane 계면에 나노입자 단일층을 형성시키고, n-hexane을 증발시킨 뒤에 기판에 전이하여 제조할 수 있다.
- [0051] 예시적인 일 구현예에서, 합성되는 금속 나노입자의 크기는 직경이 3 ~ 200 nm일 수 있다.
- [0052] 예시적인 일 구현예에서, 합성되는 금속 나노입자의 모양은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 구, 막대, 타원체, 덴드리머, 사면체, 육면체, 팔면체, 2차원 사각형, 2차원 삼각형, 아령 형태, 코어-껍질 형태 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있지만, 코어 셸 구조인 것이 바람직하다.
- [0053] 예시적인 일 구현예에서, 합성되는 금속 나노입자의 금속 성분은 Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cu, Ni 등일 수 있다. 바람직하게는 코어가 금이고 셸이 팔라듐인 것이 바람직하며, 팔라듐의 리간드가 제거된 것이 바람직하다.
- [0054] 예시적인 일 구현예에서, 나노 입자가 분산된 액상이 물인 경우, 액체-액체 계면을 형성하기 위하여 사용되는 유기용매로는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, n-hexane, 올레산 등 지방산 계열, 올레일아민 등의 유기 용매가 있다.
- [0055] 예시적인 일 구현예에서, 나노입자의 자기 조립을 위하여 액상-액상에 예컨대 알코올을 첨가할 수 있다. 다음으로, 액체-기체 계면의 금속 나노입자 단일층을 기판에 전이한다.
- [0056] 예시적인 일 구현예에서, 전이시킬 기판은 나노입자 단일층을 전이될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예시로서, 상기 기판은 고분자 계열, 유리, ITO, 실리콘 웨이퍼, 금속 박막 등으로 된 기판일 수 있다. 상기 고분자 계열 기판은 PDMS, PMMA, hydrogel 등으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0057] 한편, 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는, 비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 장치로서, 금속 나노구조체가 제공된 반응기; 상기 반응기의 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하는 레이저 조사기; 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정부를 포함하고, 상기 측정부는 메모리 및 프로세서를 포함하고, 상기 프로세서는 메모리에 저장된 명령어를 수행하도록 구성되며, 상기 명령어는, 금속 나노 구조체에 레이저를 조사하여 얻어진 라만 신호로부터 시간에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 측정하는 단계; 및 상기 일산화탄소의 시간에 따른 농도 변화로부터 전술한 식에 의하여 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 산출하는 단계;를 수행하는 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 장치를 제공한다.
- [0058] 도 2는 본 발명의 예시적인 일 구현예에서, 소형 반응기에서 표면증강라만분광법을 기반으로 용존 일산화탄소를 검출하기 위한 개략도이다.

