



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0107921
(43) 공개일자 2019년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0029261

(22) 출원일자 2018년03월13일

심사청구일자 2018년03월13일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김규원

인천광역시 연수구 동춘동 금호동아아파트 117동 104호

마니반란

인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 게스트하우스 404호

(74) 대리인

차준용

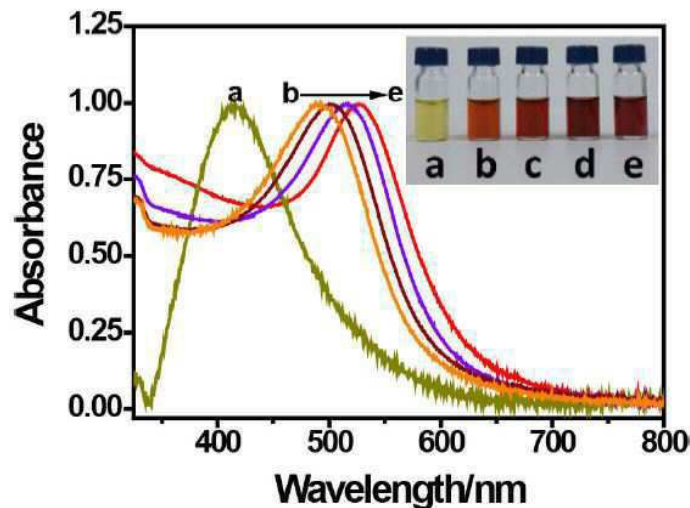
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금-은 합금 나노닷을 이용한 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금-은 합금 나노닷을 이용한 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 유리질 탄소 전극 표면을 금-은 합금 나노닷이 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG-AuAg NDs)로 개질함으로써, 니트로벤젠 환원에 대한 우수한 전기촉매 효과를 나타내고 그 결과 니트로벤젠 검출시 우수한 센서 특징을 나타낼 수 있다. 또한 히드라진, 수소화 붕소 나트륨 및 알킬트리메틸 암모늄할라이드와 같은 유해한 환원제를 사용하지 않고도 단일 단계 합성에 의하여 3nm 이하의 금-은 합금 나노닷이 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스를 합성할 수 있는 효과를 가진다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

전극; 및

상기 전극 위에 금-은 합금 나노닷이 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG-AuAg NDs);를 포함하는 전기화학 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리케이트 졸-겔 매트릭스는 N-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민을 실란 모노머로 하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 SSG-AuAg NDs은 균일한 N-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민 실란 모노머 수용액에 HAuCl_4 및 AgNO_3 를 첨가 및 교반하여 합성되는 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극은 유리질 탄소 전극인 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금-은 합금 나노닷의 입자 크기는 1 내지 3nm인 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금-은 합금 나노닷의 금과 은의 조성비율은 1:3 내지 3:1인 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금과 은의 조성비율은 1:1인 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기 화학 센서는 니트로벤젠을 환원시키며, 니트로벤젠의 검출에 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학 센서.

청구항 9

제8항의 전기화학 센서의 전극에,

니트로벤젠 용액을 접촉시켜 전기화학적 촉매 반응을 일으키고 순환전압전류법(CV)을 이용하여 표적 물질인 니트로벤젠을 검출해 내는 것을 특징으로 하는 니트로벤젠 검출 방법.

청구항 10

a) 유리질 탄소(GC) 전극을 세척하고 건조시키는 단계; 및

b) 상기 전극 표면에 SSG-AuAg NDs 용액을 드롭 캐스팅하고 건조시키는 단계;를 포함하는 전기화학 센서 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 a) 단계는 유리질 탄소 전극을 피라나 용액(Piranha solution)으로 세척한 후, 질소(N_2) 가스 하에서 건조시키는 것임을 특징으로 하는 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 b) 단계의 SSG-AuAg NDs 용액은 균일한 N-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민 실란 모노머 수용액에 $HAuCl_4$ 및 $AgNO_3$ 를 첨가 및 교반하여 합성되는 것을 특징으로 하는 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 혼합 용액을 24~48시간 교반하는 것을 특징으로 하는 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 금-은 합금 나노다발을 이용한 니트로벤젠 검출용 전기화학 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 유리질 탄소 전극 표면을 금-은 합금 나노다발이 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG-AuAg NDs)로 개질함으로써, 니트로벤젠 환원에 대한 우수한 전기촉매 효과를 나타내고 그 결과 니트로벤젠 검출시 우수한 센서 특징을 나타낼 수 있다. 또한 유해한 환원제를 사용하지 않고도 단일 단계 합성에 의하여 3nm 이하의 금-은 합금 나노다발이 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스 및 이를 이용하여 전기화학 센서를 제조하는 방법에 관

한 것이다.

