



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월01일
(11) 등록번호 10-1742912
(24) 등록일자 2017년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/52 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
C12N 7/00 (2006.01) C25D 9/02 (2006.01)
H01M 8/1011 (2016.01) B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/52 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0070923
(22) 출원일자 2016년06월08일
심사청구일자 2016년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070097028 A
KR1020100092324 A

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김규원
인천광역시 연수구 청능대로 124 117동 104호 (동
춘동, 금호동아아파트)
마니반란
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 계
스트하우스 404호
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김재중

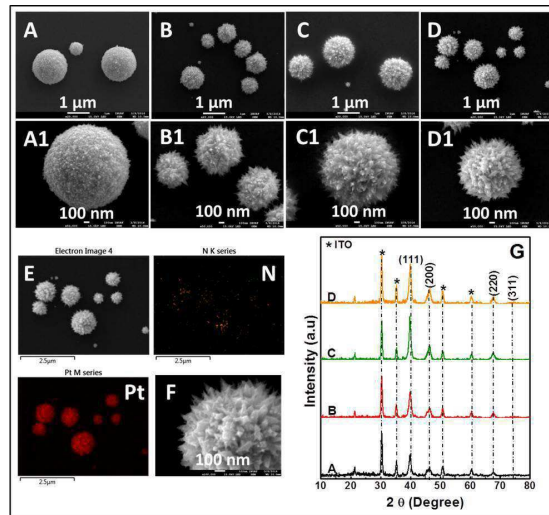
(54) 발명의 명칭 바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 M13 바이러스 (야생형 및 M13-Y3E 또는 M13-4E 형태로 설계된 것)와 백금(Pt)을 전착을 통해 전극(ITO)에 공침(Co-deposition)시킴으로써, 전기화학적 촉매 활성이 우수한 백금 나노 구조를 간단한 방법으로 합성할 수 있는 M13 바이러스와 백금의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 백금 나노 구조는 직접 메탄을 연료 전지(DMFC)의 메탄을 산화 반응(MOR)용 전기 촉매 등으로 적용시 매우 우수한 촉매 특성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C12N 7/00 (2013.01)
C25D 9/02 (2013.01)
H01M 8/1011 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
C12N 2795/14111 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
Y02E 60/523 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015064044
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	박테리오파아지를 활용한 전기화학 바이오센서 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인천대학교 산학협력단
연구기간	2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

백금(Pt)과 M13 바이러스(M13 virus)를 전극 표면에 전기화학적으로 공침(Electrochemical co-deposition)시켜 백금 나노 구조(Pt NSs)를 형성하는 것이며,

상기 M13 바이러스는 야생형(Wild-type) M13 바이러스; 티로신/글루탐산/글루탐산/글루탐산으로 이루어진 서열(YEEE)의 펩타이드가 표면에 발현되도록 설계된 M13 바이러스(M13-Y3E); 또는 글루탐산/글루탐산/글루탐산/글루탐산으로 이루어진 서열(EEEE)의 펩타이드가 표면에 발현되도록 설계된 M13 바이러스(M13-4E);인 것을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공침은 전착(Electrodeposition)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전착(Electrodeposition)은 염화백금산(H_2PtCl_6), M13 바이러스(M13 virus) 및 황산(H_2SO_4)을 함유하는 전해액에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 설계된 M13 바이러스(M13-Y3E)는 M13 바이러스의 주요 피복 단백질(Major coat protein)인 P8 단백질의 표면에 상기 펩타이드가 부착되도록 설계된 것임을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 설계된 M13 바이러스(M13-Y3E)는,

하기 서열번호 1로 표시되는 프라이머, 및 하기 서열번호 3으로 표시되는 선형화 프라이머(Linearization primer)를 사용한 인버스 PCR(Inverse polymerase chain reaction) 클로닝 방법을 통해 준비되는 것임을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법:

[서열번호 1]

5'-ATATATCTGCAGNKTAYGAAGAGGAANNKGATCCCGCAAAAGCGGCCTTAACTCCC-3'

[서열번호 3]

5'-GGAAGCTGCAGCGAAAGACAGCATCGGAACGAGG-3'.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 설계된 M13 바이러스(M13-4E)는 M13 바이러스의 주요 피복 단백질(Major coat protein)인 P8 단백질의 표면에 상기 펩타이드가 부착되도록 설계된 것임을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 설계된 M13 바이러스(M13-4E)는,

