



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0012767
(43) 공개일자 2016년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/30 (2006.01) C12Q 1/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0094905

(22) 출원일자 2014년07월25일

심사청구일자 2014년07월25일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
506동 901호(엑스포 아파트)

박미선

충청북도 증평군 장뜰로 110, 106동 402호

김지현

울산광역시 북구 동대8길 18, 302호

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 탄소전극재, 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법

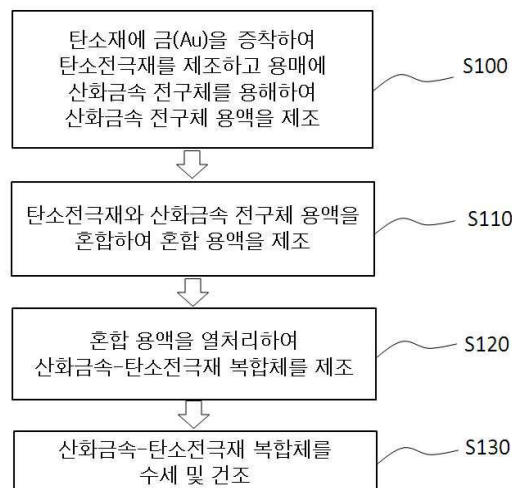
(57) 요약

비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 탄소전극재, 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법이 개시된다.

본 발명의 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법은, (a) 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조하고 용매에 산화금속 전구체를 용해하여 산화금속 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 탄소전극재와 상기 산화금속 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합 용액을 열처리하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 경우, 탄소재에 금(Au)을 증착하고, 산화금속을 도입함으로써 우수한 글루코스 센싱 민감도를 구현할 수 있게 된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조하고, 용매에 산화금속 전구체를 용해시켜 산화금속 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 탄소전극재와 상기 산화금속 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 혼합 용액을 열처리하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조함에 있어서,

상기 금(Au)은 상기 탄소재 100 중량부 대비 0.1 내지 1 중량부가 증착되는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화금속 전구체는, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b)단계의 혼합과정에서, 상기 탄소전극재는 상기 산화금속 전구체 100 중량부 대비 2 내지 10 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리는 150 내지 200℃에서 1 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c)단계 후, 상기 산화금속-탄소전극재 복합체를 수세 및 건조하는 단계를 더 포함하며, 상기 건조는 80 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법에 의해 제조되는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재.

청구항 8

(a) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법을 통해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체를 준비하는 단계; 및

(b) 상기 산화금속-탄소전극재 복합체를 바인더 및 휘발성 용매와 혼합한 후 감압여과하여 작동전극을 제조하는 단계를 포함하는 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

(c) 상기 (b)단계 후, 상기 작동전극을 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 건조는 20 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 탄소전극재, 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 탄소재에 금(Au)을 증착하고, 산화금속을 도입함으로써 우수한 글루코스 센싱 민감도를 구현할 수 있는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 탄소전극재, 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로, 바이오센서는 특정 물질과 반응할 수 있는 물질을 전극 표면에 고정화하여 이를 전기적 신호로 바꿔 그의 성분이나 정량을 분석한다.

[0003]

국내 바이오센서 중 90% 이상이 의료용 바이오센서로 혈당측정용이 대부분을 차지하고 있으며, 최근 탄소나노튜브를 생명공학 분야에서 응용하는 시도들이 많이 보고되고 있는데, 글루코스 센서, 단백질의 검출, 특정 DNA 서열의 검출 등 탄소나노튜브 기반 바이오센서 관련 연구가 주목을 끌고 있다.

[0004]

이러한 바이오센서는 크게 두 분류로 나뉘는데, 글루코스 감지 시 글루코스 효소를 사용하는 효소 글루코스 바이오센서와 글루코스 효소를 사용하지 않는 비효소 글루코스 바이오센서가 있다. 효소 글루코스 바이오센서는 효소를 사용하므로 선택성이 매우 높고 이에 따라 민감도가 우수하다. 그러나 효소는 단백질이므로 온도, pH, 습도 등 외부환경에 약할 뿐만 아니라 고가이기 때문에 글루코스 바이오센서 개발에 제한이 되어왔다. 또한, 효소반응에 의해 생성된 과산화수소는 효소의 변성을 유발하여 재현성에 큰 문제를 야기하며, 효소고정화 공정 및

높은 재료비에 의한 비용 증가를 동반한다.

[0005] 반면, 비효소 글루코스는 효소를 사용하지 않으므로 외부환경에 강하고, 효소 구매에 드는 비용을 줄일 수 있어 상업화가 쉬운 글루코스 바이오센서의 제조가 가능해진다. 그러나, 비효소 글루코스 바이오센서는 효소 글루코스 바이오센서와 비교하여 민감도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 한계를 극복하기 위하여 글루코스와 산화환원 반응이 용이한 금속, 산화금속, 합금 등이 사용되고 있다. 특히, 산화금속은 제조가 용이하고 가격이 저렴하여 비효소 글루코스 바이오센서의 전극재료로 많이 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 이러한 산화금속으로 글루코스 바이오센서 전극재료를 만들게 되면 나노 와이어(nano-wire), 나노 로드(nano-rod), 나노 플라워(nano-flower) 등 특정 형태에 한해 높은 민감도를 보인다는 단점이 있고, 이러한 특정 형태의 산화금속을 제조하기 위해서는 복잡한 공정이 요구된다. 구체적으로, 나노 로드와 나노 와이어의 경우 2종류 이상의 산화금속 전구체를 필요로 하며, 6단계 이상의 열처리 과정을 거쳐야만 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 나노 플라워의 경우 아세트, 포름아마이드의 용매를 사용하여 환경오염의 위험이 있고, 형성되는 층을 주기적으로 제거해주어야 하며 제조기간도 15일 이상이나 걸리는 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 탄소재에 금(Au)을 증착하고, 산화금속을 도입함으로써 우수한 글루코스 센싱 민감도를 구현할 수 있는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조 방법 및 이에 의해 제조되는 탄소전극재, 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조하고, 용매에 산화금속 전구체를 용해시켜 산화금속 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 탄소전극재와 상기 산화금속 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합 용액을 열처리하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법이 제공된다.