배경 기술

- [0003] 금(Au) 및 은(Ag) 나노 입자(nanoparticles, NPs)의 전자, 광학 및 화학적 특성은 지난 10년 동안 많은 관심을 받았으며 다양한 응용 분야에 적용되었다. 특히 그것은 입자 크기가 10nm 이하일 때 관찰되는 특징적인 촉매 성질과 함께 벌크 형태와는 다른 특징적인 크기, 모양 및 조성에 의존하는 특징을 보인다.
- [0004] 나노 입자 크기가 입사광의 파장보다 상당히 작아지면 상대적으로 균일한 전기장이 발생하여 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)으로 알려진 공명 방식으로 전도대 전자(conduction band electron)의 집단적인 진동(collective oscillation)을 유발하는 비교적 균일한 전기장을 형성한다.
- [0005] 금속 NPs의 형태 및 표면 전하뿐만 아니라 매질(medium)의 조성, 굴절률 및 온도는 SPR 흡수 밴드의 위치에 대한 핵심 매개 변수이다. 따라서, 단일 금속 나노입자에서 이중 금속 나노입자로의 조성 변화는 SPR 흡수 밴드를 모니터링함으로써 쉽게 파악할 수 있다.
- [0006] 합금(alloy)은 하나의 금속에서 다른 금속으로 이중 접합 전하 이동(hetero-junction charge transfer)에 의해 유도된 상승효과에 기인하여 흥미로운 전자, 촉매 및 광학 특성을 나타낸다. 합금 나노 입자는 화학적 및 물리적 특성이 클러스터의 크기뿐만 아니라 조성 및 원자 순서를 변화시킴으로써 조절될 수 있기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 실제로, 나노 합금은 매직 사이즈뿐만 아니라 매직 조성물, 즉 합금 나노 클러스터가 특별한 안정성을 나타내는 조성물을 나타낼 수 있다.
- [0007] 크기가 3nm 이하로 균일하게 제어된 금속 나노점 (nanodots, NDs)은 나노 과학 및 나노 기술의 다양한 응용 분야에서 연구자들의 관심을 끌었다. NDs는 활성 SPR 반응을 갖는 직경 5nm 이하의 나노 구조로 정의될 수 있다. 실용적인 응용을 위해, 용이한 공정에서 균일하고 안정한 금속 NDs의 제조가 요구된다.
- [0008] 지금까지, 크기가 10nm 이하인 금속 도트(metal dot) 어레이를 준비하기 위한 여러 가지 접근법이 다양한 기술에 의해 제안되었다. 템플레이트 및 리소그래피 접근법의 사용은 NDs 크기에 있어서 우수한 동질성을 제공하지만, 그것들의 취급(극히 미세한 다공성 템플레이트의 제거)과 고비용의 제조 공정에 의해 제한되었다. 따라서 덜 복잡하고 비용 효율적인 방식으로 3nm 이하 크기의 금속 NDs를 준비하는 방법을 개발하는 것이 점점 중요해지고 있다.
- [0009] 한편, 환경오염 물질의 분해 및 모니터링을 위한 플라즈모닉 금속 기반 전기 촉매 개발에 많은 진전이 이루어졌으나, 플라즈모닉 금속의 높은 비용, 복잡한 합성 절차 및 불충분한 콜로이드 안정성으로 인해 상업화에 아직 적합하지 않다.
- [0010] 니트로 방향족 화합물은 여러 가지 산업 및 농업 활동에서 발생하는 폐수의 일반적인 오염 물질이고, 많은 폭발물의 주요 성분이다. 따라서 니트로 방향족 화합물의 환원에 적합한 촉매의 개발이 중요한 관심의 대상이다. 니트로 방향족 화합물 중에서 니트로벤젠은 의약품의 화학 공정에서 염료, 아닐린 및 용매를 생산하는 데 광범위하게 사용된다. 니트로 방향족 화합물의 주요 환원 생성물은 아미노 방향족 화합물이며, 이는 니트로 방향족 화합물보다 몇 배 (500배) 독성이 약하다. 많은 화학적, 전기 화학적, 광 화학적, 생물학적 방법이 그러한 전환에 대해 보고되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) P. C. Chen et al., "Synthesis of aluminum oxide supported fluorescent gold nanodots for the detection of silver ions", Nanoscale, 2013, 5, 4691-4695.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 이중 금속 AuAg NDs 개질 전극에서 니트로벤젠의 전기 화학적 환원 및 감지를 위한 전기화학 센서를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다. 본 발명의 이중 금속 AuAg NDs는 크기가 3nm 이하이며 아민 그룹의 기능화된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG)에 의해 캡슐화(이하 SSG-AuAg NDs라고 함)되며 또한 단일 공정에 의해 제조된다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 기술적 과제를 달성하고자 본 발명은 전극 표면을 금-은 합금 나노다이어 임베딩된 실리케이트 졸-겔 매트릭스(SSG-AuAg NDs)로 개질한 전기화학 센서를 제공한다.

[0016] 발명의 전기화학 센서에서, 상기 전극(기판)으로는 유리, 수정, 글래스웨이퍼, 실리콘웨이퍼, 탄소기판, 탄소펠트, 사파이어, 질화실리콘, 화합물 반도체, GaAs 기판, GaInP 기판, 탄화실리콘, 티타늄 코팅기판, 세라믹, 금속합금, 플라스틱, SAM(Self-assembled monolayer)막, 양극산화기판, 섬유강화 투명 플라스틱, 단결정 실리콘, 폴리크리스탈린 실리콘, 마이크로 크리스탈린 실리콘, 박막 실리콘, CdTe 기판, 양자점 태양전지, GaP기판, SiGe 기판, Si 기판, Ge 기판, InGaAsN 기판, Cu 기판, Al 기판, Au 기판, Ag 기판, Pt 기판, 용융 실리카 기판, ITO 기판, 활성 탄소 기판 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 유리 질 탄소(glassy carbon) 전극을 사용한다.

[0018] SSG-AuAg NDs는 안정제 매트릭스(stabilizer matrix)로서 SSG를 사용하는 용액 상(solution-phase) 합성에 의해 제조되고, 아민 작용기(-NH 및 -NH₂)는 금속 전구체를 AuAg NDs 로 전환하는 역할을 한다.

[0019] 일반적으로, 통상적인 용액 상 합성은 핵 형성을 개시하기 위한 고온 반응, 응집을 피하기 위한 적절한 계면 활성제, 유해 환원제, 적절한 용매 및 작고 균일한 크기 분포를 위한 전형적인 정제 방법을 필요로 한다. 또한, 서로 다른 금속 전구체의 취급으로 인해 이중 금속(bi-metallic) NPs의 합성이 더욱 복잡해진다.

[0020] 한편으로, 적합한 환원제의 존재하에 두 전구체를 동시에 환원시키는 것이 합금 NPs를 수득하는데 바람직한 방법이다. 반면에 "seeded growth"는 core-shell NPs를 얻기 위해 일반적으로 사용되는 방법이다. 용액 상 합성과 함께 분산성과 관련된 크기 조절 및 균질성이 다시 요구되고 있으며, 이는 나노 기술 분야의 여러 응용 분야에 대한 요구가 높은 실정이다.

[0021] 따라서 용액 상 합성의 장애를 극복하기 위하여, 본 발명자는 48시간의 간단한 기계적 교반을 통해 SSG-AuAg NDs의 원스텝 합성방법을 완성하였다. 상기 방법에서는 유해한 환원제가 사용되지 않는다.

[0022] 구체적으로 상기 SSG-AuAg NDs은 균일한 N-(3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민 실란 모노머 수용액에 HAuCl₄ 및 AgNO₃를 첨가 및 교반하여 합성되는 것을 특징으로 한다.

[0023] SSG-AuAg NDs의 성장 메커니즘은 다음과 같이 기술될 수 있다: 두 금속 전구체(HAuCl₄ 및 AgNO₃)는 사전 교반된 균질한 SSG에 후속적으로 첨가되고 24~48시간 동안 기계적으로 교반 된다. 바람직하게는 48시간 동안 교반한다.

[0024] 이 경우 금속 전구체의 해리로 인해, AgCl 침전물이 대량 형성될 가능성이 있다. 그러나 그러한 백색 침전물의 형성은 관찰되지 않았고 반응 혼합물은 반응 동안 매우 투명했다.

[0025] 또한, 그것은 SSG의 -NH₂ 그룹과 상호 작용하여 염화 아민 착물(NH₃^{δ+} Cl^{-δ*})을 형성은 AuCl₄⁻의 Cl⁻ 이온이 AgCl로 형성되고 침강하기 위해 즉시 이용 가능하지 않기 때문일 수 있다.