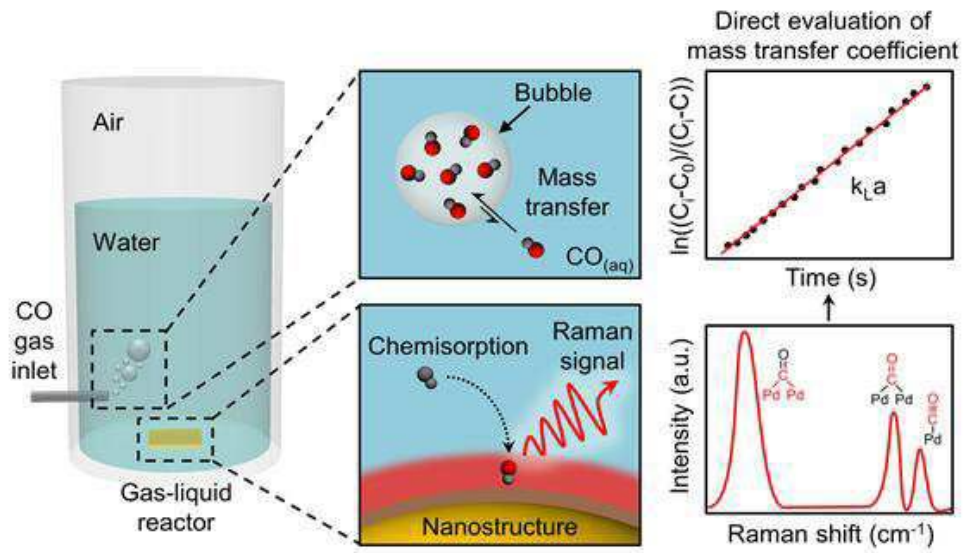
- [0059] 도 2에 도시된 바와 같이 예시적인 구현예에 따른 비파괴적 및 논샘플링(non-sampling)에 의해 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 장치는, 금속 나노 구조체가 제공된 반응기와 해당 반응기에 레이저를 조사하는 레이저 조사기를 포함하고, 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하기 위한 측정부(M)를 포함한다. 해당 측정부(M)가 전술한 단계를 수행하는 명령어를 저장한 메모리 및 프로세서를 포함할 수 있다. 상기 반응기에는 일산화탄소를 주입하는 주입구가 연결될 수 있다.
- [0060] 이와 같이 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 광학적 검출 방법인 표면증강라만분광법을 적용하여 반응기 내의 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정한다. 표면증강라만분광법은 금속 나노 구조체에 의해 증폭된 전자기장에 의해 금속 나노 구조체 주변에 존재하는 분자들의 고유 광학 신호인 라만 신호가 크게 증폭이 되어 초고감도 검출이 가능한 방법으로서 반응기 내의 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 측정 시 샘플링 과정이 필요 없고 비파괴적인 측정이 가능하다. 따라서 기존에 비파괴적 검사가 불가능하고 샘플링 과정이 필수적이어서 소형 반응기 등에 적용 불가능했던 것과 달리 소형 반응기에 적용이 가능하고, 그 외 다양한 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정할 수 있다.
- [0062] 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.
- [0064] **[실험 1]**
- [0065] **[실시예]**
- [0066] **나노입자의 자가조립을 통해 나노입자 단일층을 형성하는 단계**
- [0067] 나노입자 수용액 9ml에 n-hexane 3ml를 조심스럽게 첨가하여 계면을 형성한 후 나노입자 수용액상에 에탄올 4.5ml를 첨가하고 6시간동안 상온에서 n-hexane을 모두 증발시켰다.
- [0068] n-hexane은 수용액과 계면을 형성하기 위해서 첨가되었다. 금속 나노입자는 표면장력에 의한 에너지 때문에 계면에 존재하는 것이 안정하지만, n-hexane만 첨가했을 경우에는 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.
- [0070] **고체 기판인 실리콘 웨이퍼에 나노입자 단일층을 전이하는 단계**
- [0071] 한 변의 길이가 0.5 cm인 실리콘 웨이퍼를 나노입자 단일층이 존재하는 계면에 수평으로 접촉시킨 뒤 떼어냈다.
- [0072] 도 3은 본 발명의 실시예에 있어서, 물-공기 계면에 존재하는 금-코어 팔라듐-겔 형태 나노입자 단일층을 한 변의 길이가 0.5 cm인 실리콘 웨이퍼에 전사시킨 후 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과이다.
- [0074] **나노입자 단일층이 전사된 기판을 소형 반응기 내에 도입하는 단계**
- [0075] 금속 나노입자 단일층이 전사된 실리콘 웨이퍼는 접착제를 사용하여 소형 반응기 내에 고정하여 도입한다. 구체적으로, 소형 반응기에 액체가 들어가기 전에 비어있는 반응기 내부에 금속 나노 구조체를 도입할 수 있다. 다만 액체가 먼저 들어있어도 기판이 반응기 내에 부착되어있는 데에 영향을 주지 않는다면 액체가 있는 상태에서 도입하여도 무방하다.
- [0076] 도 4는 본 발명의 실시예에서, 소형 반응기 내에 금속 나노구조체가 전사된 기판이 도입된 사진이다.
- [0078] **[용량 물질 전달 계수 측정]**
- [0079] **표면증강라만산란법을 통해 기체-액체 반응기 내 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정하는 단계**