하기 서열번호 2로 표시되는 프라이머, 및 하기 서열번호 3으로 표시되는 선형화 프라이머(Linearization primer)를 사용한 인버스 PCR(Inverse polymerase chain reaction) 클로닝 방법을 통해 준비되는 것임을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법:

[서열번호 2]

5'-ATATATCTGCAGNKGAAAGAGGAAGAGCCCGCAAAAGCGGCCTTAACTCCC-3'

[서열번호 3]

5'-GGAAGCTGCAGCGAAAGACAGCATCGGAACGAGG-3'.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극은 ITO(Indium tin oxide) 전극인 것을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 전극 상에 형성된 백금 나노 구조(Pt NSs)는 메탄올 산화 반응(MOR)에 대한 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는,

바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제조방법에 따라 전극 상에 형성된 백금 나노 구조(Pt NSs)는 직접 메탄올 연료 전지(Direct methanol fuel cell; DMFC)의 메탄올 산화 반응(MOR)용 전기 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는, 바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 메탄올 산화 반응(MOR)은 알칼리 매질에서 수행되는 것임을 특징으로 하는,
바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 제조된 백금 나노 전극은 연료 전지, 배터리, 슈퍼커패시터 또는 센서에 사용되는 것을 특징으로 하는,
바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 M13 바이러스(야생형 및 M13-Y3E 또는 M13-4E 형태로 설계된 것)와 백금(PT)을 전착을 통해 전극(ITO)에 공침(Co-deposition)시킴으로써, 전기화학적 촉매 활성이 우수한 백금 나노 구조를 간단한 방법으로 합성할 수 있는 M13 바이러스와 백금의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따라 제조된 백금 나노 구조는 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)의 메탄올 산화 반응(MOR)용 전기 촉매 등으로 적용시 매우 우수한 촉매 특성을 구현할 수 있다.

배경 기술

[0003] 생체물질을 이용한 금속 나노재료의 합성은 혁신적이고 효율적인 합성 프로토콜로서 큰 관심을 끌고 있다.

[0004] 특히, 바이러스, DNA, 단백질 및 미생물과 같은 다양한 바이오재료 중 바이러스는 그 특유의 구조, 높은 안정성, 제어가능한 기능성 및 저-비용 생산성으로 인해 금속 나노재료의 합성 및 적용에 있어 다양한 장점들을 지니고 있다.

[0005] 야생형 M13 바이러스(Wild-type M13 virus; W-V)는 길이 880 nm, 폭 6.6 nm의 막대형 바이러스로서, 주요 피복 단백질 P8의 약 2700개 동일 카피로 둘러싸인 원형의 단일-가닥 DNA로 구성되어 있으며, 말단은 4개의 서로 다른 소수 피복 단백질(P9, P7, P6 및 P3)의 5개 카피로 덮여있다.

[0006] M13 바이러스의 전술한 서브유닛 단백질들은 소정의 펩타이드로 표지되어 타겟분자들에 대해 우수한 결합 친화도 및 특이성을 갖도록 기능적으로 설계될 수 있다. 또한 M13 바이러스는 다양한 나노 구조 물질을 지지하는 바

이오-템플릿으로 사용될 수 있어 센서 및 에너지 분야에서 그 잠재적 적용성이 매우 큰 바이러스이다. 아울러 M13 바이러스는 매우 안정하여 지질 이중층, 세제 및 초음파의 기계적 스트레스 등에 의해 거의 영향을 받지 않고, 90℃에 이른 고온에서도 안정하며, 프로테아제 활성, 높거나 낮은 pH 값, 및 다양한 염 농도에 민감하지 않은 장점이 있다.

[0007] 또한, M13 바이러스는 특정 바이러스 유전자에 추가적인 DNA 서열을 삽입하여 유전자 변형하면 선택된 귀금속 전구체에 특이적인 친화도를 나타내어 결합, 조직화되고, 바이오-템플릿 금속 나노 구조(NSs)로 성장가능한 핵을 형성할 수 있을 것이다.