[0011] 상기 산화금속 전구체는, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 중에서 선택될 수 있다.

[0012] 상기 (b)단계의 혼합과정에서, 상기 탄소전극재는 상기 산화금속 전구체 100 중량부 대비 2 내지 10 중량부가 혼합될 수 있다.

[0013] 상기 열처리는 150 내지 200℃에서 1 내지 2시간 동안 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 (c)단계 후, 상기 산화금속-탄소전극재 복합체를 수세 및 건조하는 단계를 더 포함하며, 상기 건조는 80 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어질 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법을 통해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체를 준비하는 단계; 및 (b) 상기 산화금속-탄소전극재 복합체를 바인더 및 휘발성 용매와 혼합한 후 감압여과하여 작동전극을 제조하는 단계를 포함하는 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법이 제공된다.

[0016] 상기 (b)단계 후, 상기 작동전극을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 건조는 20 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 탄소재에 금(Au)을 증착하고, 산화금속을 도입함으로써 우수한 글루코스 센싱 민감도를 구현할 수 있게 된다.

[0019] 또한, 금(Au) 증착 이후에 산화금속을 도입하는 공정에 의해 산화금속을 비효소 글루코스 바이오센서의 민감도를 증가시키는 나노 클러스터 모양으로 도입할 수 있게 된다.

[0020] 또한, 별도의 기관 없이 사용 가능한 비효소 글루코스 바이오센서용 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 3의 (A)는 일반적인 탄소나노튜브의 UHR-SEM 이미지이고, (B)는 본 발명의 실시예 1의 중간 결과물인 금(Au)이 증착된 탄소전극재의 UHR-SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체와 비교예 2에 의해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체의 FE-SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체와 비교예 1 내지 비교예 3에 의해 제조된 탄소전극재의 XRD 스펙트럼을 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2와 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 전류 응답 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2를 대상으로 전류변화를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0024] 본 발명의 일례에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법(이하, '제조방법'이라 함)은, 복잡한 제조공정을 요구하는 나노 로드, 나노 와이어, 나노 플라워와 달리 간단한 제조공정에 의해 글루코스(glucose) 센싱을 민감하게 수행할 수 있는 탄소전극재를 제조하기 위한 것이다.

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일례에 따른 제조방법은, 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조하고 용매에 산화금속 전구체를 용해시켜 산화금속 전구체 용액을 제조하는 단계(S100)와, 탄소전극재와 산화금속 전구체 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S110)와, 혼합 용액을 열처리하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하는 단계(S120)와, 산화금속-탄소전극재 복합체를 수세 및 건조하는 단계(S130)를 포함한다.

[0027] 먼저, S100단계에서는 탄소재에 금(Au)을 증착하여 탄소전극재를 제조하고, 용매에 산화금속 전구체를 용해시켜 산화금속 전구체 용액을 제조한다. 산화금속 전구체 용액은 탄소전극재에 산화금속의 도입을 위해 마련된다.

[0028] 본 발명의 일례에 있어서, 탄소재는, 탄소섬유, 활성탄소, 활성탄소섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 카본블랙 중에서 선택될 수 있다. 또한 금(Au)은 탄소재에 산화금속이 용이하면서도 효율적으로 도입되도록 하기 위해 마련된

다. 이러한 금(Au)은 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 이온 플레이팅(ion plating) 등과 같이 다양한 증착 방법을 통해 탄소재의 표면에 증착될 수 있다.