- [0080] 금-팔라듐 코어 껍질 나노입자 단일층이 전사된 기판을 소형 기체-액체 반응기 내에 도입한 후 반응 용액을 채워넣고 반응기를 밀봉한다. 그 후 일산화탄소가 포함된 가스를 주입하고 금속 나노구조체에 785 nm 파장의 레이저를 3초간 노출시켜 라만 신호를 측정하였다.
- [0081] 도 5는 본 발명의 실시예에서, 가스 상에서 일산화탄소의 분압이 0.02, 0.1, 0.45, 1 기압일 때의 용존 일산화탄소를 표면증강라만분광법을 통해 검출한 결과와 이를 정량화한 결과이다. 도 5를 통해서 표면증강라만분광법을 기반으로 하여 소형 반응기에서도 비파괴적 및 논샘플링 방식으로 용량 물질 전달 계수의 측정에 필수적인 용존 일산화탄소의 정량 분석이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0082] 도 6은 본 발명의 실시예에서 소형 반응기 내에 도입된 금속 나노구조체를 활용하여 표면증강라만분광법을 기반으로 용존 일산화탄소의 농도 변화를 실시간으로 관찰한 결과이다. 도 6의 결과를 통해서 용존 일산화탄소가 평형에 수렴하는 것을 확인할 수 있어 표면증강라만분광법을 통해 용량 물질 전달 계수를 측정 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0083] 도 7은 본 발명의 실시예에서 실시간으로 용존 일산화탄소의 농도 변화를 관찰한 결과를 바탕으로 소형 반응기 내에서 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수를 측정된 결과이다.
- [0084] 즉, 아래 수학적 식 1에 따라서 시간에 따른 일산화탄소 농도에 따라서 점을 찍은 후 해당 점들이 만드는 기울기 값으로부터 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수 K_La 를 산출하였다.
- [0085] [수학적 식 1]
- [0086] $\ln[(C_i - C_0) / (C_i - C(t))] = K_La \times t + \alpha$
- [0087] 여기서, t 는 시간, $C(t)$ 는 시간(t)에 따른 일산화탄소의 농도, C_i 는 포화 상태에서의 일산화탄소의 농도, C_0 는 측정 시작 시의 일산화탄소 농도, K_La 는 일산화탄소의 용량 물질 전달 계수, α 는 절편 값이다.
- [0089] [실험 2]
- [0090] 금-팔라듐 코어 껍질 나노입자 단일층이 전사된 기판을 30초간 50W 조건으로 산소 플라즈마 에칭(oxygen plasma etching)을 진행하여 팔라듐 껍질 표면의 리간드를 제거하였다. 그 후 흐르는 증류수로 세척하고 질소로 수분을 제거하였다. 리간드 제거 과정 직후에 활용하지 않는 경우에는 공기 중의 일산화탄소의 흡착을 방지하기 위하여 진공 상태로 보관하였다.
- [0091] 도 8은 본 실험 2의 실시예 있어서 금-팔라듐 코어 껍질 나노입자 표면의 리간드를 제거한 후 라만 산란법을 통해 표면을 분석한 결과이다.
- [0092] 도 8에 도시된 바와 같이, 리간드를 제거하기 전에는 리간드에 의한 고유 라만 신호가 관찰되지만 리간드 제거 과정을 거친 후에는 리간드에 의한 고유 라만 신호가 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 금-팔라듐 코어 껍질 나노입자 표면의 리간드가 제거되었다는 것을 알 수 있다.
- [0093] 도 9는 본 실험 2의 실시예에서 리간드를 제거한 경우 및 하지 않은 경우의 같은 농도의 용존 일산화탄소를 검출한 결과이다.
- [0094] 도 9에 도시된 바와 같이, 리간드를 제거한 경우에는 일산화탄소의 고유 라만 신호가 뚜렷하게 관찰되는 반면 리간드를 제거하지 않은 경우에는 고유 라만 신호가 거의 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 리간드를 제거한 경우에 훨씬 더 민감하게 용존 일산화탄소를 검출하는 것이 가능하고 이로 인해 용량 물질 전달 계수를 보다 더 정확하게 측정 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0096] 이상에서와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들의 경우, 반응기의 부피나 형태에 구애됨이 없이 심지어 반응기의 크기가 작아서 반응기 내 물질의 농도를 측정하기 위해 샘플링 과정이 불가능한 소형 반응기 내에서도 용존 일산화탄소를 실시간으로 검출하고 이를 바탕으로 용량 물질 전달 계수를 정확히 측정할 수 있다는 장점이 있다.
- [0097] 또한 반응기 내 수용액을 외부로 채취하여 분석하는 파괴적 과정 내지 오프라인 샘플링 과정에 의한 반응기 오