[0008] 직접 메탄올 연료 전지(Direct methanol fuel cell; DMFC)는 그 빠른 기동성, 컴팩트성, 경량성, 높은 출력밀도 및 간단한 구조로 인해 클린 및 휴대용 전자 기기와 연료 전지 차량을 위한 전력 공급원으로서 큰 주목을 받고 있다. 예를 들어 알칼리 매질에서 작동하는 DMFC는 향상된 반응속도 및 부식이 적은 환경과 같은 눈에 띄는 특징을 지니며, 낮은 포텐셜에서 작동이 가능한 장점이 있다.

[0009] 그러나, DMFC를 상용화하려면 백금(Pt) 금속 촉매의 높은 비용 문제 및 짧은 지속성과 멤브레인을 통한 메탄올의 크로스오버 등의 이슈를 해결해야만 한다.

[0010] 이와 관련하여, 높은 분산성 및 부식 안정성으로 귀금속을 수용할 수 있는 바이오-템플릿 나노 구조(NSs)를 개발하려는 연구와 활성 표면적, 촉매 활성 및 내구성을 개선하려는 노력들이 진행된 바 있다.

[0011] 즉, 적절한 바이오-템플릿 지지체에서 저밀도 패킹의 백금(Pt) 나노 구조를 합리적으로 합성해내는 것이 절실히 요구되는 상황이며, 이것이 가능하다면 DMFC의 성능 및 내구성 모두를 보장할 수 있을 것이다.

[0012] 이에, M13 바이러스를 바이오-템플릿으로 이용한 백금(Pt) 촉매(예컨대, DMFC용 촉매)로서, 우수한 촉매 활성과 더불어 내구성 및 안정성 등을 동시에 확보할 수 있는 새로운 백금(Pt) 나노 구조 촉매와 이러한 촉매를 효율적, 경제적으로 생산할 수 있는 새로운 방법에 대한 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) J. Huang, L. Lin, D. Sun, H. Chen, D. Yang, Q. Li, Bio-inspired synthesis of metal nanomaterials and applications, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 6330-6374.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 바이러스와의 공침을 통한 Pt 나노 전극 및 이를 통해 제조된 Pt 나노 구조 촉매의 용도를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

[0015] 구체적으로, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 전기화학적 공침(Electrochemical co-deposition)을 통해 베이스 물질인 Pt 금속과 M13 바이러스를 전극 표면에 동시에 침착시켜, DMFC용 전기 촉매로서 유용하게 사용될 수 있는 금속 나노재료를 최초로 합성하는데 성공하였다.

[0016] 또한, 본 발명자들은 야생형(Wild-type) 및 설계된(Engineered) M13 바이러스가 혼합 전해질로부터 Pt가 전극에 공침되는데 미치는 역할 및 반응성에 대해 조사하였다.

[0017] 아울러, 본 발명자들은 상기 바이러스들의 주요 피복 단백질 표면에 존재하는 기능성 그룹에 기인한 특이적 반응성을 조사하여, 본 발명에 따른 바이러스-도입 Pt NSs의 메탄올 산화 반응(Methanol oxidation reaction; MOR)에 대한 적용가능성을 구체적으로 입증하였다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 백금(Pt)과 M13 바이러스(M13-W, M13-Y3E 및 M13-4E)를 전착(Electrodeposition)에 의해 전극 표면에 전기화학적으로 공침(Electrochemical co-deposition)시켜 백금 나노 구조(Pt NSs)를 형성하는 것을 특징으로 하는, 바이러스와의 공침을 통한 백금 나노 전극의 제조방법을 제공한

다.

[0019] 본 발명은 크로노암페로메트리 기법(Chronoamperometric technique)을 통해 백금 전구체 및 M13 바이러스가 함유된 전해질로부터 전극(예컨대, ITO 전극) 위에 직접 공침(동시 전착, Co-deposition)을 수행하여 나노 구조를 형성하는 것이다.

[0020] 본 발명에 따라 개질된 전극의 특성은 SEM, XRD 및 전기화학적 방법을 통해 분석되었다.

[0021] 또한, 얻어진 나노 구조의 알칼리(성) 매질 메탄올 산화 반응(MOR)에 대한 전기화학적 촉매 활성을 조사한 결과, 상기 나노 구조는 바이러스 없이 합성된 구조 대비 전기 촉매로서 현저하게 향상된 질량 활성(Mass activity)($\sim 0.230 \text{ A/mg Pt}$)을 나타내었다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따라 제조된 바이러스-공침 Pt 나노 구조는 전기화학적 촉매 활성이 우수하여 알칼리 매질의 MOR에 대해 매우 높은 질량 활성($\sim 0.230 \text{ A/mg Pt}$)을 나타내며, 촉매로서의 안정성 및 내구성 또한 뛰어나다.