[0026] Au³⁺ 이온은 AuCl₄⁻/Au (0.99V)와 Ag⁺/Ag (0.80V) 사이의 전위차 때문에 염화 아민 착물(NH₃^{δ+} Cl^{-δ*})로부터 천천히 환원되고 방출된다. 동시에, Ag⁺ 이온은 또한 경쟁적인 환원으로 인해 감소하기 때문에, 갈바니 치환 반응(galvanic replacement reaction)을 통한 합금 형성을 유도하는 Au(0) 및 Ag(0) 원자 수준 혼합이 발생한다.

[0027] 갈바니 치환 반응을 포함하는 염화 아민 착물로부터의 Au³⁺ 이온의 방출 속도는 핵 형성 속도 및 궁극적으로 NDs의 크기를 결정한다. 그리고 AgCl의 형성 속도는 최종 생성물의 모양과 균일성을 결정한다.

- [0028] 여기서 두 매개 변수는 Au^{3+} 이온의 느린 방출을 담당하는 SSG에 의해 효율적으로 제어되고 반응 혼합물에서 핵 형성 속도 및 AgCl 성장을 제어한다.
- [0029] 이러한 방식으로, 초소형 AuAg 합금 NDs의 성장이 본 발명에서 제어되었다. 단일 SPR 흡수 밴드, STEM-EDS 분석, 코어-레벨 XPS 스펙트럼 및 XRD 데이터는 SSG-AuAg NDs가 합금임을 뒷받침한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 전기화학 센서는 효율적이고 안정적이며 니트로벤젠 환원에 대한 우수한 전기촉매 효과를 나타내고 그 결과 니트로벤젠 검출시 우수한 센서 특징을 나타낼 수 있다. 또한 히드라진, 수소화 붕소 나트륨 및 알킬트리메틸 암모늄할라이드와 같은 유해한 환원제를 사용하지 않고도 단일 단계 합성에 의하여 3nm 이하의 금-은 합금 나노다이어 임베딩된 실리카이트 졸-겔 매트릭스를 합성할 수 있는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 SSG-Ag NPs(a), Au 및 Ag 농도가 다른 SSG-AuAg NDs(b-d) 및 SSG-Au NPs(e)의 SPR 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이며, 삽화는 준비된 샘플의 가시적인 색상 변화를 보여주는 사진이다.
- 도 2는 SSG-AuAg NDs의 TEM 이미지(A-C), STEM-HAADF 이미지(D) 및 STEM-EDX 매핑 분석(E 및 F)을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 SSG-Au NPs(A, B, C) 및 SSG-Ag NPs(D, E, F)의 TEM 이미지(A, B, D 및 E)와 STEM-HAADF 이미지(C, D)를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 SSG-AuAg NDs의 HRTEM 이미지(A, B) 및 SAED 패턴(C)을 나타내며, SSG-AuAg NDs(D), SSG-Ag NPs(E) 및 SSG-Au NPs(F)의 히스토그램 및 가우스 피팅 (D, E 및 F)을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 조사 스펙트럼(A) 및 Au4f(B), Ag3d(C), Si2p(D) 및 N1(E)에 대한 확대 스펙트럼에 대한 SSG-AuAg NDs의 XPS 결과이다.
- 도 6의 (A)는 100 μ M 니트로벤젠에 대해 순수 GC(a), GC/SSG(b), GC/SSG-AuAg(c) 전극 및 니트로벤젠이 없는 순수 GC 전극(d)에서 기록된 CVs; (B)는 100 μ M 니트로벤젠에 대해 GC/SSG-Ag(a), GC/SSG-Au(b) 및 GC/SSG-AuAg 전극(c)에서 기록된 CVs; (C)는 3개의 상이한 Au 및 Ag 전구체 조성물에서 제조된 GC/SSG-AuAg 전극에서 100 μ M 니트로벤젠에 대해 기록된 CVs((a) Au 25 : Ag 75, (b) Au 50 : Ag 50, 및 (c) Au 75 : Ag 25); (D)는 100 μ M 니트로 아닐린(a), 니트로벤젠(b), 니트로 벤조산(c), 니트로톨루엔(d)에 대해 GC/SSG-AuAg 전극에서 기록된 CVs이다(0.1M PBS(pH = 7.2) 및 스캔 속도 : 50mV/s).
- 도 7은 GC/SSG-AuAg NDs 개질된 전극에서 니트로벤젠의 전기 화학적 환원을 도식적으로 표현한 그림이다.
- 도 8은 (A) GC/SSG-Ag, (B) GC/SSG-Au 및 (C) GC/SSG-AuAg 전극에서 10 μ M 니트로벤젠을 각각 첨가 할 때마다 기록된 SWVs이다(0.1 M PBS (pH = 7.2)).
- 도 9는 (A) GC/SSG-AuAg 전극에서 0.5 μ M 니트로벤젠을 각각 첨가할 때마다 기록된 SWVs이며(0.1 M PBS (pH = 7.2)), (B) 그에 상응하는 교정 플롯(calibration plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 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.

[0036] 실시예

[0037] (1) 시약 및 장비

- [0038] 염화 금(III)(Gold(III) chloride ($HAuCl_4$)), 질산은($AgNO_3$) 및 N'-[3-(트리메톡시실릴)프로필] 디에틸렌트리아

민 (SSG 제조에 사용되는 실란 단량체)은 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. 니트로벤젠, 니트로 벤조산, 니트로 아닐린, 니트로톨루엔은 대정화학에서 구매하였다.

[0039] XPS 스펙트럼은 ULVAC-PHI 5000 Versa Probe 장비로 기록하였다.

[0040] TEM, STEM 및 STEM-EDS 이미지는 FEI TALOS F200X 장비로 기록하였다.

[0041] XRD 프로파일은 Smart Lab (Rigaku) 장비를 사용하여 기록하였다.

[0042] 전기 화학 실험은 Ivium Technologies 전기 화학 워크 스테이션을 사용하여 수행되었다.

[0043] 단일 구획 3 전극 전지(Single compartment three-electrode cell)를 모든 실험에 사용하였다. 0.07 cm^2 의 기하학적 면적을 갖는 유리질 탄소(glassy carbon, GC) 작동 전극(working electrode)이 백금 와이어 상대 전극(counter electrode)과 함께 사용되었다. 3M NaCl로 채워진 Ag/AgCl은 기준 전극(reference electrode)으로 사용되었다.

[0044] 각 실험 이전에, 전해질 용액은 N_2 가스를 30분 동안 버블링 시킴으로써 탈기(de-aerated)되었다.

[0046] (2) 단일 금속 SSG-Au and SSG-Ag NPs 의 합성

[0047] 5ml의 수용액에 1M silane monomer (SSG) $5\mu\text{L}$ 를 격렬하게 교반하면서 첨가하고 60분 더 교반하여 균일한 SSG를 얻었다.

[0048] 0.1M HAuCl_4 (또는 AgNO_3) $50\mu\text{L}$ 를 첨가하고 용액이 와인 레드(Au NPs) 또는 밝은 황색(Ag NPs)이 될 때까지 48시간 동안 교반하였으며, 이러한 색 변화로 SSG-Au NPs 또는 SSG-Ag NPs의 형성을 확인 하였다.

