(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
G01N 27/49
H01M 8/10

(45) 공고일자 2002년07월03일
(11) 등록번호 10-0317404
(24) 등록일자 2001년11월30일

(21) 출원번호 10-1995-0702573
(22) 출원일자 1995년06월22일
번역문 제출일자 1995년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US1993/11814
(86) 국제출원출원일자 1993년12월07일

(65) 공개번호 특1995-0704684
(43) 공개일자 1995년11월20일

(87) 국제공개번호 WO 1994/15210
(87) 국제공개일자 1994년07월07일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 체코, 일본, 대한민국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 07/995891 1992년12월23일 미국(US)

(73) 특허권자
미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자
파소내지,에드워드,이.
미합중국,미네소타55133-3427,세인트폴피.오.박스33427
데베,마크,케이.
미합중국,미네소타55133-3427,세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인
나영환
이상섭

심사관 : 김상희

# (54) 나노구조의전극막을포함하는전기화학적셀또는분석물센서

요약

본 발명은 전도성, 바람직하게는 촉매 활성 물질로 공형 코팅된 휘스커를 포함하는 초현미경적 2-성분 구조체이거나, 또는 전도성, 바람직하게는 촉매 활성물질로 구성되는 초현미경적 1-성분 구조체인, 고형 전해질일 수 있는 캡슐화제 내에 매립되는 다수의 나노 구조의 부재들을 포함하는, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서에서 전극 막으로서 사용될 수 있는 나노 구조의 복합체 필름에 관한 것이다.

## 대표도

도 1

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 센서, 연료 셀 및 배터리와 같은 전기 화학적 장치, 및 구체적으로는 상기 장치에 사용되는 전극 막에 관한 것이다.

### 발명의 배경

전기 화학적 센서는 고온 비-기공성인 무기질의 전해질을 사용하느냐, 또는 기체 투과성의 저온 전해질을 사용하느냐에 따라 그 용도가 달라질 수 있다. 후자의 범주는 상기 전해질이 고형의 중합체이냐, 또는 액체, 페이스트 또는 겔이냐에 따라 더욱 더 세분화될 수 있다.

통상적인 고형 중합체 전해질(SPE)을 주성분으로 하는 전기 화학적 센서는 적어도 하나의 작업 전극(경우에 따라서, 센싱 전극으로 언급함), 및 SPE 와 접촉하는 반대 전극을 가진다. 또한, 기준 전극을 사용하는 경우, 3-전극 장치를 형성시킬 수도 있다. 전극 물질, 바람직하게 촉매 특성을 갖는 금속은 통상적으로 Au, Pt, Pd 또는 귀금속, 및 와이어 그리드, 분말 또는 필름 형태의 이들 금속의 합금이다.

다수의 구조물 및 수단은 촉매를 적용하거나, 또는 상기 촉매를 전해질과 접촉시킴으로써, 작업 전극, 반대 전극 및 기준 전극을 형성시키는데 사용되었다. 전극 막 구성물은, 요약하면 (a) SPE 와 접촉하는 고형의 금속 필름, (b) SPE 의 상부상에 침착된 평면 분포의 금속 입자 또는 다공성 금속 필름 또는 SPE 표면상에 압착된 분말, (c) SPE 층내에 매립되거나 또는 상기 SPE 의 상부 상에 침착된 금속 그리드 또는 메쉬, 또는 (d) SPE 에 압착되는, 테프론내에 결합된 촉매 입자들의 분리 시이트일 수 있다.

당 업계에 공지된 상기 전극 막 구성물의 예로는 (1) Nafion(상표명) 막 표면상에 직접 무전해 화학적 도금시킴으로써 형성되는 금속(Pt) 필름, (2) 플라티늄을 소량 함유하거나 또는 전혀 함유하지 않는 Nafion(상표명) 필름의 거친 둥근 영역(직경 40 내지 100 ㎛)내에 산재된 Pt 입자들의 상호 연결된 군들의 망상체를 형성시키는, Nafion(상표명) 필름상에 화학적으로 도금된 다공성 Pt 층, 및 (3) Nafion(상표명) 용액으로 스핀 코팅 후, Nafion (상표명) 필름 상에 루테늄원자를 전기 침착시킨 Pt 디스크가 있다.

금속 그리드 또는 메쉬를 주성분으로 하는 전극의 예로는 (1) 진공 증발에 의해 비-기공성 물질상에 침착, 및 이것에 접착된 인접하는 금속 입자들로 구성된 전도성 층을 가지며, 투과성 막 층으로 오우버 코팅된 막 전극, (2) Nafion(상표명)필름상에 진공 증착된 100 nm 두께의 다공성 Au 필름, (3) 광 석판 인쇄술로 에칭한 마스크를 통해 Nafion(상표명) 기재상에서 Au 를 진공 증발시킨 후, Nafion (상표명) 용액을 상기 전극 구조물상에 스핀 코팅시킴으로써 제조되는 그리드전극 막(상기 그리드 와이어의 길이 대 폭 비는 가변적임), (4) 광 석판 인쇄술로 에칭한 마스크를 통해 다수의 기재상에 Pt 를 스퍼터링(sputtering)한 후, 상기 Pt 전극에 용액으로 코팅된 다수의 Nafion(상표명) 필름을 오우버 코팅함으로써 제조되는 박 필름 전극 Nafion(상표명) 필름 구조물, (5) 산화된 Si 웨이퍼상에 미리 침착시킨 30 nm 두께의 Au 필름을 광 석판 인쇄술로 에칭한 후, Nafion(상표명) 용액으로 스핀 코팅시켜 제조한 초미세 그리드 구조물, 및 (6) 금속 필름을 침착시킨 후, Nafion(상표명) 막으로 오우버 코팅시킴으로써 통상의 기재상에 형성되는, 환경에 무해한 다중 전극이 있다.

촉매 입자가 SPE 상에 압착되는 전극 막의 예로는 (1) Teflon(상표명), 지르코늄 포스페이트 분말 및 안티몬 옥사이드 분말의 컴팩트 디스크로 제조된 SPE 의 측면에 압착된 Pt 및 Ag 분말, (2) Nafion(상표명) 시이트 표면내로 압착되며, 금 메쉬와 접촉하는 금속 분말, (3) Nafion(상표명) 막의 표면내에 적재되며, 카본 블랙 적재된 Teflon 막과 접촉하는 촉매화된 카본 블랙, (4) Nafion(상표명) 필름의 표면내에 기계적으로 압착시키되, 자체적으로는 양호한 접촉을 제공하지 못하는 상기 기계적 압착의 경향으로 인해, 추가의 Nafion (상표명) 용액층을 조립체상에 용액주조하여 상기 압착된 소형의 그리드를 상기 막에 " 접착" 시킴으로써 제조되는 금 소형 그리드(500 와이어/인치), 및 (5) Nafion(상표명) 표면내에 부분적으로 고온 압착된 Pt 와이어 메쉬가 있다.

전극 막의 기타 예로는 (1) Nafion(상표명) 막상에 압착된 소수성의 Teflon (상표명) - 결합된 Pt 블랙층을 포함하는 전극, 및 (2) 백금속의 금속 블랙 및 Teflon(상표명) 결합제와 혼합된 Pt - 5% Ir 촉매 조성물로부터 제조되는, Nafion (상표명) 막상에 압착된 전극이 있다.

전류 수집 스크린상에 코팅된 촉매 물질을 결합시키는 방법, 상기 물질을 중합체성 양이온 교환 막의 표면내에 매립시키는 방법, 및 소수성 물질과 결합된 귀금속 입자들의 혼합물로부터 전극을 형성시키는 기타 기본 방법과 상기 전극의 특성은 공지되어 있다.

당 업계에 공지된 전극 막들은 유용한 것으로 입증된 반면, 증기 코팅된 그리드와 금속 필름으로부터 형성된 상기 전극 막들은 다수의 심각한 기계적 문제, 탈라미네이션 및 크래킹을 유발함으로써, 결과적으로 특히 습기에 노출되는 경우 SPE의 팽윤 및 수축을 야기시키는 경향이 있다. 이러한 문제는 시간이 경과함에 따라 전극으로부터의 신호를 감소시키며, 촉매의 부위 효과로 인한 변화 이상의 변화를 초래하는데 기여한다. 중합체에 증착된 귀금속 필름의 접착력은 불량한 경향이 있으며, 따라서 먼저 침착된 Cr 과 같은 접착 촉진 층이 요구되는데, 이는 사용시 전극 막을 부식 및 분해시킬 수 있다. 또한, 상기 압착된 금속 메쉬는 통상적으로 당업계에 공지된 바와 같은 탈라미네이션 문제를 제공한다.

## 발명의 요약

본 발명은 고형의 중합체 전해질을 사용하거나, 또는 액상, 페이스트 또는 겔 전해질을 사용하는 전기 화학적 센서에 관한 것이며, 더욱 구체적으로는 고형의 중합체 전해질(SPE)을 사용하는 기술에 대한 이점을 증명한다. 액상 또는 겔형 센서와 비교하여, SPE 를 주성분으로 하는 센서는 누전과 포장 부식이 없으며, 예를들어 " 미세 센서" 와 같은 소규모 센서의 제조에 적합하다는 이점을 가진다.

간략히, 한 양태에 있어서, 본 발명은 전도성인, 바람직하게는 촉매 활성인 물질로, 이어서 캡슐화 중합체로 공형 코팅된 휘스커를 포함하는 침상의, 분리된, 초현미경적 2 - 상 구조물인 다수의 나노 구조의 부재들을 포함하는 나노 구조의 복합체 필름을 제공한다.

또한, 본 발명은 고형의 캡슐화 중합체 전해질내에 매립된 전도성 물질로 코팅된 휘스커를 포함하는 다수의 나노 구조의 부재들을 포함하는 나노 구조의 전극막을 제공한다.

또한, 본 발명은 고형 중합체 전해질을 사용하는 경우, 처리 효율을 증가시킴으로써, 거대한 전극 막 시이트를 경제적으로 제조할 수 있도록 하는, 전극/막을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 상기 신규한 방법은 상기 나노 구조의 부재들을 코팅시키는데 사용될 수 있는 용매 주조 단계를 배제하기 때문에 환경친화적이다.

본 발명의 나노 구조의 복합체 필름(NCF) 및 이것의 제조 방법은 당 업계에 공지된 전극 막 디자인에 대해 다수의 이점을 가진다.

당 업계에 공지된 전극 막 디자인과는 대조적으로, 상기 NCF 의 나노 구조의 부재들은 거의 구별(분리)되어 있으며, 상기 표면 바로 아래에 매장 또는 매립되어 있기 때문에 자동적으로 보호된다. 상기 나노 구조의 부재들을 매립시키는 경우, 접착력으로부터 이들 부재들을 유리하게 보호할 수 있다.