[0023] 또한, 본 발명은 간편, 효율, 경제적인 방법으로 이러한 Pt 나노 구조를 합성할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따라 제조된 백금 나노 구조는 DMFC의 MOR용 전기 촉매를 비롯한 다양한 촉매, 센서 및 연료 전지 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1의 (A 내지 D 및 F)는 각각 서로 다른 배율에서의 (A, A1) = ITO/Pt, (B, B1) = ITO/Pt-W-V, (C, C1) = ITO/Pt-Y3E-V 및 (D, D1, F) = ITO/Pt-4E-V 전극의 SEM 이미지; (E)는 ITO/Pt-4E-V 전극의 EDAX 분석결과; (G)는 A 내지 D 전극들의 XRD 패턴;이다.

도 2의 (A, B)는 각각 (a) = ITO/Pt, (b) = ITO/Pt-W-V, (c) = ITO/Pt-Y3E-V 및 (d) = ITO/Pt-4E-V 전극의 CVs(* A: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 스캔 속도 50 mV/s . B: $0.1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ M KOH}$, 스캔 속도 50 mV/s); (C)는 각각 (a) = CH_3OH 부존재 및 (b) = $0.1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 존재시 ITO/Pt-4E-V 전극을 비교한 것(* 0.1 M KOH 매질, 스캔 속도 50 mV/s); (D)는 다양한 스캔 속도에서 ITO/Pt-4E-V 전극의 CVs(* $0.1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ M KOH}$, 스캔 속도 30, 50, 80, 120, 160, 200, 250 및 300 mV/s); (E)는 전극 B(a,b,c,d)에 대한 $\log j$ vs. $\log(v)$ 의 상관 관계; (F)는 전극 B(a,b,c,d)에 대한 피크 포텐셜 E_p vs. $\log(v)$ 의 상관 관계;를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0027] 실시예: 개질된 전극의 제조

[0028] (1) 재료 및 조건

[0029] 염화백금산 6수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 Sigma-Aldrich로부터, 메탄올(MeOH)을 DaeJung chemicals로부터 입수하였다.

[0030] ITO(크기 $2 \times 1 \text{ cm}$) 및 그 개질된 형태를 작업전극으로 사용하고, Pt 와이어를 상대전극으로, $\text{Ag/AgCl}(3 \text{ M NaCl}$ 용액)을 기준전극으로 사용하였다.

[0031] 모든 전기화학적 실험은 Ivium Technologies 전기화학 워크스테이션을 이용하여 단일구획 3전극 셀에서 수행하였다.

[0032] 각 실험에 앞서 질소 가스(N_2)를 30분 동안 버블링시켰다.

[0033] (2a) 야생형 M13 바이러스(W-V) 증폭 및 정제

[0034] "N. Korkmaz, Recombinant bacteriophages as gold binding bio-templates, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 112 (2013) 219-228."에 기술된 표준 생화학 프로토콜에 따라 야생형 M13 바이러스(W-V)를 생

장 및 정제하였다.