- [0029] 한편, 탄소재에 산화금속이 도입될 때 대략 -156 kJ/mol 이상의 에너지가 필요한데, 본 발명에서는 금(Au)이 이러한 필요 에너지를 감소시켜 상대적으로 적은 에너지로도 탄소재에 산화금속이 도입되도록 할 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 금(Au)이 증착된 탄소재에 나노-클러스터 모양의 산화금속이 도입 가능하도록 함으로써 결국 글루코스 센싱 민감도를 향상시킬 수 있게 된다.
- [0030] 다시 S100단계를 설명하면, 금(Au) 증착 시간은 대략 25초 내지 35초인 것이 바람직하며, 금(Au)의 순도는 99.99% 이상인 것이 바람직하다.
- [0031] 여기서, 금(Au) 증착 시간이 25초 미만인 경우, 탄소재에 소량의 금(Au)이 도입됨에 따라 산화금속이 나노-클러스터의 형태를 띠지 못한 상태로 탄소재에 도입되어 결국 글루코스 센싱 민감도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0032] 또한, 금(Au) 증착 시간이 35초를 초과하는 경우, 탄소재에 금(Au)이 골고루 증착되지 못하고 특정 부위에 뭉쳐진 상태로 증착됨에 따라 산화금속-탄소전극재 복합체의 글루코스 센싱 민감도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0033] 또한 상기 금(Au)은 상기 탄소재 100 중량부 대비 0.1 내지 1 중량부가 증착되는 것이 바람직한데, 금(Au)의 양이 상기 하한치 미만일 경우 탄소재에 소량의 금(Au)이 도입됨에 따라 산화금속이 나노-클러스터의 형태를 띠지 못한 상태로 탄소재에 도입되어 결국 글루코스 센싱 민감도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않고, 금(Au)의 양이 상기 상한치를 초과하는 경우, 탄소재에 금(Au)이 골고루 증착되지 못하고 특정 부위에 뭉쳐진 상태로 증착됨에 따라 접촉저항이 증가하고 산화금속-탄소전극재 복합체의 글루코스 센싱 민감도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0034] 또한, S100단계에서는, 금(Au)이 증착된 탄소재에 산화금속을 도입하기 위해 용매에 산화금속 전구체를 용해시켜 산화금속 전구체 용액을 제조한다.
- [0035] 본 발명에서, 산화금속 전구체는, 활성 수산화기(OH^-)를 포함하는 금속수산화물이 사용된다. 이의 예를 들어보면, Cu, Ni 및 Ti를 포함하는 금속수산화물로서 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 중에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 산화금속 전구체는 전기전도성이 우수한 물질로서, 후술하는 바이오센서 작동전극이 높은 글루코스 센싱 민감도를 구현하도록 해준다. 즉, 탄소재에 증착된 금(Au)으로 인해 산화금속이 탄소재에 나노-클러스터 형태로 도입됨으로써 작동전극의 우수한 글루코스 센싱 민감도를 구현할 수 있게 된다.
- [0037] S110단계에서는, S100단계를 통하여 마련된 산화금속 전구체 용액과 금(Au)이 증착된 탄소전극재를 혼합하게 된다. 이때 산화금속 전구체와 금(Au)이 증착된 탄소전극재의 혼합비율은 산화금속 전구체 100 중량부 대비 금(Au)이 증착된 탄소전극재 2 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 부연하자면, 탄소전극재는 상당히 밀도가 작은 재료이므로 산화금속 전구체에 비해 상당히 소량으로 마련된다.
- [0038] 여기서, 금(Au)이 증착된 탄소전극재의 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우, 탄소전극재에 도입된 금(Au)의 양이 한정적이므로 아무리 많은 양의 산화금속 전구체를 사용해도 탄소전극재에 도입되는 산화금속의 양은 제한된다. 즉, 탄소전극재의 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우, 하한치의 경우와 도입되는 산화금속의 양은 별반 차이가 없고, 자원의 낭비만 초래할 뿐이어서 실익이 없다.
- [0039] 또한, 금(Au)이 증착된 탄소전극재의 혼합비율이 상기 상한치를 초과하는 경우, 탄소전극재에 도입되는 산화금속의 양이 충분하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0040] 본 발명에서, 상기 용매는 산화금속 전구체를 용해할 수 있는 것이라면 어느 것이나 적용가능하며, NaOH, KOH 및 H_2O 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 이어서, 혼합 용액을 열처리하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조한다(S120).
- [0042] 상기 열처리는 탄소전극재에 산화금속이 도입된 산화금속-탄소전극재 복합체를 얻기 위해 이루어지며, 150 내지

200℃에서 1 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0043] 여기서, 열처리 온도 및 열처리 시간이 상기 하한치 미만일 경우, 탄소전극재의 표면에 산화금속의 도입이 충분하지 못할 우려가 있으며, 이는 작동전극의 글루코스 센싱 민감도를 현저히 하락시키는 결과를 초래할 수 있어 바람직하지 않다. 구체적으로, 작동전극의 민감도가 정상적인 경우에 비해 3 ~ 4배 정도 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0044] 또한, 열처리 온도 및 열처리 시간이 상기 상한치를 초과하는 경우, 과반응으로 인해 탄소전극재에 도입되는 산화금속의 형태에 문제가 발생할 수 있게 된다. 구체적으로, 글루코스를 보다 민감하게 센싱할 수 있는 나노-클러스터 구조가 아닌 센싱 민감도가 상대적으로 둔감한 형태의 산화금속이 도입될 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한, 산화금속의 입자 크기 및 균일성에 문제가 발생할 수 있는데, 입자 크기가 원하는 사이즈 범위를 벗어난 사이즈로 형성되고 복수의 입자 간의 크기도 서로 간에 균일하지 않게 되는 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 이는 작동전극의 글루코스 센싱 민감도를 현저히 하락시키는 결과를 초래할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0045] 다음, S120단계에서는, 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체를 수세 및 건조하여 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재를 제조한다(S130).
- [0046] 이러한 수세 공정 후 건조 공정은, 80 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0047] 여기서, 건조 온도가 80℃ 미만인 경우, 산화금속-탄소전극재 복합체를 충분히 건조시키기 위한 건조 시간이 불필요하게 증가할 뿐만 아니라 충분하게 건조시키기 힘든 문제가 발생한다. 산화금속-탄소전극재 복합체가 충분히 건조되지 못할 경우, 산화금속-탄소전극재 복합체에 수분이 남아있게 되어 정밀한 글루코스 센싱이 힘들어지는 문제가 발생하므로 바람직하지 않다.
- [0048] 또한, 건조 온도가 120℃를 초과하는 경우, 산화금속-탄소전극재 복합체가 과건조되어 부서지거나 파쇄될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0049] 한편, 건조 시간이 24시간 미만인 경우 산화금속-탄소전극재 복합체를 충분히 건조하기 힘든 문제가 발생하며, 건조 시간이 30시간을 초과하는 경우 원하지 않는 부반응, 산화금속-탄소전극재 복합체의 변형 가능성이 증가할 뿐만 아니라 건조를 위한 불필요한 공정 시간이 증가하게 되어 바람직하지 않다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 비효소 글루코스 바이오센서용 작동전극의 제조방법(이하, '작동전극의 제조방법'이라 함)을 설명한다.
- [0051] 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일례에 따른 작동전극의 제조방법은, 전술한 비효소 글루코스 바이오센서용 탄소전극재의 제조방법에 의해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체를 준비하는 단계(S200)와, 산화금속-탄소전극재 복합체를 바인더 및 휘발성 용매와 혼합한 후 감압여과하여 작동전극을 제조하는 단계(S210)와, S210 단계 후 작동전극을 건조하는 단계(S220)를 포함한다.
- [0052] 먼저, S200단계는 전술한 S100 단계, S110 단계 및 S120 단계를 통해 이루어지며, 이에 대한 구체적인 내용은 전술하였으므로 이하 생략한다.
- [0053] 다음, 산화금속-탄소전극재 복합체를 바인더 및 휘발성 용매와 혼합한 후 감압여과하여 작동전극을 제조한다(S210).
- [0054] S210단계에서 대해 구체적으로 설명하면, 먼저 산화금속-탄소전극재 복합체를 휘발성 용매에 넣고 10분 동안 스테어링(stirring)한 후 바인더를 넣고 다시 1시간 동안 스테어링을 한다. 스테어링이 끝난 후 초음파 분해(sonication)를 1시간 동안 수행한다. 이후 분산이 끝난 혼합물을 유리필터, 종이필터, 감압기로 구성된 감압여과장치 중 유리필터에 넣고 감압기를 작동시키면 혼합물 중 전극재료가 종이필터에 걸려져 일정 두께를 갖는 작동전극이 된다.
- [0055] 이때 초음파 분해과정을 동반하지 않으면 전극재료 및 바인더가 혼합물에 골고루 분산되지 못하고 뭉쳐지게 되며, 따라서 감압여과 후 얻어지는 작동전극의 표면이 불균일해지는 단점이 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 또한 초음파 분해과정을 지나치게 많이 수행할 경우, 예를 들면 2시간을 초과하여 수행하는 경우 재료 손상이 발생하여 산화금속과 탄소전극재가 분리되는 현상이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0056] 여기서, 산화금속-탄소전극재 복합체와 바인더의 혼합비율은, 산화금속-탄소전극재 복합체 100 중량부 대비 바