본 발명의 나노 구조의 전극 막의 또다른 이점은 당 업계에 공지된 바와 동일하거나 또는 이보다 큰 감도에 대해서, 상당히 적은 양의 전기 전도성 물질을 필요로 한다는 점이다. 당 업계에 공지된 그리드 구조물은 종래의 금속 분말/결합된 Teflon(상표명) 전극에 비해 상당히 적은 양(50 내지 375 배 적은 양)의 촉매성 또는 전기 전도성 물질을 사용한다. 그러나, 이들 그리드 구조물은 여전히 상당분율의 벌크 형태의 상기 촉매성 또는 전도성 물질을 사용하며, 종종 금속 표면에 대한 지지체로서의 기능을 한다.

반대로, 본 발명에 사용되는 나노 구조의 부재들은 바람직하게는 얇은 전기 전도성 코팅물로 코팅된 불활성 코어를 포함하며, 표면 활성 부위에 기여하는 코팅 물질을 훨씬 더 많은 부피 분율로 함유하고, 상기 불활성 코어가 전도성 촉매 코팅에 대한 지지체임으로 인해 상기 부재들은 훨씬 덜 필요하다.

예를 들어, 버트너(Buttner)의 초미세 금 그리드 센서(문헌[Sensors and Material 2(1990), 90])는 0.2 mg/19 ㎟ 내지 1000 μg/㎠ 를 사용한다. 반면에, 본 발명의 나노 구조의 전극 막은 통상적으로 휘스커의 평면 부위에 도포되며 두께 100 내지 200 nm 와 동일 질량의 금속을 사용하는데, 이 경우에는 상기 나노 구조의 휘스커의 기하학적 면적이 높이가 1 내지 2 ㎛ 이며 폭이 0.05 ㎛ 인 나노 구조의 부재들의 평면 면적의 10 내지 15 배가 되기 때문에, 상기 휘스커의 측면상에 10 nm 이하의 두께를 갖는 코팅을 형성시킬 수 있다. 상기 양은 단지 금 2 μg/㎠ 이하로서, 이 값은 당 업계의 가장 미세한 그리드(구멍 50 ㎛) 전극 구조물의 500배 이하이며, 금속 분말-결합된 Teflon(상표명) 전극을 갖는 종래의 센서에 의해 사용되는 것의 $10^5$ 배 이하이다.

또한, 본 발명에서는, 비교적 소량의 코팅 물질을 나노 구조의 부재들의 불활성코어의 측면상의 나노 영역군내로 핵화시킴으로써, 실제 분자 흡수 표면적을 증가시킬 수 있는데, 측정한 BET $N_2$ 값에 의하면, 상기 표면적의 증가치는 약 3000 이다.

유리하게는, 나노 구조의 복합체 필름을 제조하는 본 발명의 방법은 전극 막을 더욱 경제적으로 제조하여 커다란 면적-코팅된 웨브 제조 방법에 기여한다. 나노 구조의 복합체 필름은 회분 방법 또는 연속 웨브 공정으로 제조할 수 있다. 일단, 나노 구조의 부재가 형성되면, 상기 부재는 이것을 코팅시킨 후, 캡슐화제를 경화시킴으로써 상기 캡슐화제내에 매립시킬 수 있다. 대안적으로, 상기 나노 구조의 부재는 이들을 고형 중합체 표면내로 고온 로울 압착시킴으로써 매립시킬 수 있다. 연속 웨브 공정은 요구되는 바 대로 절단하고, 성형하고, 접힐 수 있는 커다란 나노 구조의 막 매체 시이트를 산출한다.

또다른 이점은 상기 캡슐화제의 표면내에 매립된 나노 구조의 부재들의 기하학적 형태, 크기 및 분포가 상당히 향상된 촉매 활성을 지닌 나노 구조의 막을 산출한다는 점이다. 이것은 기체 및 증기의 감지에 대한 감도를 향상시킨다.

감도의 향상은 나노 구조의 층에는 수직 배향된 침상의 나노 구조의 부재가 바람직하다는 것을 암시하는 많은 동일 팩터로부터 유도된다. 전극의 단위 평면면적에 대한 전기 화학적으로 발생한 전류(S)는 전해질 및 분석물 양자에 접근 가능한 단위 면적당 전체 촉매 활성 표면적에 비례한다. 상기 전체 표면적은 단위면적당 나노 구조의 부재들의 수(N)와, 각각의 나노 구조의 부재들의 기하학적 면적(A)간의 곱에 비례한다(즉, $S=\alpha NA$, 상기중, α는 비례 상수임).

예를 들어, 상기 부재들이 길이( $\ell$ ) 및 반경(r)을 가지며, 표면에 수직으로 배향되는 경우, 표면의 단위 평면 면적당 수는 $N \leq 1/4r^2$ 이고, 각각의 표면적은 $A=2\pi r\ell$ 이며, $S_1=\alpha\pi\ell/2r$ 이다. 반대로, 입자들이 표면에 평행하게 배향된 경우, $N \leq 1/(2r\ell)$ 이고 $S_N=\alpha\pi$ 이다. 따라서, $S_1/S_N=1/2r \gg 1$ 이며, 표면에 수직으로 배향된 침상 입자를 갖는 것이 바람직하다.

유사하게, 또한 $S_{acic}/S_{sph}=1/2r$ 이기 때문에, $r \approx 1$인 보다 구형인 입자들보다는, 1/r 인 침상의 나노 구조의 부재를 갖는 것이 바람직하다는 것을 유추할 수 있다.

마지막으로, 촉매 분야 업계의 업자들에게는, 매우 작은 입자 형태의 촉매물질과 이들 입자의 표면이 벌크 유형의 금속 표면 보다 더 활성인 것으로 공지되어 있다. 휘스커상에 불연속적인 코팅으로서 존재하는 전도성 코팅을 가짐으로써, 촉매활성에 보다 유리한 형태의 촉매 물질은 전기 화학적 화학종의 흡수 표면적을 추가로 증가시킬 수 있다.

본원에 사용한 용어들의 정의 ;

" 침상" 이란 종횡비가 3 이상인 것을 의미하고;

" 종횡비" 란 부재의 평균 단면적 폭에 대한 부재 높이의 비를 의미하며;

" 분리된" 이란 분리되어 있는 부재를 의미하나, 서로에 대해 접촉하고 있는 부재를 배제하지는 않고;

" 나노 구조의 부재" 란 침상이고, 분리되어 있으며, 배향되어 있고, 초현미경적인, 바람직하게는 전기 전도성 물질로 코팅된 휘스커를 포함하는 2-성분구조물을 의미하며; 대안적으로는, 상기 나노 구조의 부재는 단지 상기 전기 전도성 물질만이 분리 및 배향된 구조물을 형성시키는 1-성분 구조물일 수 있고;

" 나노 구조의 복합체 필름" 이란 전해질을 함유할 수 있는 캡슐화제내에 매립된 나노 구조의 부재를 함유하는 필름을 의미하는 것으로서, 그 예로는 " 나노 구조의 전극 막" 을 들 수 있으며;

" 나노 구조의 전극 막" 은 전해질-함유 중합체인 캡슐화제내에 나노 구조의 부재를 함유하는 필름을 의미하는 것으로서, 상기 막은 2-전극 또는 3-전극 센서에 배치될 수 있고;

" 배향된" 이란 무질서 또는 1 축 배향을 포함하는 의미이며;

" 고형 전해질" 이란 이온성 전도도를 허용하는 고체 견점성(consistency)의 비-중합체성 물질을 포함하고;

" 고형 중합체 전해질" 이란 이온성 전도도를 허용하는 고체 견점성의 중합체 물질을 포함하는 것을 의미하며;

" 초현미경적" 이란 그 규모가 약 1 ㎛ 이하인 것을 의미하고;

" 휘스커" 란 나노 구조의 부재의 불활성 코어를 의미한다.

도면의 간단한 설명

제 1 도는 본 발명의 전극 막의 투시도이다.

제 1a 도는 불연속적인 공형 코팅을 갖는 나노 구조의 부재의 단면도이다.

제 2 도는 본 발명에 의한 2-전극 센서의 개략도이다.

제 3 도는 본 발명에 의한 3-전극 센서의 개략도이다.

제 4 도는 본 발명에 의한 대안적인 2-전극 센서의 개략도이다.

제 5 도는 본 발명에 의한 대안적인 2-전극 센서의 개략도이다.

제 6 도는 본 발명의 센서에 대한 전류 대 시간의 그래프이다.

제 7 도는 본 발명의 센서에 대한 EMF(mV) 대 상대 습도의 그래프이다.

## 발명의 상세한 설명

전기 화학적 장치는 통상적으로 (ⅰ) 전기 화학(EC) 반응에서 소모되는 기체, 액체 또는 고체 물질, (ⅱ) 상기 EC 반응이 일어나는 표면상의 2 개의 전기 전도성촉매 전극 막, 및 (ⅲ) 반대 전극 간에 이온 전하 및 반응 생성물을 전도시키는 전해질과 같은 3 가지 주요 성분을 포함한다. 제 4 의 성분(ⅳ)은 상기 소모된 물질이 촉매 표면으로 이동하는 것을 조절하는 투과 제한 필름일 수 있다. 상기 EC반응은 상호 인접하는 상기 3 가지 성분 (ⅰ) 내지 (ⅲ)의 존재를 필요로 하며, 이들 3 가지 성분들을 상호간에 최적으로 결합시키는 경우, 상기 장치의 성능을 향상시킬 수 있는 것으로 당업계에 공지되어 있다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 고형의 중합체 전해질(ⅲ) 또는 필름(ⅳ)내에 깊이 혼입시키는 경우, 상기 3 가지 성분의 계면의 최적화를 비롯하여, 전극 막(E/M)을 형성시키는 종래 기술의 방법에 비해, 다수의 이점을 제공하는 촉매 전극 물질(ⅱ)의 신규의 기하학적 구조를 설명해 준다. 또한, 본 발명은 상기 신규의 촉매 전극 구조물(ⅱ)을 성분(ⅲ) 및 (ⅳ) 내에 혼입시킴으로써, 유용한 EC 센서, 연료 셀 및 배터리를 형성시키는 상이한 방법을 교시한다.