- [0035] 즉, E. coli XL-1 블루의 단일 콜로니를 3 mL LB 배지에서 mid-log phase까지 성장시키고(E. coli XL-1 blue culture), 10 μ L M13-W로 감염시켰다.
- [0036] 배양물을 37°C에서 12시간 동안 진탕배양한 후, 원심분리하여 E. coli를 제거하였다.
- [0037] PEG/NaCl(20% PEG 및 2.5 mol/L NaCl) 침전에 의해 W-V를 수집하고, TBS(Tris-buffered saline, 10 mM)에서 원상태로 만들었다.
- [0038] 전형적으로 리터 당 20 mg W-V가 얻어졌다.
- [0039] 최종 농도는 269 nm에서 흡광계수 3.84 cm^2/mg 을 사용하여 분광광도계로 측정하였다.
- [0040] (2b) YEEE(Y3E-V) 및 4E(4E-V) 파지 설계(유전자 조작), 증폭 및 정제
- [0041] 파지 엔지니어링(Phage engineering)을 통해 W-V의 주요 피복 단백질(유전자 8)에 결합 펩타이드를 부착시켰다.
- [0042] 즉, Y3E 및 4E를 유전자 8 단백질 내로 삽입하기 위해 3가지 프라이머를 설계하였다:
- [0043] 5'-ATATATCTGCAGNKTAYGAAGAGGAANNKGATCCCGCAAAAGCGGCCTTAACTCCC-3' (Y3E),
- [0044] 5'-ATATATCTGCAGNKAAGAGGAAGAGCCCGCAAAAGCGGCCTTAACTCCC-3' (4E), 및
- [0045] 5'-GGAAGCTGCAGCGAAAGACAGCATCGGAACGAGG-3' (선형화 파트).
- [0046] Y3E-V 및 4E-V 파지를 설계하기 위해, 상기 프라이머(선형화 프라이머와 Y3E 및 4E 프라이머)를 이용하여 인버스 PCR(Inverse polymerase chain reaction) 클로닝 방법을 수행하였다.
- [0047] PCR 산물을 정제한 후, 증폭된 플라스미드 및 파지 플라크를 DNA 시퀀싱을 통해 확인하였고, 증폭된 Y3E-V 및 4E-V 파지를 실험에 사용하였다.
- [0048] (3) 개질된 전극의 제작
- [0049] ITO 전극을 전해액(* 0.5 M H_2SO_4 내, 3 mM H_2PtCl_6 + 0.02 mg/mL의 W-V 또는 Y3E-V 또는 4E-V의 혼합물)에 침지하고, -0.2 V(Ag/AgCl)의 포텐셜을 300초 동안 인가하여 Pt 나노 구조(Pt NSs)를 전착시켰다.
- [0050] 제작된 전극을 각각 ITO/Pt(바이러스 사용x), ITO/Pt-W-V, ITO/Pt-Y3E-V 또는 ITO/Pt-4E-V로 명명하였다.
- [0051] 전착 과정 중 전류를 모니터링하고, 전하량을 사용하여 하기 식 1에 따라 Pt의 비질량(Specific mass)(M)을 평가하였다:
- [0052]
$$M = Q \times MW / (n \text{ FA}) \quad (1)$$
- [0053] (상기 식에서, M = 전착 후 비질량, Q = 전착에 소요된 전하량, MW = Pt의 분자량, n = 전착을 위해 전달된 전자의 수, F = 패러데이 상수, A = 전극("O" 링)의 기하학적 면적(0.44 cm^2)).
- [0054] **실험예: 개질된 전극의 특성 평가**
- [0055] (1) 개질된 전극의 표면 특성화
- [0056] 도 1은 Pt NSs가 바이러스 혼합 전해질로부터 공침된 경우 관찰된 구조적 변화를 보여준다.
- [0057] 바이러스 부존재시 형성된 Pt NSs는 상대적으로 더욱 매끄러운 표면을 지녔다(도 1의 A1).
- [0058] 반면, W-V, Y3E-V 및 4E-V와 공침된 Pt NSs는 매우 거친 표면 모폴로지를 나타내었다(도 1B 내지 D1).
- [0059] 4가지 경우 모두 관찰된 입자 크기는 0.5 ~ 1 μm 사이였다.
- [0060] 한편, 본 실험의 공침이 임의의 고체/매트릭스 지지체가 없는 상태로 수행되었는바, 순수 ITO 전극 표면에서 Pt NSs의 안정성이 의문시될 수 있다. 이와 관련하여 W-V의 주요 피복 단백질과 Y3E-V 및 4E-V의 설계된 펩타이드 서열이 바이오-고체 지지체로 작용하여 공침된 Pt NSs에 대해 핵형성 및 안정화가 효과적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0061] 순수 ITO 표면은 피라나 용액으로 처리되어 -OH와 같은 산소기가 풍부한 상태이므로, 바이러스의 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 기

능기와 ITO 간의 수소결합을 통해 ITO 및 바이러스 간의 활성 상호작용을 용이하게 해준다.

[0062] 또한, ITO/Pt-4E-V 전극의 에너지 분산형 X-선 분석(EDAX)(도 1E)은 원소 매핑(Elemental mapping)을 요약하여 보여주고 있는데, Pt 및 N 영역이 명확하게 구별되었는데, 이는 NSs가 금속 Pt로 구성되었음을 확인시켜 주는 것이다. N은 4E-V의 설계된 주요 피복 단백질로부터 유래된 것이며, 이는 4E-V가 전극 표면에 잘 고정되었음을 보여주는 것이다.