인더가 30 내지 60 중량부로 마련되는 것이 바람직하다.

- [0057] 산화금속-탄소전극재는 작동전극으로 작용하기 위해서 단일체가 되어야 하고, 재료 간의 닿는 부분이 존재해야 작동전극으로서 전자기동 및 전류 흐름이 용이하게 한다. 바인더는 산화금속-탄소전극재 작동 전극의 두께 및 형태를 유지하도록 재료 간의 결합력을 부여하는 풀 역할을 하게 된다.
- [0058] 상기와 같은 역할을 하는 바인더는 결합력을 부여하면서 전도성이 좋은 재료를 사용하는 것이 바람직한데, 특별히 제한되는 것은 아니나, 이를 예시하여 보면 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(poly tetrafluoroethylene, PTFE), 나피온(Nafion) 등이 사용될 수 있다.
- [0059] 여기서, 바인더가 산화금속-탄소전극재 복합체 100중량부 대비 30중량부 미만으로 마련되는 경우, 감압여과 후 형성되는 작동전극이 단일체를 이루지 못하게 될 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한, 바인더가 산화금속-탄소전극재 복합체 100중량부 대비 60중량부를 초과하여 마련되는 경우, 산화금속-탄소전극재 복합체가 용매 내에 골고루 분산되지 못하고 어느 한쪽에 뭉쳐지게 되며, 감압여과 후 작동전극으로 응용하기 위한 구조를 형성하지 못하게 되는 문제가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다. 덧붙여, 과량의 바인더가 산화금속-탄소전극재 복합체에 존재할 경우 작동전극 분석 시 정확한 결과값을 얻지 못하게 될 수도 있다. 구체적으로, 글루코스와 작동전극 간에 산화환원 반응이 발생해야 하는데 그 사이를 바인더가 가로막는 현상이 발생하여 정확한 결과값을 획득하기 힘든 문제가 발생할 우려가 있다.
- [0060] 상기 휘발성 용매는, 산화금속-탄소전극재 복합체를 용매 내에 분산시켜 바인더와 골고루 섞이도록 하면서 작동전극의 결속력을 증가시키게 된다. 휘발성 용매는 산화금속-탄소전극재 복합체와 상호 반응을 일으키지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 상호 반응을 일으키지 않는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 한편, 휘발성 용매와 달리 휘발성이 없는 용매를 사용하게 되면, 작동전극 건조에 장시간이 소요되기는 하나, 그 사용이 불가능한 것은 아니다.
- [0061] 본 발명에서는, 감압여과 방식을 통해 작동전극을 제조하게 되며 이러한 방식을 이용하여 작동전극을 제조하는 경우 S100단계에서의 탄소재 양이 작동전극의 두께를 결정하게 된다. 여기서, 탄소재는 종류(탄소섬유, 활성탄소, 활성탄소섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 카본블랙 등)에 따라 서로 다른 밀도를 갖고 있다. 따라서, 특정 두께를 갖는 전극을 제조하고자 하는 경우, 적용되는 탄소재의 종류에 따라 서로 다른 양의 탄소재를 사용해야 한다. 예를 들면, 밀도가 작은 경우(즉, 부피가 큰 경우) 더 적은 양의 탄소재를, 밀도가 큰 경우(즉, 부피가 작은 경우) 더 많은 양의 탄소재를 사용해야 특정 두께를 갖는 작동전극으로 만들 수 있게 된다.
- [0062] 즉, S100단계에서 적용되는 탄소재의 종류(밀도 차이)에 따라 탄소재를 서로 다른 양으로 적용함으로써, 결국 S210단계에서는 탄소재의 종류에 크게 관계없이 대략 유사한 두께를 갖는 작동전극을 제조할 수 있게 된다.
- [0063] 다음으로, S210단계에서는 제조된 작동전극을 건조한다(S220).
- [0064] 이러한 작동전극의 건조 공정은, 20 내지 120℃에서 24 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 참고로, 상기 휘발성 용매는 끓는점이 매우 낮은 용매로서, 이러한 휘발성 용매를 사용하는 경우 20℃의 낮은 온도에서도 건조가 가능해진다.
- [0065] 여기서, 건조온도가 20℃ 미만인 경우 작동전극 내부에 휘발성 용매가 잔재하여 글루코스 센싱 시 정확한 결과를 얻을 수 없어서 바람직하지 않으며, 건조온도가 120℃를 초과하는 경우 산화금속-탄소전극재 복합체가 과건조되어 부서지거나 파쇄될 가능성이 발생하여 바람직하지 않다.
- [0066] 본 발명에서는, 이와 같이 S100단계 내지 S120단계, S200단계 내지 S220단계를 통해 비효소 글루코스 바이오센서용 산화금속-탄소전극재 작동전극을 제조 가능하며, 이러한 작동전극은 별도의 기판없이 전극으로 사용 가능하다.
- [0067] 부연하자면, 앞서 언급했던 나노 로드, 나노 와이어, 나노 플라워 형태의 산화금속의 경우, 특정 형태의 작동전극을 제조하고 난 후 이를 ITO 등과 같이 전기전도성이 우수한 기판에 코팅 과정을 거쳐 부착시키게 된다.
- [0068] 그러나, 본 발명에서는, 금(Au) 및 산화금속을 포함한 탄소전극재의 경우 탄소전극재 자체가 전극 및 기판역할을 하기 때문에 기존 ITO 등과 같은 기판이 불필요하게 된다.
- [0069] 정리하자면, 본 발명은, 복잡한 제조 공정을 필요로 하는 나노 로드, 나노 와이어, 나노 플라워와 달리 단순한 공정에 의하여 우수한 글루코스 민감도를 구현할 수 있는 전극재료를 얻을 수 있다.