상기 촉매 막 구조물은 미합중국 특허 출원 제 07/720,188 호 (1991. 6. 24 출원)에 일반적으로 기술된 나노 구조의 복합체 필름(NCF)을 포함한다. 본 발명의 촉매 막 구조물을 사용하는 다수의 전기 화학적 셀 구성물은 본 발명의 범위내에 포함된다. 상기 촉매 막 구조물은 본 발명을 설명하기 위하여 분류하였다. 예상되는 다수의 구성물중에는 하기의 비제한적인 예들이 있다:

(1) 상기 막 구조물은 전기 화학적 셀이 2 조각 이상의 나노 구조의 복합체필름과, 고형의 중합체 전해질 필름 또는 전해질 페이스트를 조합하여 사용할 수 있도록 제조할 수 있다. 그러한 구조물은 제 4 도 및 제 5 도에 도시되어 있다. 제 4 도 및 제 5 도는 전기 화학적 셀(전기 화학적 센서로서의 형태를 가짐)을 개략적으로 도시한 것이다. 작업 전극은 제 1 군의 나노 구조의 부재들(33)이 매립되는 제 1 캡슐화제(37)를 포함한다. 반대 전극은 제 2 군의 나노 구조의 부재들(32)이 매립되는 제 2 캡슐화제(38)를 포함한다. 전도성 와이어(31)는 전기 화학적으로 활성인 2 개의 전극 표면에 접착된다. 전해질 페이스트(40) 또는 고형의 중합체 전해질(30)은 상기 전기 화학적으로 활성인 표면 사이에 위치하거나 또는 이것과 밀접하게 접촉한다. 전해질 페이스트 (40)를 사용하는 경우에는, 보유수단(39)을 사용하여 상기 페이스트를 제 위치에 유지시킨다. 본 도면은 0-고리(39)를 도시한 것이다. 분석물((35)로 나타냄)이 상기 작업 전극에 의해 감지된다. 통상적으로, 제 1 및 제 2 캡슐화제는 상이한 투과율을 갖는 바, 반대전극의 캡슐화제는 작업 전극의 캡슐화제 보다 낮은 투과율을 가진다. 통상적으로, 제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들은 상이한 전기 전도성 물질로 코팅되지만, 반드시 필요한 것은 아니다. 또한, 기타 다수의 코팅물 및 봉입물을 사용할 수도 있다.

(2) 전기 화학적 셀은 나노 구조의 부재가 고형의 중합체 전해질내에 매립되는 2 조각 이상의 나노 구조의 복합체 필름을 사용하여 형성시킬 수 있다. 상기 예에서, 상기 필름 조각은 상기 필름 조각들의 전기 화학적 활성 표면을 서로에 대해서 반대쪽으로 함께 라미네이트시킬 수 있다(즉, 전기 화학적으로 활성인 표면들이 외향으로 면함). 반대 및 작업 전극은 상이한 고형 중합체를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 나노 구조의 부재들은 상이한 전기 전도성 물질로 코팅될 수 있다.

(3) 전기 화학적 셀은 고형의 중합체 전해질내에 매립된 나노 구조의 부재가 외향으로 면하고 있는 필름의 활성 표면들과 함께 라미네이트되며, 이온 전도성 물질(예: 고형 중합체 전해질 또는 전해질 페이스트)에 의해 서로 분리되는 2 조각이상의 나노 구조의 복합체 필름을 사용하여 형성시킬 수 있다. 반대 및 작업 전극은 상이한 고형 중합체를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 나노 구조의 부재는 상이한 전기 전도성 물질로 코팅될 수 있다.

(4) 제 2 도 및 제 3 도는 예상되는 또다른 전기 화학적 셀의 구조물을 도시한 것이다. 제 2 도는 전기 화학적 셀(전기 화학적 센서로서의 형태를 가짐)을 개략적으로 도시한 것이다. 작업 전극은 고형의 중합체 전해질(30) 내에 매립된 제

1 군의 나노 구조의 부재(33)를 포함한다. 반대 전극은 상기 제 1 군의 나노 구조의 부재(33)의 반대 표면상의 고형 중합체 전해질(30)내에 매립된 제 2 군의 나노구조의 부재(32)를 포함한다. 전도성 와이어(31)는 전기 화학적으로 활성인 상기 2 개의 전극 표면에 접착된다. 분석물((35)로 나타냄)은 상기 작업 전극을 통하여 감지된다. 반대 전극은 본 도면의 임의의 비투과성 층, 즉 테이프 조각에 의해 분석물 (35)로부터 차폐된다. 상기 제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들은 상이한 전기 전도성 물질로 코팅될 수 있으나, 반드시 필요한 것은 아니다.

제 3 도는 고형 중합체 전해질(30)내에 매립된 제 1 군의 나노 구조의 부재들(33)을 포함하는 작업 전극을 포함하는 3-전극 전기 화학적 셀을 도시한 것이다. 기준 전극은 상기 제 1 군의 나노 구조의 부재(33)의 반대 표면상의 고형 중합체 전해질(30)내에 매립된 제 2 군의 나노 구조의 부재들(32)을 포함한다. 바람직하게는, 이들 두 군의 나노 구조의 부재는 통상의 고형 중합체 전해질 상에서 서로 반대로 마주하고 있다. 반대 전극은 상기 기준 전극과 동일한 표면상의 그러나 제 2 군의 나노 구조의 부재(32)에 또는 이것의 측면 위의 고형 중합체 전해질(30)내에 매립된 제 3 군의 나노 구조의 부재들(36)을 포함한다. 전도성 와이어(31)는 전기 화학적으로 활성인 상기 두 전극의 표면에 접착된다. 분석물((35)로 표시함)은 작업 전극을 통해 감지된다. 반대 전극은 본 도면의 비-투과성층, 즉 테이프 조각에 의해 분석물(35)로부터 차폐된다. 상기 제 1, 제 2 및 제 3 군의 나노 구조의 부재들은 상이한 전기 전도성 물질로 코팅될 수 있으나, 반드시 필요한 것은 아니다. 3-전극의 특정 배열을 설명하였으나, 기타 구성물도 또한 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 전기 전도성 물질은 최적화된 기하학적 구조 형태의 전해질의 표면에서 직접 혼입될 수 있다. 상기 기하학적 구조 형태는 당업계에 공지된 구조에 비해 이점을 제공한다. 상기 최적화된 기하학적 구조 형태는 침상(길이/폭 비가 큼)의, 분리된, 및 배향된, 초현미경적 부재들이 매우 밀집된 배열을 이루고 있다. 불활성 코어 휘스커를 따라 그 주위에 코팅된 전도성 물질, 바람직하게는 촉매성 물질로 구성된 2-성분 부재는 길이가 1 이하 내지 5 ㎛ 이고, 직경이 0.05 이하 내지 0.1 ㎛ 이며, 중합체 표면에 수직인 장축으로 서로에 대해 거의 평행하게 배향되어 있고, 수 밀도가 3 내지 4 billion/㎠ 이다. 상기 2-상부재가 바람직하나, 또한 단일-상 부재를 사용할 수도 있다. 상기 단일-상 부재는 상기 2-상 부재와 유사한 크기를 가지나, 상기 단일-상 부재는 단지 전기 전도성물질만으로 구성된다.

나노 구조의 부재들은 무질서하게 또는 단축으로 배향될 수 있다. 바람직하게는, 이들 부재는 단축 배향되는데, 그 이유는 이러한 배향이 패킹을 더욱 밀접하게 함으로써, 막의 단위 면적당 반응에 이용 가능한 표면적을 증가시키기 때문이다. 부재들의 모양, 배향, 크기 및 수는 EC 반응에 대한 표면적을 최적화시킨다. 또한, 전기 전도성 물질을 불활성 코어 휘스커 주위에 (공형으로) 코팅(제 1a 도 참조)하는 경우에도, 필요한 코팅 물질의 양을 최소로 하면서 표면적을 최대로 할 수 있다. 또한, 상기 물질이 불활성 코어 휘스커의 측면을 덮는 작은 거친입자들로 구성되도록 상기 물질을 코팅하는 경우, 공형 코팅된 휘스커에 대해서 조차도, 반응에 필요한 표면적을 증가시킬 수 있다.

본원에 참고로 인용되는 미합중국 특허 출원 제 07/681,332 호(1991. 4. 5 출원)에는 본 발명을 설명하는데 사용되는 나노 구조의 복합체 필름을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 본원에 참고로 인용되는 미합중국 특허 제 4,812,352 호에는 상기 나노 구조의 복합체 필름을 포함하는 특히 유용한 나노 구조의 부재들이 개시되어 있다.

제 1 도에 의하면, 나노 구조의 복합체 필름(14)은 장축이 구리-코팅된 폴리이미드와 같은 임시 기재(1)에 수직이 되도록 성장하는 유기 안료를 포함하는 높은 종횡비를 갖는 휘스커(2)를 포함하고 있다. 휘스커(2)는 분리되어 있고, 기재(1)에 수직으로 배향되며, 주로 비-접촉 상태를 유지하고, 약 0.05 ㎛ 이하의 단면 크기, 1 내지 2 ㎛ 의 길이 및 약 40 내지 50/㎛² 의 면적 수 밀도를 가진다. 이어서, 휘스커(2)는, 예를 들어 진공 증발 또는 스퍼터(sputter) 침착에 의해, 전기 전도성 물질로 이루어진 얇은 쉘(3)로 코팅된다. 이어서, 나노 구조의 부재들(15)이 캡슐화제(16)내에 매립된다. 통상적으로, 전기 화학적 셀을 형성시키기 위해서, 하나이상의 " 군" 의 나노 구조의 부재들이 캡슐화제(16)내

에 매립된다. 기술한 바와 같이, 하나의 군의 부재들은 하나의 주표면상에, 그리고 다른 군의 부재들은 반대면, 즉 고형 중합체의 다른 주 표면상에 매립된다. 이어서, 나노 구조의 복합체 필름 (10)(이하, " 필름" )은 임시 기재(1)로부터 박리되는데, 이때 상기 필름(10)의 한 표면상에 매립된 나노 구조의 부재들(15)이 함께 깨끗하게 운반되며, 이로써 나노 구조의 복합체 필름(10)의 전기 화학적으로 활성인 표면(20)이 노출된다. 캡슐화제 (16)는 (a) 고형의 전해질 필름, (b) 필름 형성 물질, 또는 (c) 중합체와 전해질의 혼합물 또는 고체 용액일 수 있다.

본 발명의 임시 기재(1)로서 유용한 물질로는 상기 임시 기재에 적용된 물질을 차후에 임의로 침전 및 어닐링(annealing)하는 단계 동안에 이들 물질에 가해지는 온도 및 압력하에서도 본래의 완전성을 유지하는 것들을 들 수 있다. 상기 임시기재는 가요성 또는 강성이고, 평면 또는 비-평면이며, 볼록 및 오목하고, 비구면일 수 있고, 이들의 임의의 조합체일 수 있다.

바람직한 임시 기재 물질로는 중합체, 금속, 세라믹, 유리 및 반도체와 같은 유리 또는 무기 물질이 있다. 바람직한 유기 기재는 금속-코팅된 폴리이미드 필름 (Dupont Corp. 에서 상표명 " KAPTON" 으로 시판됨)이다. 본원에 참고로 인용되는 미합중국 특허 제 4,812,352 호에는 본 발명에 적절한 기재 물질의 또다른 예들이 개시되어 있다.

휘스커(2)를 제조하는데 유용한 출발 물질로는 유기 및 무기 화합물을 들 수 있다. 휘스커(2)는 기본적으로 상기 결과의 얇은 금속 코팅 및 캡슐화제에 대해 비-반응성 또는 비-활성인 매트릭스이다. 다수의 기법 또는 방법들은 입자의 휘스커-유형 구조물을 제조하는데 유용하다. 본원에 참고로 인용되는 문헌〔J, Vac. Sci, Tech, A 1983, 1(3), 1398-1402〕; 미합중국 특허 제 4,969,545 호 ; 제 4,252,864 호 ; 제 4,396,643 호 : 제 4,148,294 호 ; 제 4,155,781 호 ; 및 제 4,209,008 호에는 무기성, 금속성 또는 반도체-계 미세 구조층 또는 휘스커-유형 구조물을 제조하는 방법들이 개시되어 있다.