[0063] 도 1F는 ITO/Pt-4E-V 전극의 Pt NSs를 보다 높은 배율로 보여주는 것이며, 그 결과 다른 개질된 전극들과 비교할 때 더욱 높은 표면 거칠기(성체와 같은 모양)를 지니고 있음을 알 수 있다.

[0064] ITO/Pt, ITO/Pt-W-V, ITO/Pt-Y3E-V 및 ITO/Pt-4E-V 전극에 대한 XRD 패턴을 도 1G에 나타내었다.

[0065] 모든 전극에 있어 30.46, 35.3, 50.9 및 60.4° (JCPDS card number 39-1058)에서 피크가 관찰되었는데 이는 ITO 전극으로부터 발생한 것이므로, 이러한 피크들은 분석에 있어 무시하였다.

[0066] 39.9, 46.4, 67.9 및 74.2° 에서 관찰된 피크는 각각 Pt의 fcc 결정 구조의 (111), (200), (220) 및 (311) 격자면에 기인한 것이다.

[0067] (2) 전기화학적 촉매 활성 평가

[0068] 알칼리 매질 MOR을 개질된 전극의 전기화학적 촉매 활성을 확인하기 위한 모델 시스템으로 사용하여, 그 결과를 도 2 및 표 1에 요약하였다.

[0069] 알칼리 조건에서 작동하는 DMFC는 향상된 반응속도 및 전극에 대한 부식이 적은 환경과 같은 장점을 지닌 연료 전지이다.

[0070] Pt가 고가의 금속이기는 하나, 매우 높은 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 지닌 Pt NSs의 합성과 적합한 바이오/고체/매트릭스 지지체에 대한 요구는 여전히 큰 상황이며, 이를 통해 MOR에 있어서 그 성능 및 내구성을 크게 개선할 수 있다.

[0071] 따라서, 본 발명자들은 야생형 및 설계된 바이러스를 이용한 Pt NSs의 공침이 주요 피복 단백질 부분을 통해 MOR에 대한 안정한 플랫폼을 제공하고 효과적인 전자 전달 프로세스를 형성할 것으로 기대한다.

[0072] 본 발명에 따른 촉매의 전기화학적 촉매 능력을 분석하기 위해, ECSA($\text{m}^2/\text{g Pt}$) 및 비질량($\text{mg Pt}/\text{cm}^2$)의 2가지 파라미터를 계산하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0073] ECSA 값은 0.5 M H_2SO_4 에서의 CVs(Cyclic voltammograms)(도 2A)를 통해 하기 식 2에 의거하여 계산하였다:

[0074]
$$\text{ECSA} = Q_H / Q_H^* \quad (2)$$

[0075] (상기 식에서, Q_H = 더블-레이어 보정 후 수소 흡착 영역으로부터 MATLAB 소프트웨어의 곡선 피팅 툴을 이용해 수집한 전하량, Q_H^* = 다결정 Pt 표면에서 수소 단분자층의 흡착과 관련된 표준 값 $210 \mu\text{C cm}^{-2}$).

[0076] [표 1] 다양한 개질 전극으로부터 확보한 MOR의 전기화학적 파라미터

Modified electrodes	Specific Mass ($\text{mg Pt}/\text{cm}^2$)	ECSA (cm^2)	ECSA ($\text{m}^2/\text{g Pt}$)	Onset Potential (V)	Anodic Peak Potential (V)	Mass Activity ($\text{A}/\text{mg Pt}$)	I_f/I_b
ITO/Pt	0.0131	0.70	0.092	-0.440	-0.212	0.017	6.29
ITO/Pt-Wild	0.00946	1.16	0.11	-0.595	-0.037	0.183	3.98
ITO/Pt-Y3E	0.00912	0.97	0.088	-0.582	-0.038	0.218	3.75
ITO/Pt-4E	0.00830	1.27	0.10	-0.658	-0.075	0.230	4.25

[0077]