[0070] 이하 실시예 및 시험예에 의거 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0071] 실시예 1 : 금(Au)을 증착한 산화금속-탄소전극재 복합체의 제조

[0072] 탄소나노튜브(CM-350, 한화케미칼) 0.05g을 준비한 후 15mA, 진공 10Pa, 상온 조건 하에서 30초 동안 금(Au)을 증착하였다. 초고분해능 전계방출 주사전자현미경(Ultrahigh-resolution scanning electron microscope, UHR-SEM) 방식에 의하여 분석한 결과 탄소나노튜브에 도입된 금은 10 nm 이하의 크기를 갖는 nanoparticle 형태를 가졌다.

[0073] 금(Au)이 증착된 탄소나노튜브에 산화금속을 도입하기 위해 산화금속 전구체를 포함한 산화금속 전구체 용액을 제조하였다. 산화금속 전구체 용액은 산화금속 전구체 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2g과 용매 15M NaOH 100ml을 혼합하여 준비하였다.

[0074] 이와 같이 제조된 산화금속 전구체 용액에 금(Au)이 증착된 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였으며, 혼합 용액을 180℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0075] 이후, 열처리된 혼합물을 80℃에서 24시간 동안 건조시켜 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하였다.

[0076] 비교예 1

[0077] 금(Au)을 증착하지 않고 산화금속 도입을 생략한 순수 탄소나노튜브를 준비하였으며, 이를 비교예 1로 하였다.

[0078] 비교예 2 : 금(Au)을 증착하지 않은 산화금속-탄소전극재 복합체의 제조

[0079] 금(Au)을 증착하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하였고, 이를 비교예 2로 하였다.

[0080] 비교예 3 : 금(Au)을 증착하고 산화금속 도입을 생략한 탄소전극재의 제조

[0081] 산화금속 도입을 생략한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정에 의하여 산화금속-탄소전극재 복합체를 제조하였고, 이를 비교예 3으로 하였다.

[0082] 실시예 2 : 금(Au)을 증착한 산화금속-탄소전극재 복합체를 이용하여 작동전극을 제조

[0083] 실시예 1을 통해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체 0.05g과 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 0.02g을 준비한 후, 휘발성 용매 200ml에 상기 산화금속-탄소전극재를 넣고 10분 동안 스테링한 후, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 넣고 1시간 동안 sonication을 하고 감압여과 공정을 통해 작동전극을 제조하였다.

[0084] 비교예 4 : 금(Au) 증착 및 산화금속 도입과정이 생략된 탄소전극재를 이용하여 작동전극을 제조

[0085] 상기 비교예 1에 의한 순수 탄소나노튜브를 이용하여 실시예 2와 동일한 과정으로 작동전극을 제조하였고, 이를 비교예 4로 하였다.

[0086]

[0087] 비교예 5 : 금(Au) 증착공정을 생략한 산화금속-탄소전극재 복합체를 이용하여 작동전극을 제조

[0088] 상기 비교예 2를 통하여 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체를 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 작동전극을 제조하였으며, 이를 비교예 5로 하였다.