유용한 유기 화합물로는 π-전자가 광범위하게 비편재되어 있는 쇄 또는 고리를 함유하는 평면 분자가 있다. 이들 유기 물질은 통상적으로 헤링본 (herringbone)배치로 결정화된다. 바람직한 유기 물질은 다핵 방향족 탄화수소와 헤테로 고리형 방향족 화합물로 크게 분류될 수 있다. 다핵 방향족 탄화수소는 문헌〔Organic Chemistry, 제 3 판, Allyn and Bacon, Inc. (Boston, 1974), 제 30 장〕(Morrison 및 Boyd)에 개시되어 있으며, 헤테로 고리형 방향족 화합물은 상기 동일 문헌의 〔제 31 장〕에 개시되어 있다.

바람직한 다핵 방향족 탄화수소로는, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 페릴렌, 안트라센, 코로넨, 및 피렌이 있다. 바람직한 다핵 방향족 탄화수소 N,N'-디 (3,5-크실릴)페릴렌-3,4;9,10-비스(디카르복스이미드) (American Hoechst Corp. 에서 상표명 " C.I. Pigment Red 149" 로 시판됨)(이하, 페릴렌 레드) 이다.

바람직한 헤테로 고리형 방향족 화합물로는, 예를 들어 프탈로시아닌, 포르피린, 카르바졸, 푸린 및 프테린이 있다. 더욱 더 바람직한 헤테로 고리형 방향족 화합물로는, 예를 들어 포르피린 및 프탈로시아닌, 및 이들의 금속 착물(예: 구리 프탈로시아닌, Eastman Kodak 에서 시판)이 있다.

휘스커를 제조하는데 사용되는 유기 물질은, 비제한적으로 진공 증발, 스퍼터코팅, 화학적 증착, 분무 코팅, 랑뮈르-블로제트(Langmuir-Blodgett), 또는 날코팅을 비롯하여, 기재 상에 유기 물질층을 도포하기 위한 당 업계에 주지된 기법을 사용하여 임시 기재 상에 코팅시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기 층은 물리적진공 증착(즉, 적용된 진공 하에서의 유기 물질의 승화)으로 도포된다. 침전 동안의 상기 임시 기재의 바람직한 온도는 선택되는 유기 물질에 따라 달라진다. 페릴렌레드의 경우, 기재의 온도는 실온 근처(즉, 약 25℃)인 것이 바람직하다.

유기 휘스커를 형성시키는 특히 유용한 방법에 있어서, 침착된 유기 층의 두께는 어닐링 단계 동안에 형성되는 미세 구조물의 주요 크기를 결정할 것이다. 휘스커는 본원에 참고로 인용되는 미합중국 특허 제 5,039,561 호에 개시된 특징 및 방법에 의해 임시 기재 상에서 성장한다. 휘스커를 형성시키는 대안적인 방법은 휘스커 형성 물질을 임시 기재 상에 침착시키는 것을 포함하는데, 이때 상기 휘스커 형성 물질 및 임시 기재는 상승 온도 하에 놓이게 된다. 이어서, 높은 종횡비를 갖는 무질서하게 배향된 휘스커가 수득될 때까지 상기 물질을 침착시킨다. 페릴렌 레드 휘스커를 수득하기 위한 바람직한 방법은 상기 휘스커 형성 물질을 실온에서 또는 그 근처에서 침착시킨 후, 기재의 온도를 상승시켜 상기 휘스커 형성 물질을 어닐링하는것을 포함한다(하기 실시예 1 에 기술함).

상기 두 경우에 있어서, 페릴렌 레드는 바람직한 유기 물질이다. 유기 물질이 페릴렌 레드인 경우, 어닐링하기 전의 상기 층의 두께는(바람직한 방법을 사용하는 경우) 약 0.05 내지 약 0.25 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15 ㎛ 범위이다. 유기 물질을 어닐링하는 경우에는, 통상적으로 단축 - 배향된 휘스커가 생성된다. 바람직하게는, 상기 휘스커는 무정형이기 보다는 단결정 또는 다결정이다. 휘스커의 층의 화학적 및 물리적 특성은 나노 구조의 부재들의 결정성 및 균일한 배향으로 인해 이방성이다.

통상적으로, 휘스커는 임시 기재의 표면에 대해 균일하게 배향된다. 휘스커는 바람직하게는 임시 기재의 표면에 수직으로 거의 단축-배향된다. 휘스커의 주축들은 통상적으로 서로 평행하다. 휘스커는 통상적으로 그 크기와 모양이 균일하며, 이들의 주축을 따라 균일한 단면 크기를 가진다. 각각의 휘스커의 바람직한 길이는 0.1 내지 2.5 ㎛, 더욱 바람직하게는 0 5 내지 1.5 ㎛ 범위이다. 각각의 휘스커의 직경 또는 단면 폭은 바람직하게는 0.1 ㎛ 이하이다.

바람직하게는, 휘스커는 높은 종횡비를 가진다(즉, 상기 휘스커의 길이 대 직경 또는 단면 폭의 비는 약 3:1 내지 약 100:1 범위임). 각각의 휘스커의 주 크기는 초기 침전된 유기 물질의 두께 또는 양에 정비례한다. 공형 코팅된 나노 구조의 부재들의 면적 수 밀도는 바람직하게는 40 내지 50/㎛² 범위이다.

폭이 1 ㎛ 이하이고, 길이가 수 ㎛ 인 나노 구조의 부재는 얇은 전기 전도성 물질 코팅물로 공형 코팅된 휘스커를 포함하는 복합체이다. 전기 전도성 코팅 물질을 제공하는 것외에도, 상기 코팅 물질은 통상적으로 상기 나노 구조의 부재들을 강화시킨다. 상기 전기 전도성 물질은 휘스커상에 완전히 공형 코팅될 수 있으며, 통상적으로 상기 휘스커 둘레에 부드럽고 얇은 쉘을 형성시킨다(제 1 도 참조). 대안적으로, 상기 물질은 휘스커의 측면을 덮고 있는 작고 거친 입자들로 구성되도록 불연속적으로 공형 코팅될 수 있으며(제 1A 도 참조), 이때, 또한 완전히 공형 코팅된 휘스커에 대해서도, 반응에 이용되는 표면적을 증가시킨다.

통상적으로, 전도성 코팅 물질은 감지되는 전기 화학적 반응을 최적화하도록 선택된다. 바람직하게는, 상기 전도성 코팅 물질은 촉매 활성이며, 전도성 금속, 반-금속 및 반도체로 구성되는 군에서 선택된다. 그러한 물질로는 Cr, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Au, Ag, Cu, Be, Mg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te 및 이들의 합금(예: CrCo, NiCr, PtIr)이 있다. 상기 휘스커를 에워싸고 있는 코팅 물질의 벽 두께는 약 0.5 내지 약 50 nm 범위이다. 상기 코팅 물질의 두께는 상기 결과의 나노 구조의 부재가 이들간에 실질적인 접촉이 있을 수 있다 하더라도, 거의 분리된 상태를 유지하도록 할 수 있는 정도이다.

코팅 물질은, 예를 들어 상기의 미합중국 특허 출원 제 07/271,930 호에 개시된 것들을 비롯한, 종래의 기법을 사용하여 휘스커 상에 침착시킬 수 있다. 바람직하게는, 코팅 물질은 기계적 또는 기계적-유형의 힘에 의한 휘스커의 장애 또는 파괴를 피하는 방법으로 침착시킨다. 더욱 바람직하게는 상기 코팅 물질은 진공승화, 스퍼터링, 증기 운반 및 화학적 증착과 같은 진공 침착법으로 침착시킨다.

본질적으로, 나노 구조의 부재는 SPE 와 접촉하는 당 업계에 공지된, 평면적으로 또는 2 차원적으로 분포된 그리드 표면의 면적과 비교하여, 촉매 반응에 사용하기에 유용한 3 차원적으로 분포된 증가된 표면적을 제공한다.

캡슐화제는 액체 또는 액체-유형의 상태로 나노 구조의 부재의 노출된 표면에 적용될 수 있으며, 이후 고화 또는 중합될 수 있다. 캡슐화제는 나노 구조의 부재의 노출된 표면에 적용될 수 있는 증기 또는 증기-유형의 상태로 존재할 수도 있다. 대안적으로, 캡슐화제는 나노 구조층의 노출된 표면에 적용될 수 있으며, (나노 구조층 복합체에 역으로 영향을 주지 않으면서) 액체 또는 액체-유형의 상태로 변형(가열에 의함)될 수 있고, 이후 재고화될 수 있는 고체 또는 고체-유형 물질, 바람직하게는 분말 또는 분말-유형일 수 있다.

유기 캡슐화제로는 열가소성 중합체 또는 공중합체가 있으며, 이들의 예로는 올레핀과 기타 비닐 단량체로부터 유도되는 중합체; 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리우레탄 및 폴리우레아와 같은 축합 중합체; 및 셀룰로오즈, 셀룰로오즈 니트레이트, 젤라틴, 프로테인 및 천연 및 합성 고무와 같은 천연 중합체 및 이들의 유도체가 있다. 적합한 무기 캡슐화제로는, 예를 들어 진공법으로 적용되는 겔, 졸, 반도체 또는 금속 산화물이 있다. 바람직하게, 캡슐화제의 두께는 약 1 ㎛ 내지 약 1 cm, 더욱 바람직하게는 약 25 ㎛ 내지 약 2 mm 범위이다.

캡슐화제는 특정 캡슐화제에 적합한 수단으로 나노 구조의 부재에 적용할 수도 있다. 예를 들어, 액체 또는 액체-유형 상태의 캡슐화제는 딥 코팅, 증기 응축, 분무 코팅, 로울 코팅, 나이프 코팅, 또는 날 코팅 또는 당 업계에 공지된 기타 임의의 코텅 방법으로, 나노 구조의 부재의 노출된 표면에 도포할 수 있다. 캡슐화제는, 예를 들어 진공 증착, 화학적 증착, 또는 플라즈마 증착을 비롯한, 종래의 증착 기법을 사용하여, 증기 또는 증기-유형 상태로 적용할 수도 있다.

고체 또는 고체-유형인 캡슐화제는 이들을 충분량의 에너지를 가하여 액화시켜, 예를 들어 전도 또는 방사선 가열하여 상기 고체 또는 고체- 유형 물질을 액체 또는 액체-유형 물질로 변형시킨 후, 이어서 상기 액체 또는 액체-유형 물질을 고화시킴으로써, 나노 구조의 부재의 노출된 표면에 적용할 수 있다. 대안적으로는, 상기 나노 구조의 부재들을 고체 또는 고체-유형의 캡슐화제내에 매립시킬 수도 있는데, 이것은 상기 부재들을 상기 고형 캡슐화제내에 매립시키되, 상기 부재들에게 손상을 입히지 않을 정도의 충분한 힘, 열 및 압력을 사용하는 고온-로울 압연법으로 수행할 수 있다.