[0078] 도 2A는 -0.2 및 0 V 사이에서 특징적인 수소 흡착(포워드 스캔) 및 탈착(리버스 스캔) 피크를 명확히 나타내고

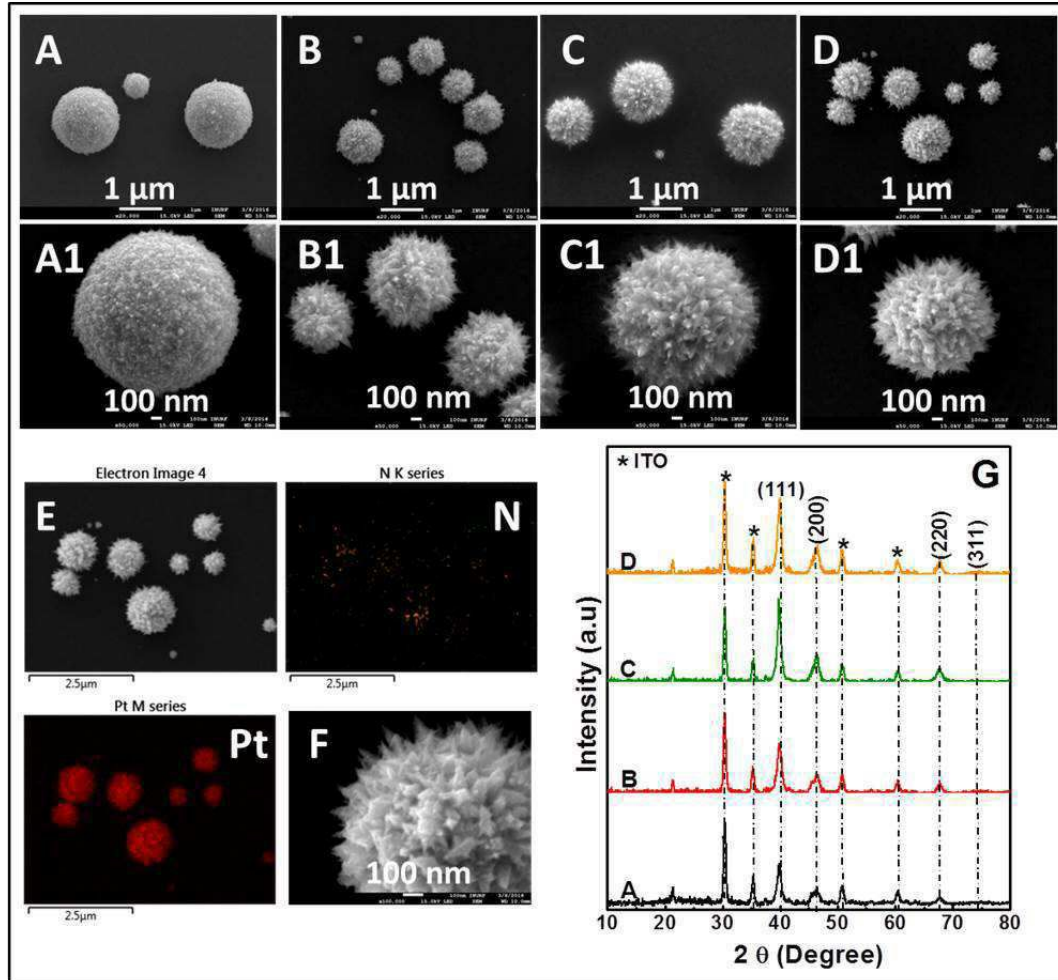
있다.