[0089] 비교예 6 : 금(Au)을 증착하고 산화금속 도입과정을 생략한 탄소전극재를 이용하여 작동전극을 제조

- [0090] 상기 비교예 3을 통하여 제조된 탄소전극재를 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 작동전극을 제조하였으며, 이를 비교예 6으로 하였다.
- [0091] 탄소전극재, 산화금속-탄소전극재 복합체의 형태 및 구조 확인
- [0092] 고분해능 전계방출 주사전자현미경(UHR-SEM; Hitachi, S-5500) 및 X-ray 회절장치(XRD; D8 DISCOVER, Bruker AXS, with Cu K α radiation)을 사용하여 실시예 1의 중간 결과물인 금(Au)이 증착된 탄소나노튜브와 금(Au)이 증착되지 않은 탄소나노튜브의 형태 및 구조를 확인하였다.
- [0093] 또한, 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM; Hitachi, S-4700) 및 상기와 동일한 X-ray 회절 장치를 사용하여 실시예 1의 산화금속-탄소전극재 복합체와 비교예 2의 산화금속-탄소전극재 복합체의 형태 및 구조를 확인하였다.
- [0094] 도 3은 본 발명의 실시예 1의 중간 결과물인 금(Au)이 증착된 탄소나노튜브와 비교예 1의 탄소나노튜브 UHR-SEM 이미지이고, 도 4는 본 발명의 실시예 1의 산화금속-탄소나노튜브 복합체와 비교예 2의 산화금속-탄소나노튜브 복합체의 FE-SEM 이미지이다.
- [0095] 도 3의 (A)는 일반적인 탄소나노튜브의 UHR-SEM 이미지이고, (B)는 본 발명의 실시예 1의 중간 결과물인 금(Au)이 증착된 탄소전극재의 UHR-SEM 이미지이다. 도 3의 (B)를 살펴보면, 나노사이즈의 금(Au) 입자가 탄소나노튜브 표면 위에 균일하게 분산되어 증착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0096] 또한 도 4를 살펴보면, 탄소나노튜브에 도입된 산화금속 입자가 클러스터 모양으로 균일하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0097] 나노-클러스터 형태의 CuO 존재 확인
- [0098] 다양한 방법을 통해 제조된 탄소나노튜브 및 산화금속-탄소나노튜브 복합체의 XRD pattern을 비교하였다.
- [0099] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 산화금속-탄소전극재 복합체와 비교예 1 내지 비교예 3에 의해 제조된 탄소전극재의 XRD 스펙트럼을 비교한 그래프이다.
- [0100] 도 5를 살펴보면, 실시예 1의 경우, 금(Au) 증착공정을 거치지 않은 비교예 2의 경우와 달리 CuO가 나타내는 회전 피크가 다양하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 32°, 35°, 53° 및 68° 에서 2 θ 회절 피크를 나타내어 다결정 즉, 나노-클러스터 형태의 CuO가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0101] 한편, 26° 의 피크는 탄소나노튜브의 피크이며, 36°, 44° 및 65° 의 피크는 금(Au)의 피크이다. 도 5를 통해 각 재료에 대한 특정 회절 피크로부터 재료 형성이 잘 되었음을 확인할 수 있었다.
- [0102] 글루코스 농도에 대한 전류 변화 측정
- [0103] 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 민감도 및 최소검출한계를 알아보기 위하여 글루코스 농도에 따른 전류 변화를 측정하였다.
- [0104] 도 6은 본 발명의 실시예 2와 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 전류 응답 특성을 나타낸 그래프이다. 도 6은 각각 0.8V의 작동전위로 0.1M NaOH 용액에 글루코스를 연속으로 투입하면서 실시예 2 및 비교예 4 내지 비교예 6의 작동전극, 표준 칼로멜 전극의 기준전극, 백금 전극의 상대전극 즉, 삼전극계를 이용하여 글루코스 농도에 따른 전류변화를 나타낸다.
- [0105] 도 6을 살펴보면, 글루코스의 농도가 증가할수록 전류도 증가하다가 특정 글루코스 농도 이상에서는 오히려 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 글루코스가 반응할 공간이 줄어든 것을 알 수 있다.
- [0106] 또한, 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 최소 검출한계, 민감도, 결정계수 R^2 를 비교하였고, 그 결과는 아래와 같다. 여기서, 결정계수 R^2 (coefficient of determination)는 상관계수 R의 제곱으로서, 회귀모형의 적합 정도를 설명하는 척도이다. 이는 여러번 측정된 결과값들이 얼마나 직선으로부터 떨어져있는지를 나타낸 숫자로 1에 가까울수록 정확성이 높고 오차가 적음을 나타낸다.

[0107] 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 최소 검출한계는 각각 0.48mM, 0.63mM, 3.15mM, 4.83mM이었다.

[0108] 또한, 도 6의 그래프 기울기로부터 작동전극의 민감도를 살펴보면, 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 민감도는 각각 $504.1 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$, $303.1 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$, $152.3 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$, $110.4 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$ 로 나타남을 확인할 수 있다. 이를 비교해보면, 실시예 2의 경우 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6과 비교하여 민감도가 최대 4배 이상 증가함을 확인할 수 있었다.

[0109] 상술한 실시예 2, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 민감도, 최소 검출한계, R^2 를 아래 표 1에 정리하였다.

표 1

[0110] 민감도, 최소 검출한계, R^2 비교

구분	민감도 ($\mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$)	최소 검출한계 (mM)	R2
실시예 2	504.1	0.48	0.9909
비교예 4	303.1	0.63	0.9607
비교예 5	152.3	3.15	0.9659
비교예 6	110.4	4.83	0.9801

[0111] 글루코스 바이오센서의 선택성 검정

[0112] 본 발명의 실시예 2의 작동전극을 구비한 바이오센서의 글루코스 검출에 대한 선택성을 검정하였다. 일반적으로 수크로스(sucrose), 락토스(lactose) 등은 비효소 글루코스 바이오센서를 이용한 글루코스 검출 시 전기화학 응답을 방해하는 것으로 알려져 있으며, 이를 이용하여 선택성을 검정하였다.