상기 적용된 캡슐화제는, 이것이 액체 또는 액체-유형의 상태로 존재하는 경우, 사용되는 특정 물질에 적합한 수단으로 고화시킬 수 있다. 상기 고화 방법으로는, 예를 들어 방사선, 자유 라디칼, 음이온성, 양이온성, 또는 단계 성장 방법, 및 용매증발, 또는 이들의 조합 방법을 비롯한, 당 업계에 공지된 중합 또는 경화 기법이 있다. 기타 고화 기법으로는, 예를 들어 냉동 및 겔화가 있다.

중합체를 경화시킨 후, 캡슐화제내에 깊이 캡슐화된 나노 구조의 부재를 포함하는, 상기 결과의 본 발명의 나노 구조의 복합체 필름은, 예를 들어 상기 필름을 임시 기재로부터 잡아 당기거나, 상기 필름으로부터 임시 기재를 잡아 당기거나, 또는 양자 모두를 행하는 것과 같은 기계적 수단으로, 상기 기재 : 나노 구조의 부재 층계면에서 임시 기재로부터 탈라미네이트시킬 수 있다. 몇가지 경우에 있어서, 상기 필름은 캡슐화제를 고화시키는 동안에 자체적으로 탈라미네이트될 수도 있다. 임시기재를 제거하는 경우에는 나노 구조의 복합체 필름의 활성 표면이 노출된다.

대안적으로, 캡슐화제는 고형의 중합체 전해질일 수 있다. 상기 고형 중합체전해질의 한가지 예로는 두께가 0.028 cm 인 시이트 형태로 또는 묽은 용액으로서 시판되는 Nafion(상표명) 117, 즉 퍼플루오르화된 설포네이트 이온 교환 중합체가 있다. 상기 중합체는 나노 구조의 부재상에 코팅될 수 있으며, 이후 당 업계에 공지된 기법으로 고화시킬 수 있다. 대안적으로, 전해질은 경화 가능한 캡슐화제와 혼합 및 경화될 수 있으며, 또한 상기 전해질은 경화된 캡슐화제내로 숙

성 또는 투과될 수도 있다. Nafion(상표명) 필름과는 대조적으로, 이들 대안적인 형태에 있어서, 캡슐화제내의 이온성 부재는 상기 캡슐화제내의 화학적 구조물의 필수부분과는 대조적으로, 캡슐화제내에 단순히 용해된다.

대안적으로는, 나노 구조의 부재를 고형 캡슐화제내에 매립시키는 무용매방법을 사용할 수도 있다. 임의의 나노 구조의 표면 상(phase), 즉 다수의 물질의 조성, 모양, 배향, 및 패킹 밀도를 갖는 나노 구조의 부재들을 포함하는 표면 상에 대한 개념에 적응 가능하다 해도, 상기 방법의 사항들은 전극 막에 관한 것이다.

나노 구조의 부재들은 조절된 열 및 압력을 사용하는 압연 방법에 의해 고형 캡슐화제의 표면 내로 고온 압착된다. 예를 들어, 나노 구조의 부재들은 한 쌍의 가열 로울러의 닢 부분에서 고형 캡슐화제와 접촉하게 된다. 이어서, (상기 나노 구조의 부재로부터) 임시 기재를 제거함으로써, 상기 부재들의 배향 및 면적 수밀도를 완전하게 보존시키는 상기 고형 캡슐화제를 관통하는 나노 구조의 부재가 잔류하게 된다.

나노 구조의 부재 전체를 전해질-함유 캡슐화제내에 위치시키는 경우, 촉매전해질 계면은 최대가 되며, 상기 부재들을 손상으로부터 보호할 수 있다. 또한, 상기 전해질-함유 캡슐화제 표면과 동일 공간을 차지하는 부재를 갖는 경우, 촉매/전해질 3-성분 계면에 대한 분석물(소모된 기체 또는 액체)의 접근성이 최적이 된다. 나노 구조의 부재들의 분리됨은 표면 전극 층이 분석물을 계속 투과하도록 하며, 상기 부재들의 밀접한 패킹은 나노 구조의 복합체 필름(NCF)이 계류중인 미합중국 특허 출원 일련 번호 제 07/681,332 호(1991.4. 5)(FN 45674 USA4A)에 개시된 바와 같이 전기 전도성을 계속 유지하도록 한다.

본 발명의 대안적인 양태는 액상, 페이스트(비-고형) 또는 고형 전해질과 함께 사용하기 위해 비전해질-함유 캡슐화제내에 캡슐화된 나노 구조의 부재들로 형성된 NCF 를 사용한다. 상기 구조물에 있어서, 나노 구조의 부재들은 비-고형 전해질과 접촉하는 전기 화학적으로 활성인 표면 및 중합체에 대한 표면 전도도를 제공하며, 또한 캡슐화제는 확산 제어 막의 기능을 할 수 있다(제 4 도 및 제 5 도 참조).

본 발명은 최적의 전극 막 구조물을 사용함으로써 형성되는 기상, 증기상 및 액상 센서, 연료 셀, 및 배터리와 같은 전기 화학적 장치에 유용하다.

다음에, 하기의 실시예에 의거하여 본 발명의 목적 및 이점들을 일층 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예에 인용된 특정 물질, 이들의 양, 기타 조건 및 상세한 사항들은 본 발명을 불합리하게 한정하는 것으로 해석해서는 안된다. 모든 물질은, 기타 특별한 언급이 없는 한, 시판되는 것이며, 또한 당 업자들에게 공지된 것이다.

실시예

휘스커의 제조

하기의 실시예에서는, 본원에 참고로 인용되는 미합중국 특허 제 4,812,352 호 및 제 5,039,561 호에 개시된 방법을 사용하여, 본 발명에 의한 나노 구조의 부재들을 제조하였다.

간략히, N,N'-디(3,5-크실릴)페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드) (이하, PR 149)를 실온 근처에서 0.1 내지 0.15 ㎛ 의 두께로 가요성 폴리이미드 웨브상에 진공 증착시켰다. 이어서, 상기 기재와 PR 149 코팅을, 초기 균일한 안료 필름을 고 나노 구조 필름으로 전환시키기에 충분한 진공하에서 어닐링하였다. 어닐링한 후, 휘스커는 분리 및 균일하게 배향된 단결정이었으며, 높이가 1 내지 2 ㎛ 였고, 높은 종횡비(길이:폭)를 가졌으며, 매우 커다란 면적 수 밀도(40 내지 50/㎛²)를 가졌고, 0.05 ㎛ 의 휘스커:휘스커 공간을 가졌다. 상기 결과의 기하학적 표면적은 10 내지 15 율로 증가하였다. 이어서, 상기 휘스커에 전도성 물질을 코팅하였다. 이어서, 상기 코팅된 휘스커(나노 구조의 부재)를 중합체 표면내에 매립시켜 나노 구조의 복합체 필름을 형성시켰다.

하기 실시예에서는, 2 가지 작업 방식을 사용하여, 2 개의 대안적인 양태로 2-전극 및 3-전극 구조물내의 나노 구조의 복합체 필름을 기술하였다(제 2 도 내지 제 5 도 참조). 나노 구조의 복합체 필름의 전극은 코팅된 전도성 휘스커가 이후에 전해질과 접촉하는 투과성 중합체 막내에 매립되거나(실시예 6 내지 24), 또는 상기 부재가 고형 중합체 전해질의 표면내에 직접 놓일 수 있는(실시예 1 내지 5 및 25)전극 막 형태를 취할 수 있다. 상기 센서는 전위차계(개방 회로 EMF 측정) 또는 전류계 방식으로 작동할 수 있다. 전류계 방식은 2- 또는 3-전극(조절된 퍼텐시오스타트) 구조물일 수 있다.

실시예 1

본 제 1 실시예는 고형 중합체 전해질의 표면 영역 근처내에 매립된 고 표면적 전극으로서의 나노 구조의 복합체 필름을 기술한 것이다.

먼저, 구리-코팅된 폴리이미드 임시 기재상에서 길이가 1 내지 2 ㎛ 인 분리 및 배향된 휘스커를 생성시키는 전술한 방법에 따라 나노 구조의 부재들을 형성시켰다. 이어서, 두께가 175 nm 인 동 질량의 Pd 를 진공 증발로 상기 휘스커에 코팅하여 나노 구조의 부재들을 제조하였다. 경화 가능한 고형 중합체 전해질 제제는 테트라히드로푸란(THF) 1 ㎖ 중의 리튬 퍼클로레이트($LiClO_4$) 0.45 g THF 10 ㎖ 중의 디부틸 주석 디라우레이트 25 ㎕ 로 이루어진 촉매 용액 0.75 ㎖, 분자량이 600 인 폴리(에틸렌 글리콜) 1.5 ㎖ 및 Desmodur(상표명) N100(Farbenfabriken Bayer AG) 다작용성 이소시아네이트 1.5 ㎖ 를 함유하였다.

센서는 다음과 같이 제조하였다 : 상기 경화 가능한 고형 중합체 전해질 용액 약 0.1 ㎖를 나노 구조의 부재를 지지하고 있는 임시 기재로부터 절단된 10 mm 직경의 2 개의 디스크 사이에 위치시켰다. 상기 샘플을 약 40℃ 에서 약 1 시간 동안 경화시켰다. 이어서, 나노 구조의 부재들의 임시 기재를 상기 경화된 고형 중합체 전해질로부터 박리시켜, 상기 고형 전해질 디스크의 각 면의 표면(촉매 활성인 표면)내에 매립된 신규의 Pd-코팅된 나노 구조의 전극이 남게 하였다(제 2 도 참조). 미량의 전도성 은색 페인트(GG Electronics, Rockford, IL)를 갖는 전극 막에 접착된 0.3 mm 직경의 구리 와이어를 사용하여 나노 구조의 전극 막의 두 면을 전기 접촉시켰다. 이어서, 10 mm 직경의 비닐 플라스틱 전기 테이프 조각(3M 에서 시판)으로 전체 표면을 덮음으로써, 상기 막의 한면(반대 전극)을 분리시켰다.

이어서, 센서를 약 10% 의 상대 습도하에 황화 수소($H_2S$) 10 ppm 에 노출시켰다. 10% 의 상대 습도를 갖는 공기를, $H_2S$ 500 ppm 을 함유하는 압축 공기 탱크 (Oxygen Services Company, St, Paul. MN)로부터 분당 0.2 내지 10 ℓ 로 첨가하여 $H_2S$ 증기 10 ppm 을 발생시켰다. 센서를 기체에 노출시켰을 때, 전류계 전류 신호를 발생시켰다. 상기 결과의 전류 신호를 Keithley 197A 전위계로 모니터하였다. 약 100 의 신호와 노이즈간의 비와 함께 0.1 ㎂ 의 일정한 전류에 도달하기 위한 1 분 이하의 빠른 응답 시간이 관측되었다.