- [0079] 개질된 전극의 MOR에 대한 전기화학적 촉매 활성을 0.1 M CH_3OH + 0.1 M KOH 에서 CV로 평가하였다.
- [0080] 도 2B는 바이러스가 없는 전해액 및 3가지 서로 다른 바이러스가 혼합된 전해액으로부터 공침된 Pt NSs의 MOR 성능을 비교한 것이다.
- [0081] 도 2C는 CH_3OH 부존재 (a) 및 0.1 M CH_3OH 존재시 (b) ITO/Pt-4E-V 전극의 성능을 비교한 것이다.
- [0082] 평형을 위해, 모든 MOR 실험에 있어 처음 20 사이클을 배제하였다.
- [0083] 도 2B 및 표 1에서 보듯이, ITO/Pt-4E-V 전극의 질량 활성(Pt 질량에 대해 정규화된 전류)이 높았고, 양극 피크 포텐셜은 다른 전극들과 비교할 때 음의 방향으로 이동하였는바, 이는 4E-V 지지체가 다른 바이러스들보다 MOR 용으로 더욱 적합함을 의미한다.
- [0084] 4가지 전극에서 MOR의 반응속도를 조사하기 위해, 포워드 CV 스캔으로부터 확보한 다양한 스캔 속도(v)에서의 양극 피크 전류(j_p) 및 피크 포텐셜(E_p)의 관계를 연구하여 도 2E 및 F에 나타내었다.
- [0085] 4가지 전극 모두 $\log j_p$ 및 $\log(v)$ 간에 선형 관계를 나타내었고, 기울기는 각각 약 0.424, 0.207, 0.203 및 0.221였다(도 2F). 기울기는 0 및 0.5 사이에 위치하였는바, 이는 4가지 전극 모두에 있어 MOR이 확산 제어 프로세스임을 의미한다. 또한 E_p 및 $\log(v)$ 간의 선형 관계(도 2F)는 MOR이 비가역적 전하 전달 프로세스임을 의미한다.
- [0086] 따라서, 바이러스가 적용된 Pt NSs의 개선된 전기화학적 응답은 다음과 같은 측면에서 이해될 수 있다:
- [0087] (i) 구조적 관점에서, 이러한 Pt NSs는 바이러스가 없는 경우와 비교했을 때 높은 표면 거침도를 지녀(도 1A 및 A1) ECSA를 증가시킨다.
- [0088] (ii) 알칼리 매질에서의 MOR 도중 주요 피복 단백질 및 설계된 펩타이드 서열이 중간체 중($\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$)과 효과적으로 결합할 수 있고, 그 OH_{ads} 와의 반응이 속도-결정 단계이다. 본 발명에서 관찰된 촉매 성능 향상은 Pt NSs 및 (임의의 매트릭스가 없는) 순수 ITO 전극 표면 간의 전자적 효과에 기인한 것일 수 있으며, Pt NSs의 일함수를 변경할 수 있는 근접한 바이러스가 존재하여 MeOH와의 강한 결합을 통한 증가된 촉매 활성으로 인해 MeOH의 산화가 촉진된다.
- [0089] (iii) Y3E-V(Y: 티로신, E: 글루탐산) 및 4E-V(E: 글루탐산)의 기능화를 고려할 때, 2가지 바이러스 모두 W-V 대비 상당한 촉매 성능 개선을 나타내었고, 이는 글루탐산의 중간체에 대한 상호작용 능력에 기인한 것일 수 있다.
- [0090] 이러한 모든 요소들은 본 발명의 바이러스로 공침된 Pt NSs가 MOR에 대해 개선된 촉매 성능을 부여할 수 있는 유리한 구조적 측면을 지님을 확인시켜 준다.
- [0091] 따라서, M13 바이러스의 주요 피복 단백질에 설계된 결합 펩타이드는 NSs의 핵형성, 성장 및 촉매 활성에 기여를 함이 분명하다.
- [0092] 또한, 전극 표면에 바이러스가 존재함에 따라 Pt NSs 근방에서 OH^- 풍부 환경이 조성되고, 그 결과 CO 피독(Poisoning) 최소화의 필수 조건이 구비되어 흡착된 중간체의 CO_2 로의 산화를 증가시킬 수 있다.
- [0093] **결과 검토**
- [0094] 본 발명자들은 바이러스가 도입된 금속 나노재료 합성을 위한 간단하고 효율적인 방법과 이렇게 제조된 결과물의 DMFC용 MOR에의 적용예를 제시하였다.
- [0095] 야생형 M13 바이러스 및 설계된 M13 바이러스 모두 전기화학적 공침 도중 그 표면의 펩타이드가 금속과 결합하여 표면 거침도가 매우 높은 Pt NSs를 성장시킬 수 있었다.
- [0096] 설계된 M13 바이러스와 공침된 Pt NSs는 알칼리 매질 MOR에 대한 질량 활성 및 안정성이 개선되었는바, 이는 곧 본 발명의 촉매가 DMFC에 실제 적용이 가능함을 의미한다.
- [0097] 요컨대, 본 발명은 활성 전기 촉매의 확보에 있어 바이러스의 기능화가 중요함을 제안한 것으로, 본 발명의 간

단한 방법은 다른 금속 나노재료들에도 확장 적용될 수 있을 것이며, 연료 전지는 물론 각종 촉매 분야, 에너지 분야 및 센서 분야에도 광범위하게 적용이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