[0050] (3) SSG-AuAg NDs의 단일 단계 합성

[0051] 유해한 외부 환원제를 첨가하지 않는 단일 단계 합성방법으로 0.1M의 HAuCl_4 와 AgNO_3 를 각각 $25\mu\text{L}$ 를 미리 교반한 SSG에 넣고 SSG-AuAg NDs의 형성으로 인해 용액이 적갈색이 될 때까지 혼합물을 48시간 동안 교반 하였다.

[0053] (4) 전기화학 실험

[0054] 피라니아(Piranha) 용액($3:1$, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$)으로 처리된 유리질 탄소(GC) 전극을 N_2 가스를 사용하여 건조하고 실온에서 5분간 유지시켰다. 건조된 GC 전극 위에 SSG 또는 SSG-Ag NPs 또는 SSG-Au NPs 또는 SSG-AuAg NDs 용액 $5\mu\text{L}$ 를 건조된 GC 전극에 드롭 캐스팅하고 서모 스테트에서 1 시간(37°C) 동안 건조시켰다. 건조된 전극은 각각 GC/SSG 또는 GC/SSG-Ag 또는 GC/SSG-Au 또는 GC/SSG-AuAg로 표시하였다.

[0056] 실험예

[0057] (1) 스펙트럼 특성

[0058] SPR 밴드는 Au 또는 Ag NPs 조성, 크기, 형태 및 유전체(dielectric) 특성 및 그들의 국소 환경에 크게 의존한다.

[0059] 단일 금속 SSG-Ag 및 SSG-Au NPs는 각각 416nm (도 1a) 및 527nm (도 1b)에 특정 SPR 흡수 밴드가 관찰되었다. Au와 Ag 전구체의 분취량을 사용하여 준비한 세 가지 다른 이중 금속 SSG-AuAg ND($\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$; 490.5nm, $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$; 501.5nm 및 $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$; 516nm)의 특성 SPR 흡수 밴드는 Au와 Ag의 조성비율과 관련하여 Ag와 Au 밴드 사이에서 관찰되었다.

[0060] 특징적인 SPR 흡수 밴드와 용액의 눈에 띄는 색상 변화(도 1 (inset (b-d))) 는 바이메탈 AuAg 나노 구조가 실제로 형성되었고 그들은 Au와 Ag NPs의 단순한 혼합물이 아님을 나타낸다.

[0061] SPR 흡수 밴드의 위치에서, 전기 음성도 (Au, 2.54 및 Ag, 1.93) 또는 페르미 준위 (Au, -5.0 eV 및 Ag, -4.6

eV) 또는 이온화 포텐셜 (Au, 9.22 및 Ag, 7.58)의 차이, Au와 Ag의 조성 비율 및 AuAg 나노 구조의 기하학적 구조는 전자 효과의 밴드 수, 위치 및 방향을 결정한다.

[0062] SSG-AuAg NDs는 Au 및 Ag 몰 조성에 대해 단지 하나의 밴드를 나타내기 때문에, 이것은 바이메탈 합금으로 인정될 수 있다. 만약 상 분리로 인한 코어-셸이라면 두 개의 밴드가 발견될 수 있기 때문이다.

[0064] (2) HRTEM 및 STEM 실험

[0065] Au와 Ag 금속 전구체(Au₅₀Ag₅₀)의 등 몰 혼합물(equi-molar mixture)로부터 제조된 이중 금속 AuAg 나노 구조의 전형적인 TEM, STEM 및 STEM-EDS 이미지를 도 2에 도시하였다. 도 2를 참조하면 단일 분산된(mono-dispersed) 5nm 이하 SSG-AuAg NDs가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0066] 단일 금속 SSG-Au 및 SSG-Ag NPs(도 3)의 TEM 및 STEM 이미지와 비교하면, SSG-AuAg NDs의 크기와 모양은 전혀 달랐으며 순수한 단일 금속 SSG-Au 또는 SSG-Ag NPs의 물리적 혼합물은 관찰되지 않았다.

[0067] SSG-AuAg NDs는 응집 없이 잘 분산되어(도 2A 및 4A) 있으며, 이는 SSG가 고체 지지체(solid support)를 제공하고 AuAg NDs가 3D 매트릭스에(그러한 3D 매트릭스로 유도된 실란 모노머의 가수 분해 중) 포함되었다는 것을 시사한다. 나아가, STA-HAADF 및 STEM-EDS 분석 결과(도 2D-F)는 AuAg NDs가 실제로 금속 Au(0)과 Ag(0)로 구성되어 있음을 나타낸다.

[0068] 그리고 SSG 캡슐화/고체 지지체는 SSG의 원소 'Si'를 검출하는 것으로 확인되었다(도 2E). 초소형 크기 때문에 STEM-EDS 결과(도 2F)는 합금 또는 코어 셸(XPS 섹션에서 사용할 수 있는 명확한 정보)인지를 확인하기에 충분하지 않았다.

[0069] SSG-AuAg NDs의 격자 분해된 HRTEM 이미지로부터 도출된 결정 평면값(도 4b)은 Ag((1 0 4), (1 1 2) 및 (2 0 0)) 평면에 해당하고 Au 결정 평면과 일치하지 않는다. 이러한 흥미로운 관찰은 SSG-AuAg NDs가 NDs 표면에서 Ag 성분 또는 Ag 상 분비물로 농축되었음을 의미한다.

[0070] SSG-AuAg NDs (도 4D), SSG-Ag NPs (도 4E) 및 SSG-Au NPs (도 4F)의 평균 입자 크기는 히스토그램으로부터 각각 1.98, 5.90 및 7.20 nm로 얻어졌다. 표준 편차는 각각 1.32, 5.38 및 6.86으로 계산되었다. SSG-Ag NPs 및 SSG-Au NPs와 비교할 때 SSG-AuAg NDs의 경우 2.98 및 3.63 배정도 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 다른 유해한 외부 환원제가 없는 경우 단일공정에서 3nm 이하의 NDs가 형성되었음을 명확하게 보여준다. SSG의 아민 그룹은 환원 및 안정화 과정을 담당한다.

[0072] (3) XPS 및 XRD 분석

[0073] 합성 SSG-AuAg NDs가 합금 또는 코어 셸인지 여부와 원소의 화학적 상태를 분석하기 위해 코어 레벨 XPS 스펙트럼을 기록하고 도 5와 같이 디콘볼루션(deconvolution)을 수행하였다.

[0074] 도 5A는 조사 스펙트럼을 나타내며 다음 요소를 표시한다; Au, Si, C, Ag, N 및 O, 여기서 Si, C, N 및 O는 SSG로부터 자극되고 AuAg NDs의 캡슐화/고체 지지체로서의 존재를 확인한다.