이것은 단위 농도, 즉 0.013 ㎂ $ppm^{-1}$ $cm^{-2}$ 의 단위 면적에 대한 감도에 해당한다. 황화 수소 증기 제거시, 센서는 초기 베이스 라인으로 빠르게(1 분 미만) 가역적으로 회복됨을 나타냈다(10% 상대 습도의 공기로 측정함).

실시예 2 내지 5

실시예 2 내지 4 는 고형 중합체 전해질내로 직접 압착된 나노 구조의 부재로부터 제조된 작업, 반대 및 기준 전극 막을 포함하는 3-전극 센서를 설명하는 것이다. 실시예 5 는 고형 중합체 전해질내로 직접 압착된 나노 구조의 부재로부터 제조된 작업 및 반대 전극 막을 포함하는 2-전극 센서를 설명하는 것이다. 금속 메쉬-분말/Nafion(상표명) 또는 금속 그리드/Nafion (상표명) 필름 전극으로 제조한 당 업계에 공지된 센서와 비교하여, 본 실시예들의 나노 구조의 전극 막/Nafion(상표명) 필름 센서는 작업 전극의 단위 평면 면적당 기체 1 ppm 당 1 ㎂ 의 $NO_2$ 및 $H_2S$ 에 대한 응답의 50 내지 100 배를 나타냈다.

나노 구조의 복합체 필름(NCF)-계 전기 화학적 센서 전극은 50 내지 100 의 측정된 이득률을 나타낸다. 이들은 Nafion(상표명) 필름 표면내에 압착된, 또는 SPE 표면내에 매립된, 배향 및 금속 코팅된 유기 휘스커들로 구성된다. 상기 입자들은 길이가 2 μm 이하, 직경이 0.05 μm 이하이며, 패킹 밀도가 3 내지 $4\times10^{9}/㎠$ 이하로서, 금속 코팅 두께중의 비교적 소량은 상기 복합체 표면을 전도성이게 한다. " 나노 영역의" " 덩어리" 의 공형 코팅을 형성시키기 위해 그 위에 Pt-스퍼터링된 이들 휘스커에 대한 BET $N_2$ 표면적 증가율을 측정한 결과, 그 값은 3000 이하였다. 상기 증가율의 일부는 단순히 기하학적 표면적이 증가함에 따라 표면적이 10 내지 15 배 증가한 것에 기인하는 것으로 생각되며, 휘스커상의 Pt 의 나노 영역 구조에 기인한 상기 표면적의 증가율은 약 200 이다. 반대로, 1.4 이하의 표면 거칠기 울(γ)은 Opekar(1992) 의 벌크-유형의 " 밝은" 금에 대해 주어진 특징이다.

실시예 2

구리-코팅된 폴리이미드 임시 기재상에 분리 및 배향된 휘스커를 갖는 나노 구조의 복합체 필름을 전술한 바와 같이 성장시켰다. 높이가 1 ㎛ 이하인 휘스커에 두께가 200 nm 인 동일 질량의 Au 를 진공 증발로 코팅하여 작업 전극 막을 형성시킴으로써 촉매 코팅된 휘스커를 제조하였다. 길이가 1 내지 2 ㎛ 인 휘스커상에서 진공 증발된 Pt 200 nm 의 나노 구조의 부재로부터 반대 및 기준 전극 막을 형성시켰다. 상기의 경우에, Nafion(상표명) 117 필름(Dupont 에서 시판됨)은 고형 중합체 전해질(SPE)이었다.

나노 구조의 부재(Au-코팅 및 Pt-코팅됨)를 지지하는 임시 기재로부터 절단된 2 개의 10 mm 디스크로부터 3-전극 센서를 형성시켰다. 149℃ 의 온도에서 및 8,900 N (1톤) 의 힘으로 약 3 분간, 실험실 압착(Fred S, Carver Inc., Wabash, IN)에 의해, 두께가 0.028 cm 인 Nafion(상표명) 117 필름 조각 1.5 cm×3.5 cm 내에 상기 부재들을 압착시켰다. 센서의 구조(제 3 도 참조)는 작업전극 (Au-코팅된 부재), 반대 전극 및 기준 전극(Pt-코팅된 부재)이 Nafion(상표명) 117 필름의 반대면상에 존재하고, 기준 전극은 작업 전극 바로 뒤에, 그리고 반대 전극은 기준 전극 옆에 위치하도록 하였다. 직경이 0.3 mm 인 Cu 와이어를 사용하여 이들 전극을 전기 접촉시켰다. 비닐 플라스틱 전기 테이프로 상기 모든 구조물을 캡슐화시켰다. 직경이 6 mm 인 개구부를 작업 전극 앞쪽에 놓음으로써, 기체 분석물에 노출되도록 하였다.

PAS 모델 273A 포텐시오스타트(EG & G Princeton Applied Research, Princeton, N.J.)를 사용하여, 작업 전극과 기준 전극간에 일정한 전위차를 유지시키면서, 기체 분석물에 노출시 생성되는 전류를 측정하였다. 본 실시예에서는, 작업 전극과 기준 전극간에 -0.3 V 의 전위차를 유지시키면서, 78% 의 상대습도하에서 센서를 $NO_2$ 200 ppm 에 노출시켰다. 78% 의 상대 습도 및 23℃ 의 온도에서, 순수한 $NO_2$ 기체(Matheson, East Rutherford, N.J.)를 분당 2 내지 10 ℓ 로 첨가하여 $NO_2$ 증기를 발생시켰다. 제 6 도에 센서 응답을 도시하였다. 센서는 약 1 분내에 0.75 mA 의 일정 상태의 전류에 도달하는 크고 빠른 응답을 나타냈다. $NO_2$ 를 제거하였을 때, 센서는 베이스 라인 값으로 회복되었으며, 이때의 시간은 1 분 미만이었다. 상기 신호의 크기는 13.4 $\mu A\ ppm^{-1}\ cm^{-2}$ 의 감도에 해당한다. 이것은 동일한 상대 습도 및 전위차하에서, 작업 전극으로서의 Nafion(상표명) 117 필름내에 압착된 Au 정사각형 그리드에 대한 0.26 $\mu A\ ppm^{-1}\ cm^{-2}$ 의 문헌 값(Opekar, 1992)과 비교될 수 있다. 본 실시예로부터, 본 발명의 나노 구조의 전극 막을 사용하는 경우, 감도는 51.5의 율로, 또는 5,000% 이상 증가하였다.

실시예 3

본 실시예에서는, 기준 전극에 대한 작업 전극의 전위차를 +0.3 V 로 하였고, 샘플을 $NO_2$ 200 ppm 에 노출시켰으며, 기타 모든 조건들은 실시예 2 와 동일하게 하였다. 상기의 경우에, 또한 0.14 mA 의 일정 상태의 신호를 갖는 빠르고 가역적인 응답이 관측되었다. 이것은 2.5 $\mu A\ ppm^{-1}\ cm^{-2}$ 의 감도에 해당한다. 이것은 동일 조건하에서 표준 Au 메쉬/Au 분말 작업 전극을 이용한 0.024 $\mu A\ ppm^{-1}\ cm^{-2}$ (MaClay 등, 1988)의 문헌 값과 직접 비교할 수 있다. 104 의 율 또는 10,000% 이상의 감도의 증가는 당 업계에 공지된 압착된 전극 시스템에 대해서 수득된다.

실시예 4

본 실시예에서는, 작업 전극과 기준 전극간의 전위차를 +0,3 V 로 유지시키면서, 실시예 2 및 3 의 센서를 $H_2S$ 기체 증기 10 ppm 에 노출시켰다. $H_2S$ 500 ppm 압축된 공기 실린더(Oxygen Services) 0.2 ℓ/분과 공기 10 ℓ/분을 78% 의 상대 습도 및 23℃ 의 온도에서 혼합함으로써 $H_2S$ 기체 증기 10 ppm 을 발생시켰다. 79 μA 의 일정 상태의 전류를 갖는 빠르고 가역적인 응답이 수득되었다. 이것은 28 μA $ppm^{-1}$ $cm^{-2}$ 의 감도에 해당하며, 동일 조건하에서 표준 Au 메쉬/Au 분말 전극에 대한 0.32 μA $ppm^{-1}$ $cm^{-2}$ 의 문헌 값(Maclay, 1988)에 대해 87.5 의 율에 해당하는 것이다.

실시예 5

실시예 5 는 특히 불활성 기체중에서, 동일한 주변 조건에 노출된 2 개의 전극을 갖는 2 개의 전위차계 전극 습도 센서로서 사용될 수 있는 나노 구조의 부재/Nafion(상표명) 117 필름 구조물을 설명하는 것이다.

실시예 2 에서 사용한 바와 같은 2.5 $cm^2$ 의 Nafion(상표명) 117 막 시이트조각을, Au-코팅된 휘스커를 상기 시이트의 한 면에, 그리고 NiCr-코팅된 휘스커는 반대면에 고온 플레튼 압착시켜, 2 개의 전극 센서내에 형성시켰다. 2 개의 나노구조의 휘스커 샘플(높이 1 내지 1.5 ㎛)을 전술한 바와 같이, Cu-코팅된 폴리이미드 임시 기재상에서 제조한 후, 한 번은 스퍼터-침전된 Au 로, 그리고 한번은 스퍼터-침전된 NiCr 로 오우버 코팅시켰다. Au 및 NiCr 코팅의 평면 두께는 각각 200 nm 및 220 nm 였다. Au-코팅된 나노 구조의 부재들을 Nafion(상표명) 117 필름 조각의 한 면에 상기 부재와 함께 위치시켰다. 이 둘을 두께가 0.0048 cm인 보다 큰 폴리이미드 시이트(상기 플레튼을 보호하는데 사용되는 처리 보조재)사이에 끼게하였다. 상기 플레튼을 138℃ 에서 유지시키고, 총 가해진 힘을 17,800 N (2 톤) 으로 하여, 상기 샌드위치 구조물을 Carver 실험실 벤치 프레스의 플레튼사이에서 15 초간 압착시켰다.