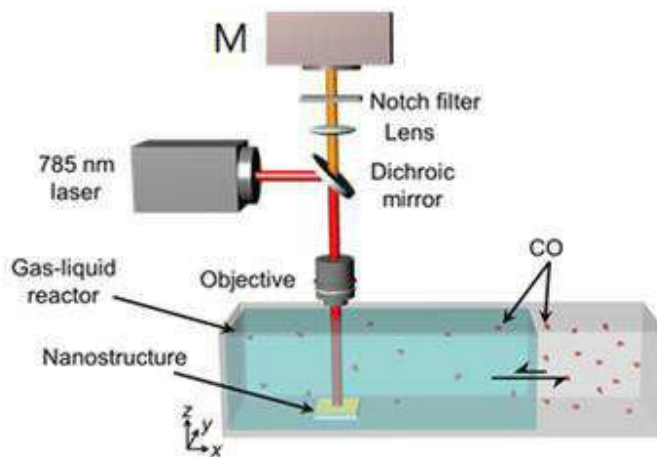
염의 위험성을 줄일 수 있다는 장점이 있다.

도면

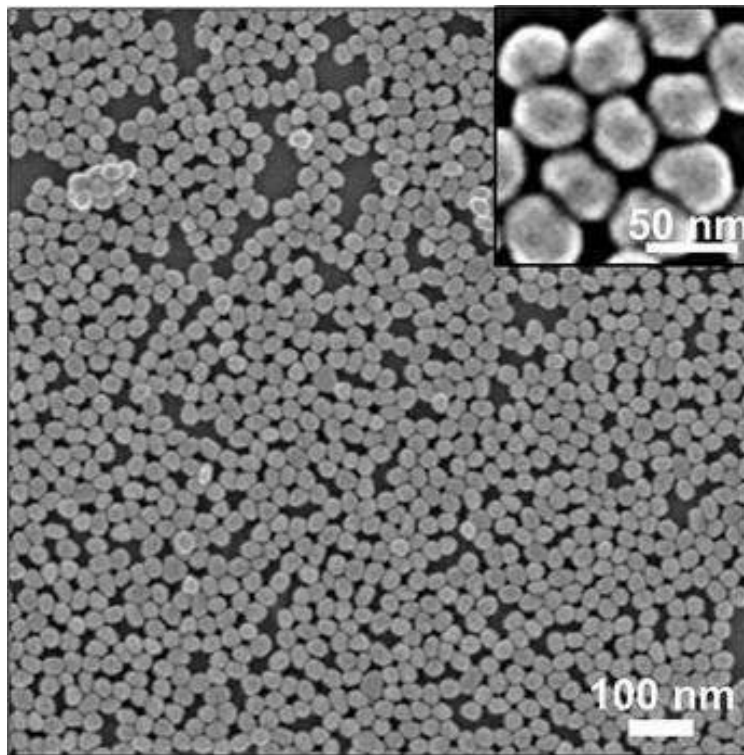
도면1



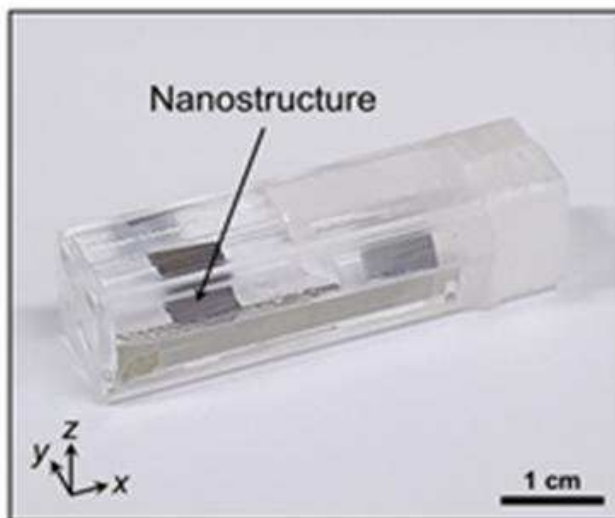
도면2



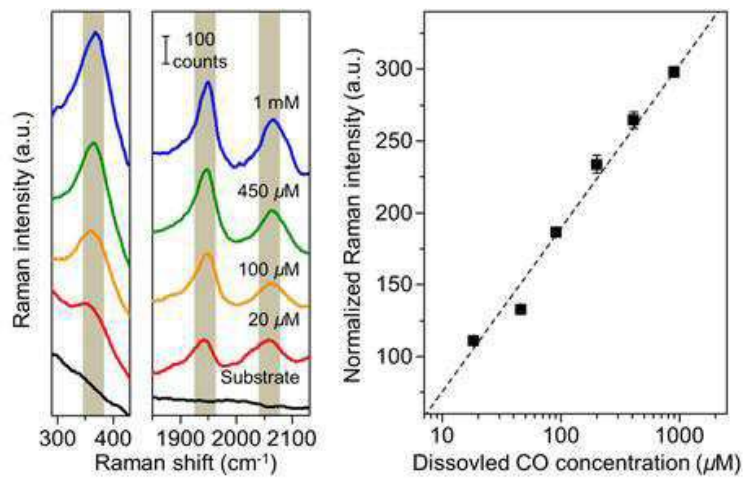