[0075] Au4f 영역(도 5B)의 코어-레벨 스펙트럼은 81.1 및 84.7 eV의 결합 에너지 값에서 두 개의 주요 피크를 나타내며, 그들은 금 Au(0)에 대하여 각각 Au4f7/2 및 Au4f5/2 피크에 할당되었다. 또한, 82.8 및 86.6 eV에서 2개의 작은 피크가 나타났으며, 이는 각각 Au⁺ 및 Au³⁺에 의한 것이다. 그리고 이것은 SSG에서 환원되지 않고 느슨하게 결합된 이온에 의한 것이다.

[0076] Ag3d 영역의 코어-레벨 스펙트럼은 364.9 및 371.0 eV의 결합 에너지 값에서 2개의 피크를 나타내고, 이들은 금속 Ag(0)에 대한 Ag3d5/2 및 Ag3d3/2 피크에 각각 할당된다. 이러한 결과는 Au와 Ag가 SSG-AuAg NDs에서 0가 Au와 Ag의 형태로 존재함을 확인 시켜준다.

[0077] 코어-레벨 Si 2p 스펙트럼 (도 5D)은 SSG에서 Si의 존재에 상응하는 100.2 eV에서 피크를 나타냈다.

[0078] N1s 스펙트럼에서 397 eV에서 관찰된 피크(그림 5E)는 SSG에 존재하는 '아민 그룹'에 의한 것이다.

[0079] 또한, 83.8 및 87.5 eV에서의 표준 Au(0) 피크 및 367.9 및 373.9 eV에서 표준 Ag(0) 피크는 명확하게 관찰되지 않았으며, 이것은 Au와 Ag NPs의 단일 금속 물리적 혼합물 또는 이중 금속 코어-셸 구조가 존재하지 않는 것

을 나타낸다. 만약 이것이 코어-셸이라면, Au와 Ag사이의 상분리 때문에, 4f와 3d 결합 에너지 값은 각각 표준 Au(0)과 Ag(0) 값과 일치해야 한다.

[0080] 결합 에너지의 음의 변화가 두 원소 모두에서 발견되었으며, 이는 Au와 Ag 사이의 전자 전달이 일어날 수 있으며, 그들은 상 분리 없이 서로 원자 적으로 혼합되어 있음을 시사한다. 따라서 SSG-AuAg ND는 이중 금속 합금 구조로 존재하고 있음이 확인되었다.

[0081] SSG-Au NPs, SSG-Ag NPs 및 SSG-Au NDs의 XRD 패턴을 조사하였다.

[0082] Au와 Ag가 매우 유사한 격자 상수(JCPDS : 4-0783과 4-0784)를 가지고 있기 때문에 Au-Ag 합금의 d 값과 2θ 값은 서로 유사하다.

[0083] 그러나 (111), (200), (220) 및 (311)에 해당하는 $2\theta = 38.2^\circ$, 45.0° , 64.5° 및 77.5° 에서 두드러진 피크가 관찰되며, 이는 Au와 Ag NPs는 면심 입방 구조(face centered cubic, fcc)를 가진다고 할 수 있다.

[0084] AuAg 합금 패턴과 Au와 Ag의 XRD 패턴을 비교하면, Au 및 Ag의 (111), (210), (220) 및 (311)으로부터 유도된 피크에서 시프트가 나타나지 않으며, 이는 비슷한 격자 상수 및 AuAg 합금 나노 구조에서 Au 단위 셀의 크기를 변화시킨 Ag의 상호 확산으로 인한 것이다.

[0085] 이 결과는 XPS 분석을 뒷받침하고 AuAg 합금 NDs의 전구체로부터의 성공적인 성장과 Au와 Ag가 상 분리 없이 원자 수준에서 서로 섞여 있음을 입증하였다.

[0087] (4) 니트로벤젠의 전기 화학적 환원

[0088] 제조된 나노 구조의 표면 특성을 0.1M PBS에서 50mV/s의 스캔 속도로 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 관찰하였다.

[0089] 단일 금속 SSG-Ag 및 SSG-Au NPs로 인한 특정 산화 및 환원 피크는 각각 0.252, 0.092V 및 0.950, 0.414V에서 분명하게 나타났다. GC/SSG-AuAg 개질된 전극은 각각 0.256 및 0.077 V(Ag) 및 0.873 및 0.392 V(Au)에서 Ag 및 Au 에 대응하는 특징적이고 현저한 산화 및 환원 피크가 나타났으며, 양극 및 음극 피크 전류가 크게 증가하였다.

[0090] Au 및 Ag 산화 환원 거동 및 향상된 피크 전류에 대한 현저한 피크는 AuAg 합금 NDs에서 나노 구조의 표면으로부터 SSG 매트릭스를 통한 전극으로의 전자의 이동이 더 적합하다는 것을 시사한다.

[0091] 이것은 AuAg 합금 NDs가 단일 금속 물질에 비해 촉매 활성 표면 산화물을 가지고 있음을 보여준다.

[0092] SSG-AuAg NDs의 전기 촉매 활성을 이해하기 위해, 니트로벤젠의 전극 촉매 환원을 모델 시스템으로 선택하고 기록된 CV를 도 6에 나타내었다.

[0093] 이전에 니트로벤젠의 전기 화학적 환원은 단일 금속 Au와 Ag NPs를 사용하여 연구되었다.

[0094] 니트로벤젠의 전기 화학적 환원은 50mV/s의 스캔 속도 및 상이한 변형 전극에서 100 μ M 니트로벤젠을 함유하는 PBS (pH = 7.2)에서 연구되었다.

[0095] 도 6A를 참고하면, 니트로벤젠이 존재하지 않는 경우, GC/SSG-AuAg 전극에서 어느 한 방향의 특징적인 피크는 관찰되지 않았다(도 6A(d)).

[0096] 전해질에 니트로벤젠을 첨가한 후에, GC/SSG-AuAg 전극에서 니트로벤젠의 전극 촉매 환원 결과로 향상된 전기 화학 반응이 관찰되었다(도 6A (c)).

[0097] SSG에서 니트로벤젠 분자의 사전 농도 때문에 순수(bare) GC 전극에서 니트로벤젠으로 관찰된 전기 화학 반응은 GC/SSG보다 약간 낮았다.

[0098] 다공성(porosity)으로 인하여 SSG는 니트로벤젠의 흡착제로 잘 알려져 있다.

[0099] 흥미롭게도 GC/SSG-AuAg 전극에서 니트로벤젠 환원 피크 전류가 3배 정도 향상되었다. 그리고 이것은 작은 크기의 AuAg NDs와 SSG의 니트로벤젠 사전 농축 능력의 조합에 의해 제공되는 시너지 효과로 인한 것이다. GC/SSG-AuAg NDs 개질된 전극에서 니트로벤젠의 전기 화학적 환원의 도식적 표현은 도 7에 제시되어 있다.