이어서, Nafion(상표명) 117 필름으로부터 임시 기재를 박리시켜, Au-코팅된 휘스커가 후자에 매립된 상태가 되게 하였다. 상기 과정을 20 초간 압착하면서 반복하여, NiCr-코팅된 휘스커를 Nafion(상표명) 117 필름 조각의 다른 면내에 매립시켰다. 테스트를 위해, 상기 조각으로부터 3 cm×1 cm 가닥을 절단하였다. 각각의 면을 접촉시키는 하나의 조오로 클립 리이드와 상기 가닥의 각 면을 전기 접촉시켰다. 개방된 공기중에서, 샘플과 상기 2 개의 리이드 사이에는 기전력(EMF)전위가 존재하였으며, Au-코팅된 면은 NiCr-코팅된 면에 양성이었다. 이어서, 샘플을 분당 5 ℓ로 유동하는 습화된 $N_2$ 를 갖는 봉인된 용기내에 위치시켰다. 2.5 Mohm 의 입력 임피던스를 갖는 차트 기록기로 EHF 를, General Eastern 습도계로 측정한 상기 봉인된 용기내에서의 상대 습도(% RH)의 함수로서 모니터하였다. EMF 는 제 7 도에 도시한 바와 같이, 10 내지 95% 의 상대습도하에서, 0 내지 0.37 V 로 거의 선형으로 변하는 것으로 관측되었다.

실시예 6 내지 24

실시예 6 내지 24 는 나노 구조의 복합체 전극이 작업 전극용 투과성 중합체필름 및 반대 전극용 저 투과성 중합체 필름의 표면내에 매립되는 대안적인 구조물 (제 4 도 참조)을 설명하는 것이다. 전해질 페이스트를 작업 전극과 반대 전극 사이에서 샌드위치시켜 센서를 제조하였다. 상기 전해질 페이스트를 각각의 나노 구조의 복합체 필름의 활성 표면과 이웃하게 하였다.

실시예 6 (전해질 A)

전술한 바와 같은 Cu-코팅된 폴리이미드 임시 기재상에서 성장하는 PR 149 휘스커상의 175 nm 두께의 Pd 코팅으로 이루어진 나노 구조의 부재상에서, 캡슐화 중합체 5 중량% 용액을 주조함으로써 상기 구조물에 대한 막 전극을 형성시켰다. 작업 전극에 대한 캡슐화 중합체는 폴리(트리메틸 실릴 프로핀)(PT MSP)(Huls Petrarch)이었다. 반대 전극에 대한 캡슐화 중합체는 폴리(에틸메타크릴레이트)로서, 이것은 상기 PT MSP 보다 투과성이 낮았다. 캡슐화 중합체 용액의 부피는 약 0.1 mm 두께의 건식 필름을 산출하였다. 용매를 증발시킨 후, 나노 구조의 복합체 필름의 표면에서 Pd-코팅된 나노 구조의 부재를 노출시키는 임시기재로부터 나노 구조의 복합체 필름을 박리시켰다. 진한 황산 0.5 ㎖를 분자량이 100,000 인 폴리(에틸렌 옥사이드) 1 g 에 첨가하여 전해질 페이스트를 제조하였다.

이어서, 다음과 같은 방법으로 센서를 조립하였다(제 4 도 참조) : 미량의 은색 페인트(GC Electronics)를 갖는 전극 표면에 접착된 0.3 mm 직경의 구리와이어를 사용하여, 작업 전극과 반대 전극의 10 mm 직경의 디스크들을 전기 접촉시켰다. 내부 직경이 6 mm 인 소형 O-고리에 전해질 페이스트를 충전시킨 후, 2 개의 전극을 O-고리의 둘레(내부의 노출 표면)에 아교 접착시켜(3M CA-4 시아노아크릴레이트 접착제) 나노 구조의 표면 복합체 필름이 전해질 페이스트와 밀접하게 접촉하도록 하였다.

센서 응답을 측정하기 위해서, 100 kΩ 부하 저항기를 센서 리이드 사이에 연결시키고, Keithley 197A 전위계를 사용하여 전류 신호로부터 생성되는, 상기 부하 저항기를 가로지르는 전압을 모니터하였다. 이어서, 샘플을 23℃ 에서 10%의 상대 습도하에 $H_2S$ 10 ppm 에 노출시켰다. 미리 형성시킨 500 ppm $H_2S$/압축공기 탱크 (Oxygen Services) 0.2 ℓ/분을 10% 상대 습도 공기 10 ℓ/분에 혼합시켜 $H_2S$ 증기를 발생시켰다. 0.032 mV 에 상응하는 일정 상태의 전압과 함께, $H_2S$ 에 대한 빠르고 가역적인 응답이 관측되었다.

표 1

| | 전해질 페이스트 |
|---|---|
| B | 분자량이 100,000 인 폴리(에틸렌 옥사이드) 1 g 에 첨가된 HPLC 등급 수 0.25 ml 에 용해된 $LiClO_4$ 0 25 g |
| C | 분자량이 100,000 인 폴리(에틸렌 옥사이드) 1 g 에 첨가된 85% 인산 0 5 ml |
| D | 분자량이 100,000 인 폴리(에틸렌 옥사이드) 1 g 에 첨가된 HPLC 등급 수 0.25 ml 에 용해된 $C_6H_5SO_3H$ 0 25 g |
| E | 분자량이 100,000 인 폴리(에틸렌 옥사이드) 0.25 g 에 첨가된 HPLC 등급 수 0 5 ml 에 용해된 $NH_4Cl$ 0.26 g |

실시예 7 내지 24

실시예 6 에 기술한 바와 같이, 본 실시예들의 전극 및 센서 구조물을 제조하였다. 센서 구조물에 사용된 다수의 전해질 페이스트를 상기 표 1 에 요약하였다. 여러가지 기체로 센서를 평가하였다. 사용된 모든 기체는 10% 의 상대습도, 23℃ 의 온도 및 10 ℓ/분의 유속하에 공기중에서 10 ppm 으로 희석시켰다. 그 결과를 하기 표 2 에 요약하였다.

표 2

| 실시예 | 전해질 | 기체 | 신호(mV) |
|---|---|---|---|
| 7 | B | $NO_2$ | 0.2 |
| 8 | B | $H_2S$ | 0.005 |
| 9 | B | $SO_2$ | 0.02 |
| 10 | B | $NH_4$ | 0.003 |
| 11 | B | $Cl_2$ | 0.048 |
| 12 | B | HCl | 0.086 |
| 13 | B | CO | 0.004 |
| 14 | C | $H_2S$ | 0.086 |
| 15 | C | $Cl_2$ | 0.008 |
| 16 | C | HCl | 0.008 |
| 17 | D | $H_2S$ | 0.012 |
| 18 | D | CO | 0.004 |
| 19 | D | $NO_2$ | 0.003 |
| 20 | E | $H_2S$ | 0.04 |
| 21 | E | $SO_2$ | 0.1 |
| 22 | E | $NH_4$ | 0.01 |
| 23 | E | CO | 0.002 |
| 24 | E | $Cl_2$ | 0.004 |

실시예 25

본 실시예에서는, 경화된 중합체/전극 샘플을 전해질 용액중에서 배양시킨 후, 용매를 제거하여 센서를 생성시켰다. 나노 구조의 부재들은 실시예 1에서 기술한 것과 동일한 것이었다.

상기 경화 가능한 중합체 제제는 THF 2 ㎖ 중에 용해된 분자량 2000 의 폴리(테트라히드로푸란) 2 g, 디부틸 주석 라우레이트 촉매 10 ㎕ 및 Desmadur(상표명) N100 이소시아네이트 0.5 ㎖ 를 포함하였다. 상기 용액중 약 0.1 ㎖ 를 나노 구조의 부재를 지지하는 임시 기재의 10 mm 직경의 2 개의 디스크 사이에서 23℃ 에서 약 1 시간 동안 경화시켰다. 상기 임시 기재를 제거하였을 때, 상기 디스크의 각 면상에 나노 구조의 부재를 갖는 상기 건조 및 경화된 샘플을 5 중량% 용액중에서 배양시킨 후, 건조시켰다. 직경이 0.3 mm 인 Cu 와이어를 사용하여, 2 개의 전극을 전기 접촉시키고, 작업 전극에 노출시키기 위해 6 mm 직경의 홈을 갖는 비닐 전기 테이프로 센서를 캡슐화시켰다. 상기 샘플을 57% 의 상대 습도 및 23℃ 의 온도에서 분당 10 ℓ 로 공기중에서 $H_2S$ 10 ppm 에 노출시켰으며, 이 때 0.1 ㎂ 의 빠르고(1 분 미만) 가역적인 응답을 수득하였다.

본 발명의 대안적인 실시 양태

이하에서는 본 발명의 대안적인 실시 양태를 설명한다.

1) (a) 전도성 물질로 코팅된 휘스커를 포함하는, 침상이고, 분리 및 배양되어 있으며, 초현미경적인 2-성분 구조물인 다수의 나노 구조의 부재 ; 및

(b) 각각의 나노 구조의 부재의 하나의 말단이 캡슐화제 층내에 매립되어 있으며, 각각의 나노 구조의 부재의 다른 말단은 캡슐화제층의 제 1 표면과 동일 공간을 차지함으로써, 상기 제 1 표면이 전도성 표면이 되도록 하는 캡슐화제 층을 포함하는 나노 구조의 복합체 필름.

2) 상기 대안적 실시 양태 1)에 있어서,

상기 휘스커가 필름 표면에 수직으로 단축 배향되는 나노 구조의 복합체 필름.

3) 상기 대안적 실시 양태 1)에 있어서,

촉매 활성인 물질이 전도성 금속, 반-금속 및 반도체로 구성되는 군에서 선택되는 나노 구조의 복합체 필름.

4) 상기 대안적 실시 양태 1)에 있어서,

상기 캡슐화제가 고형 전해질인 나노 구조의 복합체 필름.

5) 상기 대안적 실시 양태 4)에 있어서,

상기 캡슐화제가 퍼플루오르화된 설포네이트 이온 교환 중합체인 나노 구조의 복합체 필름.

6) 상기 대안적 실시 양태 1)에 있어서,

전해질이 상기 캡슐화제에 용해되는 나노 구조의 복합체 필름.

7) 각각의 나노 구조의 부재의 하나의 말단이 캡슐화 고형 전해질중 일부에 매립되어 있으며, 각각의 나노 구조의 부재의 다른 말단은 캡슐화 고형 전해질의 제 1 표면과 동일 공간을 차지하고 있는 하나 이상의 군의 나노 구조의 부재들을 포함하는 나노 구조의 전극 막.

8) 상기 대안적 실시 양태 7)에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들이 캡슐화 고형 전해질 중합체의 반대 표면상에 존재하도록, 상기 캡슐화 고형 전해질 중합체내에 매립된 제 2 군의 나노 구조의 부재들을 추가로 포함하는 나노 구조의 전극 막.

9) 상기 대안적 실시 양태 8)에 있어서,

상기 제 1 군의 나노 구조의 부재들이 제 2 군의 나노 구조의 부재들의 촉매 활성물질과는 상이한 촉매 활성 물질로 코팅되는 나노 구조의 전극 막.

10) 상기 대안적 실시 양태 1)에 있어서,

캡슐화제 층의 두 표면이 전도성 표면이 되도록, 제 1 표면의 반대 표면내에 매립된 다수의 나노 구조의 부재들을 추가로 포함하는 나노 구조의 복합체 필름.