도면3



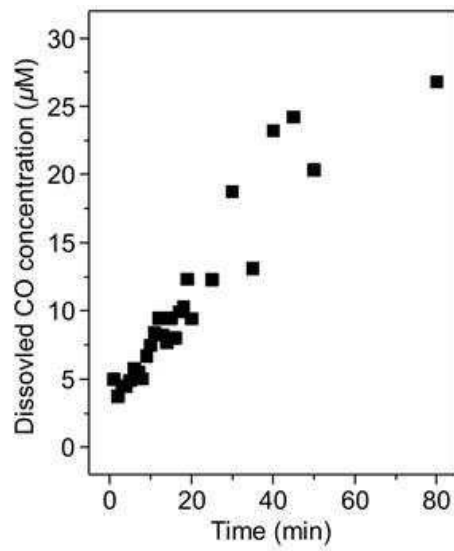
도면4



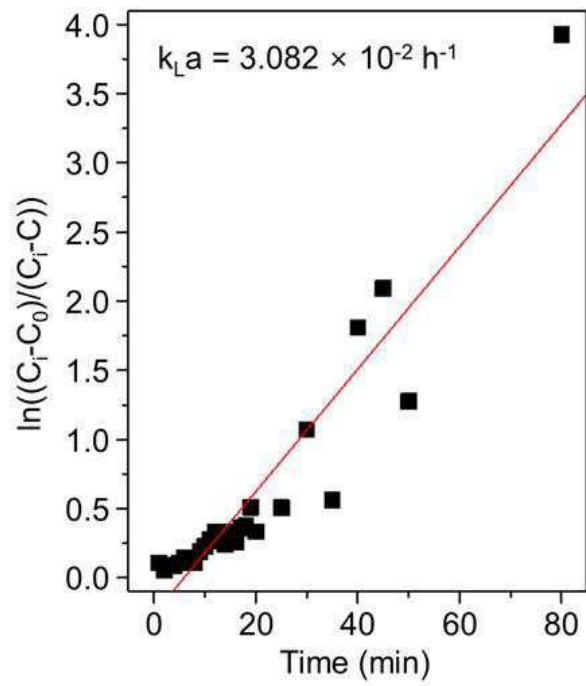
도면5



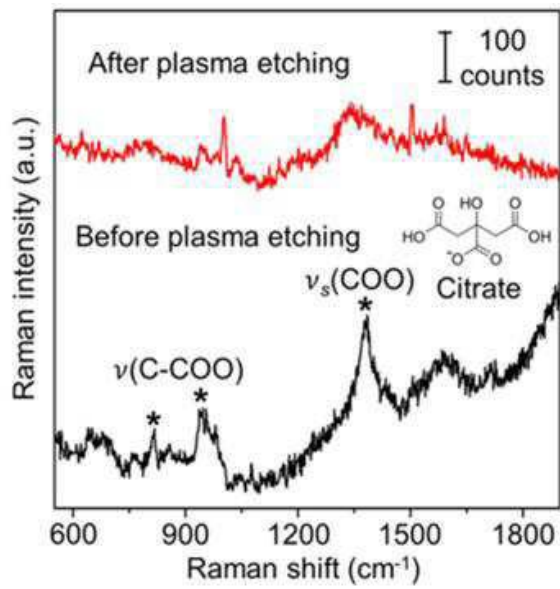
도면6



도면7



도면8



도면9