[0100] 도 6B는 GC/SSG-Ag(a), GC/SSG-Au(b) 및 GC/SSG-AuAg(c) 전극에서 100 μ M 니트로벤젠에 대해 기록된 CV를 나

타낸다. SSG-Au 및 SSG-Ag 전극(도 6B (a 및 b))에 비해 GC/SSG-AuAg 전극(도 6B (c))에서 니트로벤젠 환원 피크 전류가 2 배정도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 전기 촉매 활성의 증가는 SSG-AuAg NDs의 시너지 전기 촉매 효과에 기인할 수 있다. 이는 활성 표면적이 매우 작기 때문에 발생한다.

[0101] 도 6C를 참조하면, 다른 AuAg조성($\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$, $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ and $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$)에서, 등몰(equimolar)의 Au 및 Ag 농도로부터 제조된 SSG-AuAg NDs는 나머지 두 조성물과 비교할 때 더 우수한 전기 촉매 활성을 나타냈다 (도 6C (b)).

[0102] 그림 6D는 GC/SSG-AuAg 전극에서 각각 $100\ \mu\text{M}$ nitroaniline(a), nitrobenzene(b), nitrobenzoic acid(c) 및 nitrotoluene(d)에 대해 기록된 CV그래프를 나타낸다.

[0103] 그들의 상이한 치환체로 인해, 니트로 아닐린 및 니트로 벤조산 및 니트로톨루엔의 산화 환원 전위는 니트로벤젠 환원보다 더 많이 음성 및 양성으로 각각 이동하는 것으로 관찰되었다.

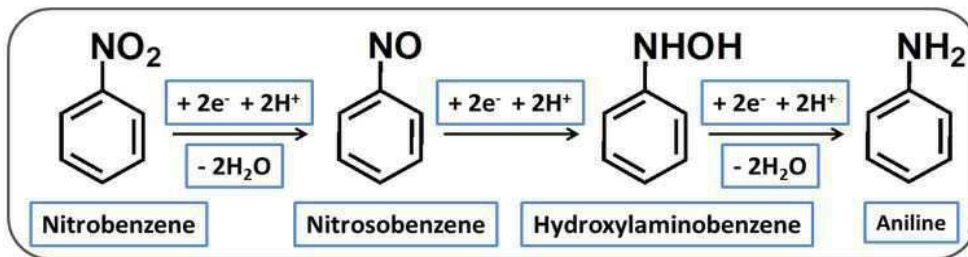
[0104] 생성물 형성(product formation)을 분석하기 위해 GC/SSG-AuAg 전극에서 반복적인 사이클링 실험을 수행하였으며, 반응은 이전에 보고된 Au NPs 개질 전극에 대해 관찰된 경향과 유사했다.

[0105] 첫 번째 사이클에서, 니트로벤젠 환원으로 인한 음극 피크는 -0.79V 에서 발견되었다. 이후 두 번째 사이클에서 -0.69V 와 -0.0V 에서 두 개의 양극 피크가 역 스캔(reverse scan)에서 관찰되었고 0.08V 에서 새로운 음극 피크가 나타났다. 또한, GC/SSG-AuAg 전극에서 CV는 $0.4 \sim -0.5\ \text{V}$ 의 제한 전위 창(limited potential window)(도 8B)에서 니트로벤젠으로 기록되었다.

[0106] 두 번째 사이클 동안 0.08V 에서 발견된 새로운 산화 피크는 0.10V 에서 형성되는 아닐린의 산화 생성물의 환원 결과로 나타났다.

[0107] 그리고 전위차가 낮은 음의 전위 영역(potential region)으로 제한되면($0.5 \sim -0.4\ \text{V}$) 이 환원 생성물(아닐린)은 형성되지 않았다. 니트로벤젠의 전기 화학적 환원 동안의 상세한 생성물의 형성은 [그림 1]에 나타내었다.

[0109] [그림 1]



[0110]

[0112] (5) 니트로벤젠의 전기 화학적 센싱

[0113] 등 몰량의 Au 및 Ag 조성을 갖는 GC/SSG-AuAg 전극은 니트로벤젠의 환원에 대해 상승적인 전기 촉매 효과를 나타냈다.

[0114] 따라서 GC/SSG-AuAg 전극에서 니트로벤젠의 감지를 수행하고 그 결과를 단일 금속 SSG-Au 및 SSG-Ag NPs 개질 전극과 비교하여 도 8에 나타내었다.

[0115] 도 8C로부터, GC/SSG-AuAg 전극은 SSG-Ag NPs (도 8A) 및 SSG-Au NPs (도 8B) 변형된 전극과 비교할 때 약간 더 높은 감지 능력을 나타내었으며, 반응은 또한 10 내지 $80\ \mu\text{M}$ 농도 범위에서 직선성을 보였다 (도 8D).

[0116] 환원 피크 전류의 선형 의존성(linear dependence)은 0.998 , 0.998 및 0.998 의 상관 계수 (R^2)로 나타났으며, 민감도는 각각 GC/SSG-Ag, GC/SSG-Au 및 GC/SSG-AuAg 전극에 대해 0.020 , 0.040 및 $0.045\ \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 으로 계산되었다.

[0117] 더 낮은 농도의 니트로벤젠을 검출하기 위해 추가로 시험하였고, 결과는 그림 도 9에 나타내었다.

[0118] GC/SSG-AuAg 전극은 0.5 내지 $4.5\ \mu\text{M}$ 농도 범위에서도 니트로벤젠을 감지하였으며, 그 반응은 직선성을 나타내었다(도 9B)

[0119] 최근 보고된 다른 나노 구조에 기초한 니트로벤젠 센서와 본 센서의 비교는 표 1에 요약되어 있다.

[0120] [표 1]