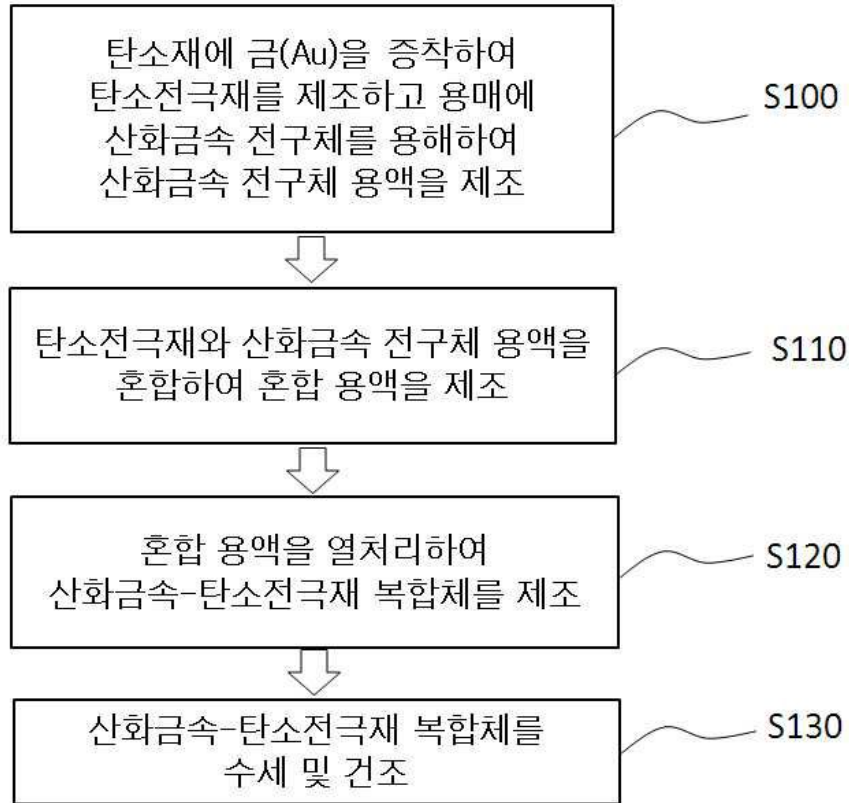
[0113] 구체적으로, 실시예 2의 작동 전극, 기준전극, 상대전극으로 구성된 바이오센서를 0.1M NaOH 전해액에 침지한 후 0.8V의 전압을 바이오센서에 인가하였다. 이후, 각각 0.1mM 농도를 갖는 수크로스와 락토스, 5mM의 농도를 갖는 글루코스를 순차적으로 용액에 첨가한 후 발생하는 전류변화를 측정하고 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[0114] 도 7을 살펴보면, 글루코스를 첨가하였을 경우에 상대적으로 가장 큰 전류의 변화를 나타낸 반면에 수크로스와 락토스를 첨가한 경우에는 무시할 수 있는 정도의 낮은 전류 변화를 나타내었다. 따라서, 실시예 2의 작동전극이 우수한 글루코스 선택성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

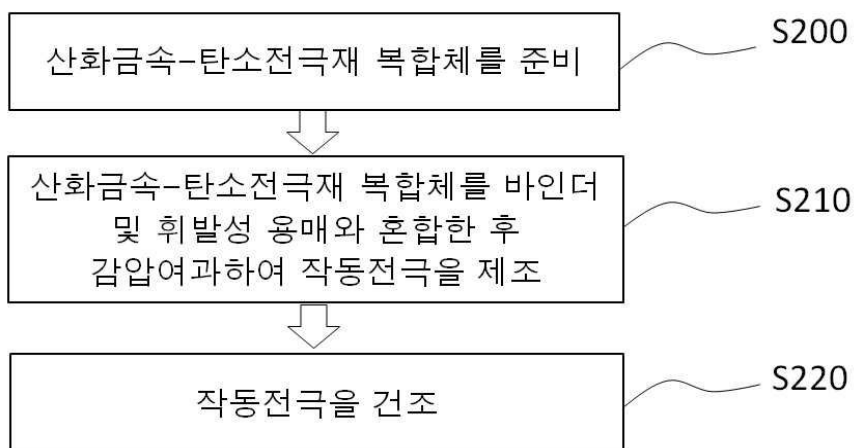
[0115] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