11) 상기 대안적 실시 양태 7)에 있어서,

캡슐화 고형 전해질의 두 표면이 전도성 표면이 되도록, 제 1 표면의 반대 표면 일부내에 매립된 제 2 군의 나노 구조의 부재들을 추가로 포함하는 나노 구조의 전극 막.

12) 상기 대안적 실시 양태 11)에 있어서,

3 개의 전도성 영역이 존재하되, 이중 두 개의 전도성 영역은 캡슐화 고형 전해질의 제 1 표면상에, 하나의 전도성 영역은 상기 전해질의 제 2 표면상에 존재하도록, 상기 캡슐화 고형 전해질의 제 1 표면 또는 제 2 표면내에 매립된 제 3 의 군의 나노 구조의 부재들을 추가로 포함하는 나노 구조의 전극 막.

본 발명은 본 발명의 범위 및 원리를 벗어나지 않는 한도내에서 당업자들에의해 다수가 수정 및 변경될 수 있는 것으로서, 본원에 제시한 예시적 실시 양태들에 불합리하게 한정되는 것으로 해석해서는 안된다. 각각의 공보 또는 특허가 구체적으로 그리고 개별적으로 참고로 인용됨과 같이, 모든 공보 및 특허들이 본원에 참고 문헌으로서 포함된다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

(a) 제 1 군의 나노 구조의 부재들이 내부에 매립된 제 1 캡슐화제 층을 포함하되, 상기 각 나노 구조 부재들의 하나의 말단부는 제 1 캡슐화제 층내에 매립되고, 다른 말단부는 제 1 캡슐화제 층의 제 1 표면과 동일공간을 차지함으로써 상기 제 1 표면이 전도성 표면을 구성하는 작업 전극;

(b) 제 2 군의 나노 구조의 부재들이 내부에 매립된 제 2 캡슐화제 층을 포함하되, 상기 각 나노 구조 부재들의 하나의 말단부는 제 2 캡슐화제 층내에 매립되고, 다른 말단부는 제 2 캡슐화제 층의 제 1 표면과 동일공간을 차지함으로써 상기 제 1 표면이 전도성 표면을 구성하는 반대 전극; 및

(c) 상기 작업 전극과 반대 전극의 제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들의 전도성 표면과 밀접하게 접촉하는 하나 이상의 전해질을 포함하는 전기 화학적 셀.

### 청구항 2.

(a) 제 1 캡슐화제 내에 매립된 제 1 군의 나노 구조의 부재들을 포함하며, 전도성 표면과 비전도성 표면을 갖는 제 1 의 나노 구조의 전극 막;

(b) 전해질: 및

(c) 제 2 캡슐화제 내에 매립된 제 2 군의 나노 구조의 부재들을 포함하며, 전도성 표면과 비전도성 표면을 갖는 제 2 의 나노 구조의 전극 막을 순서대로 포함하며, 상기 제 1 및 제 2 막의 전기 화학적으로 활성인 표면이 상기 전해질과 밀접하게 접촉하여 있는 분석물 센서.

### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들중 일군 이상이 전기 전도성 물질로 코팅된 휘스커를 포함하는 초현미경적 2-성분 구조물인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

### 청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 및 제 2 군의 나노 구조의 부재들중 일군 이상이 전기 전도성 물질의 초현미경적 1-성분 구조물인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

### 청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 및 제 2 캡슐화제의 투과성이 상이한, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 3 군의 나노 구조의 부재들이 내부에 매립된 제 3 의 캡슐화제를 함유하는 기준 전극을 추가로 포함하는, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전해질이 비-고형 전해질인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전해질이 고형 전해질인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 두 군의 나노 구조의 부재들 모두가 전기 전도성 물질로 코팅된 휘스커를 포함하는 초현미경적 2-성분 구조물인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

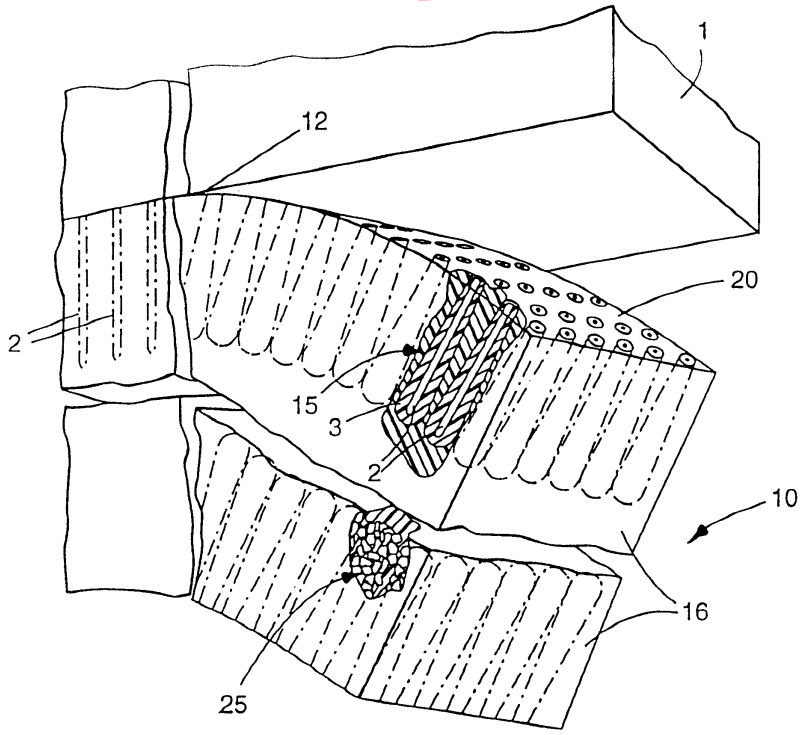
청구항 10.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

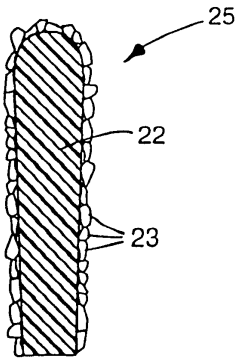
상기 두 군의 나노 구조의 부재들 모두가 전기 전도성 물질의 초현미경적 1-성분구조물인, 전기 화학적 셀 또는 분석물 센서.

## 도면

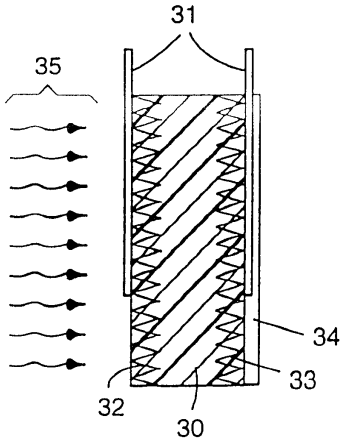
### 도면 1



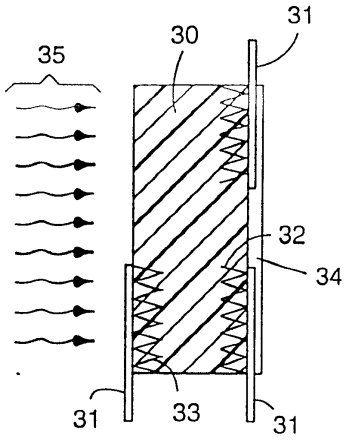

### 도면 1a



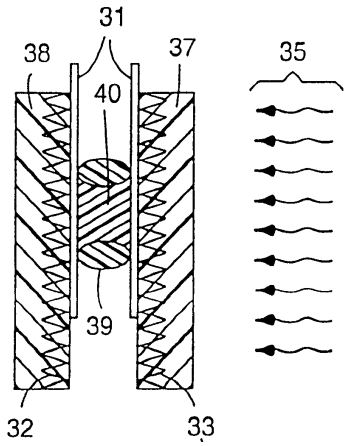
도면 2



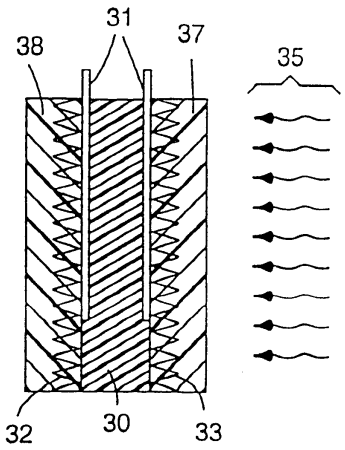

도면 3



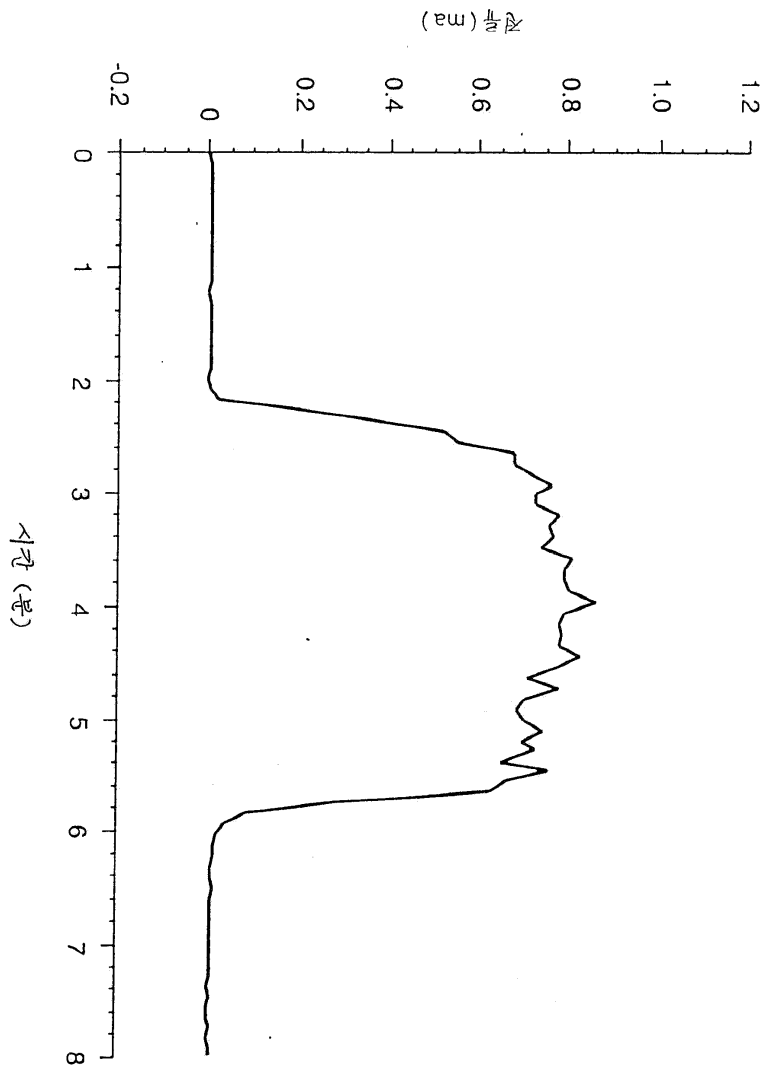
도면 4




도면 5



도면 6



도면 7