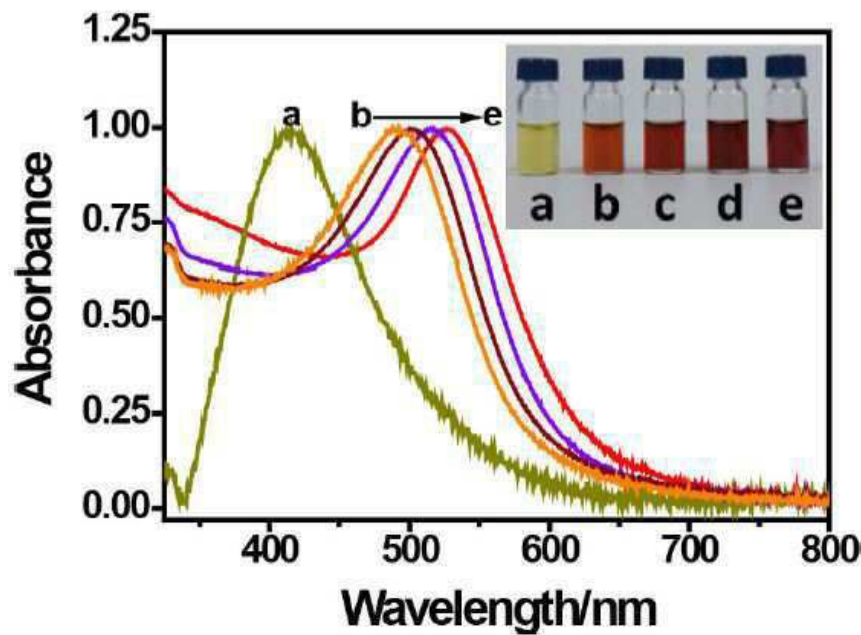
Material	Analytical Method	Linearity (μM)	Sensitivity ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	Ref.
β -CD-Au-TPDT ^a	Square wave voltammetry	10-80	—	[23]
EDAS-Ag ₂₅ ^b	Absorbance emission amperometry	1-80	0.0134	[41]
		10-100	0.0806	
		0.0025-10 ^c	0.0054	
TPDT-Ag NPs ^c	Square wave voltammetry	1-7	—	[44]
NiCl ₂ -doped PPY ^d	Cyclic Voltammetry	1000-10,000	—	[45]
HCS ^e	Square wave voltammetry	0.0002-0.012	0.0067	[46]
SSG-AuAg	Square wave voltammetry	1-80	0.0450	This work

^a TPDT: N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]diethylenetriamine. ^b EDAS: N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylene diamine. ^c TPDT: N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]diethylenetriamine. ^d PPY: polypyrrole. ^e HCS: hydroxyl-rich carbon submicrospheres.

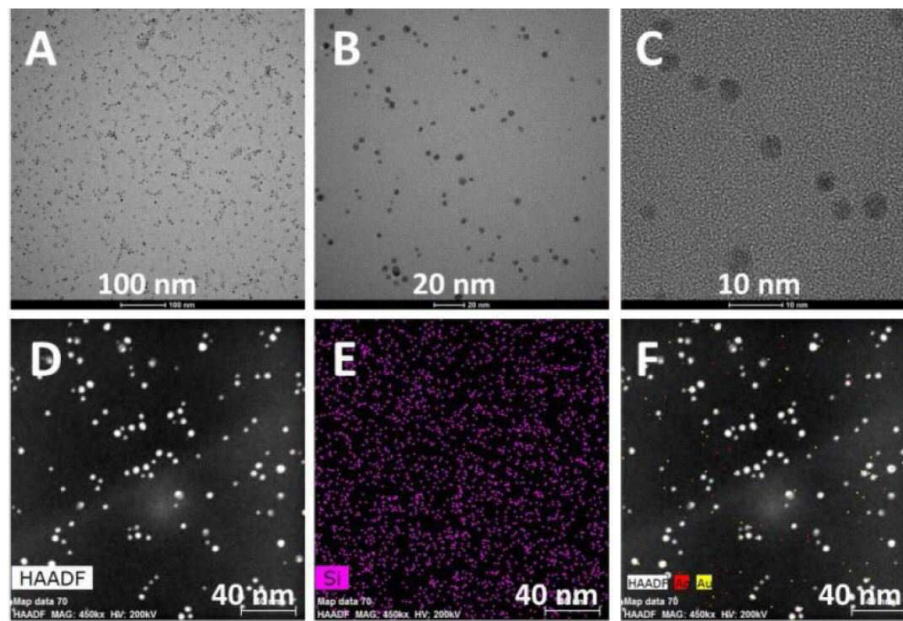
[0121]