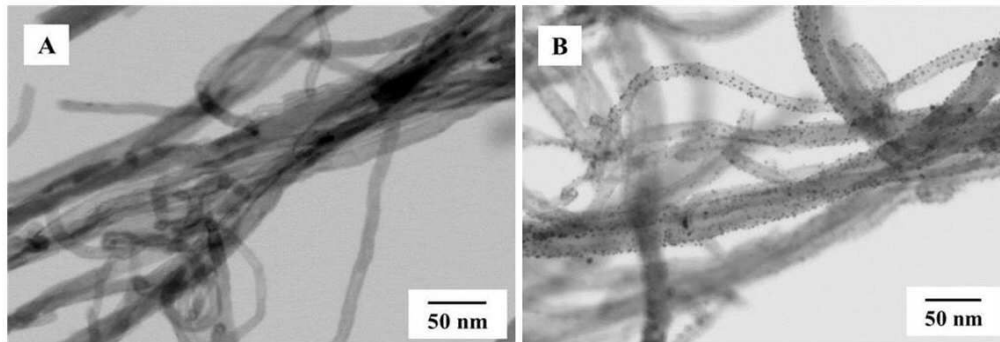
도면1



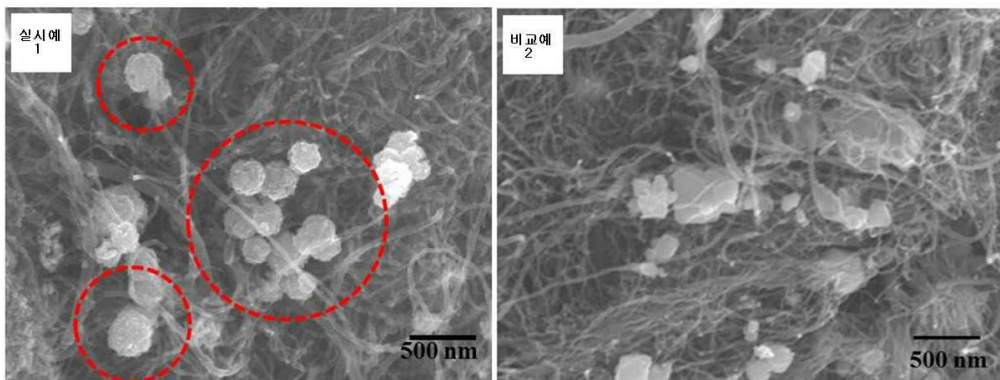
도면2



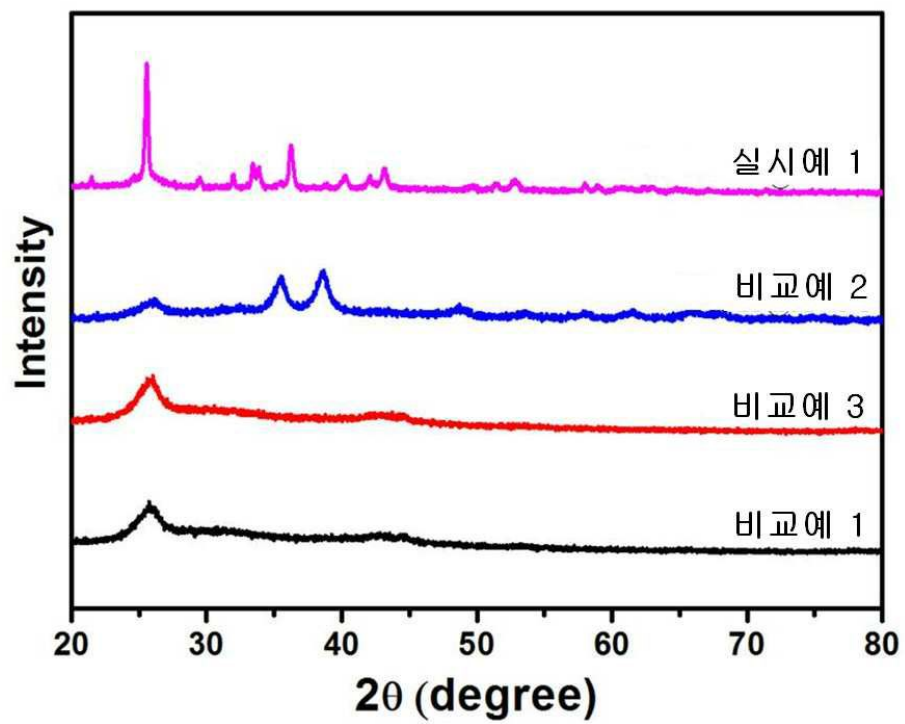
도면3



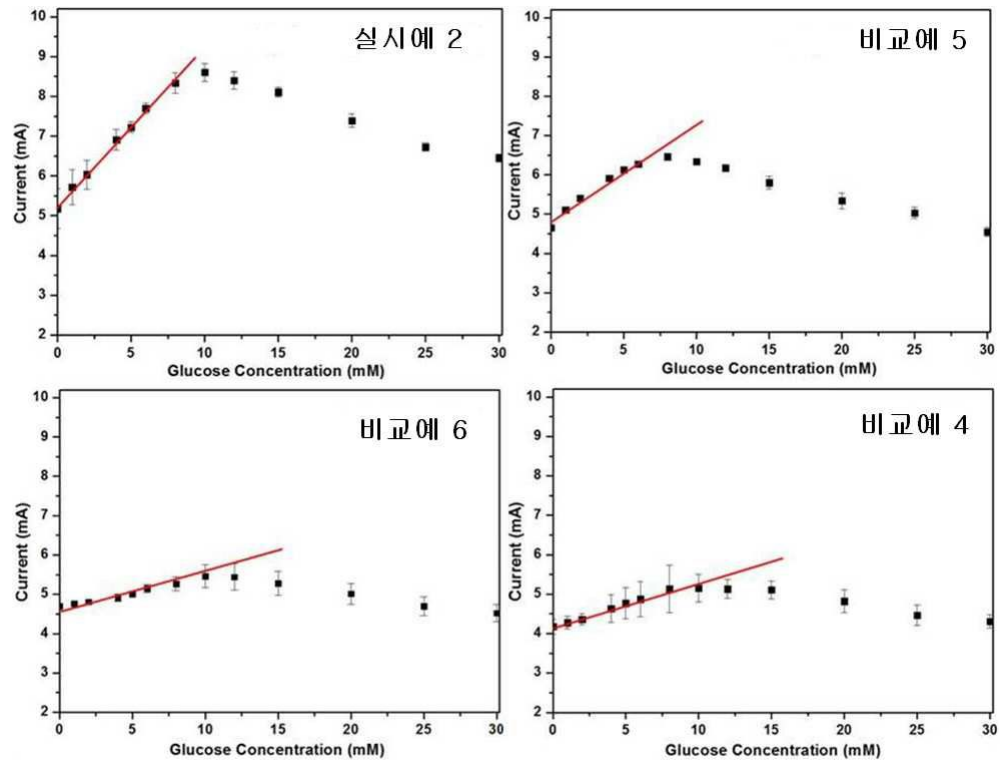
도면4



도면5



도면6



도면7