도면

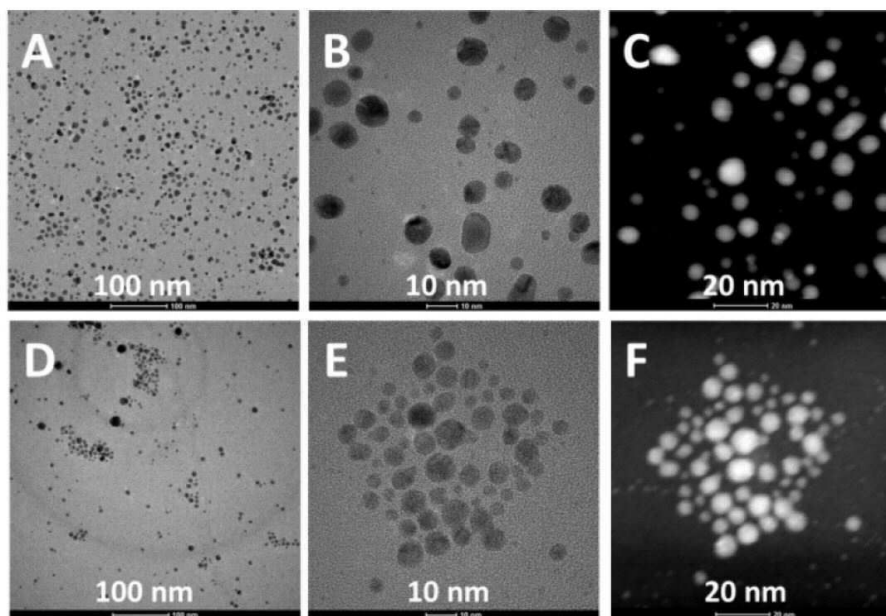
도면1



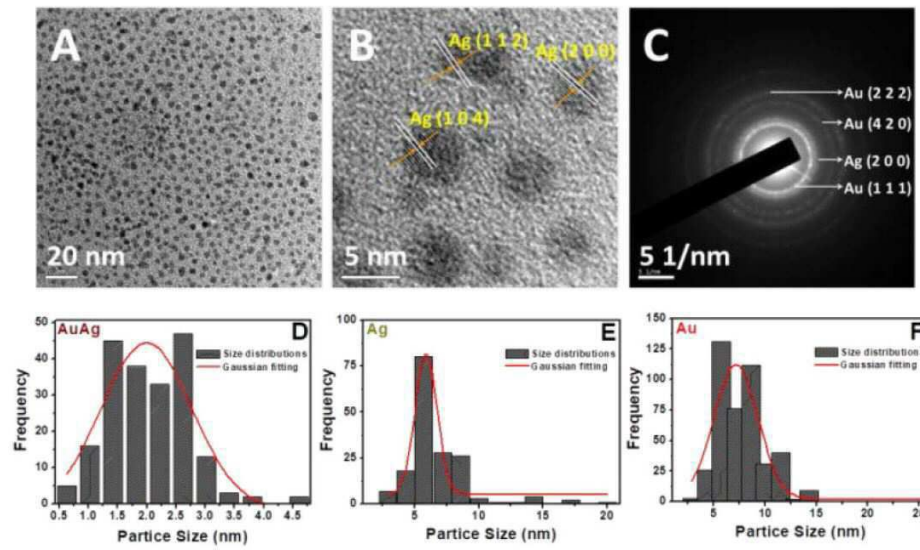
도면2



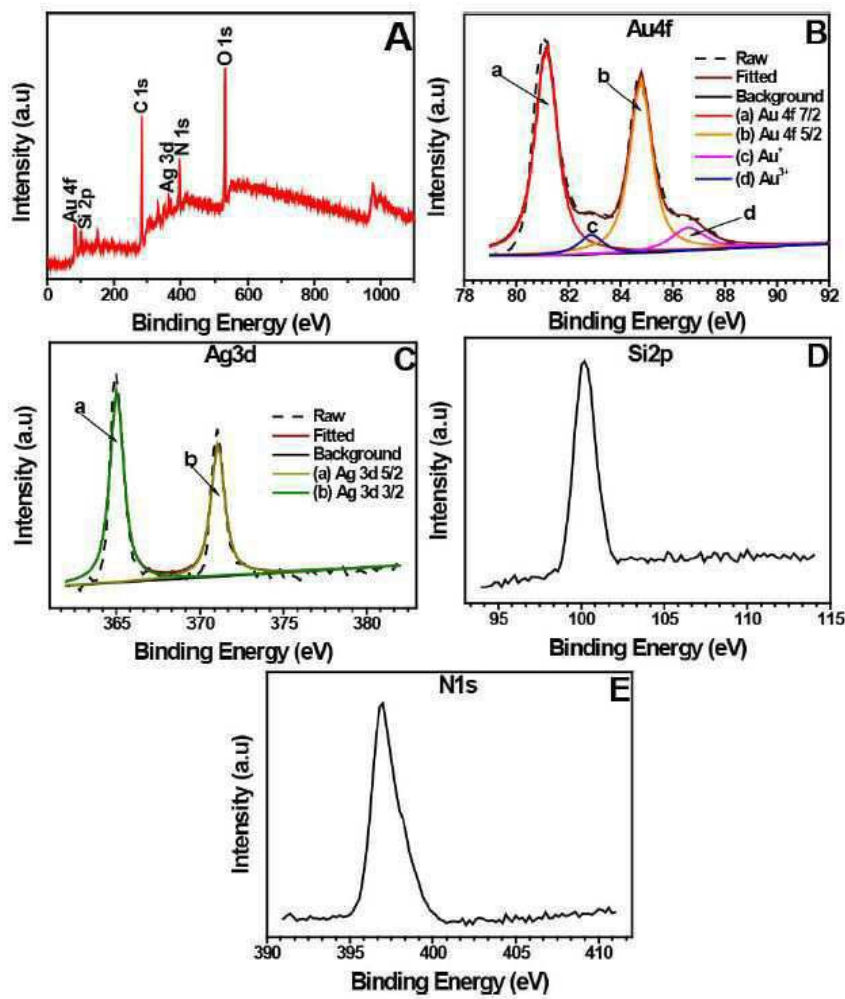
도면3



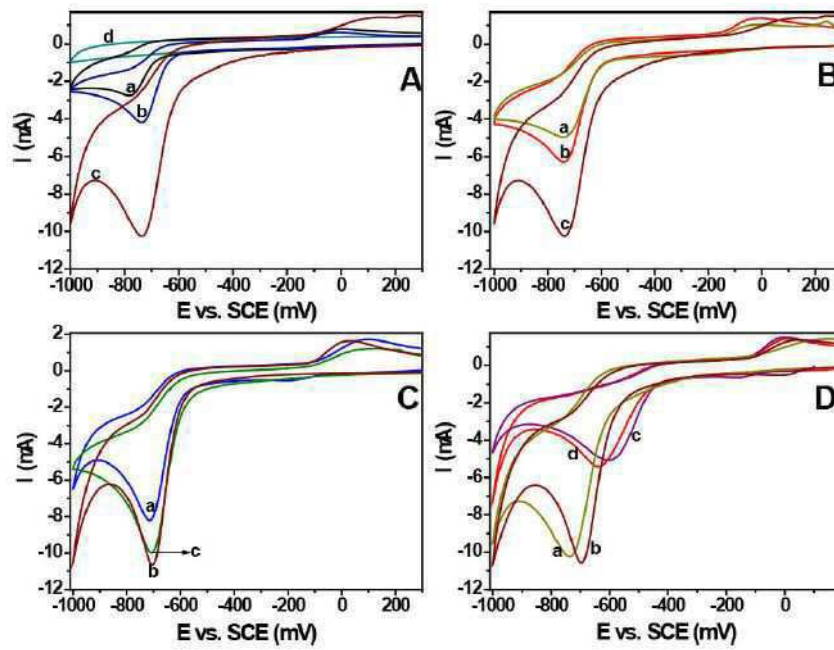
도면4



도면5



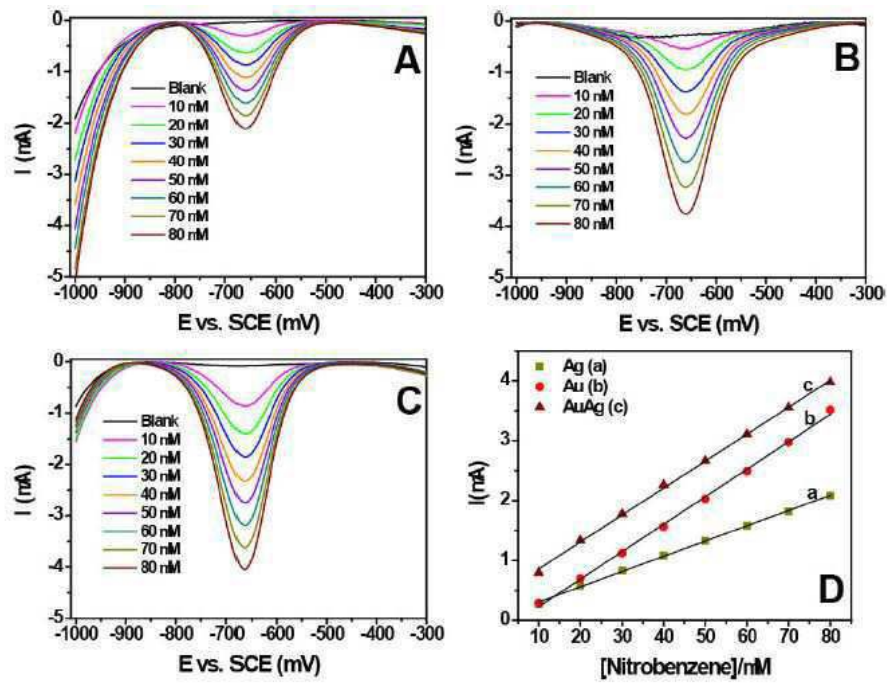
도면6



도면7



도면8



도면9

