

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2010-0059575 2010년06월04일
(51) Int. Cl.	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내 (72) 발명자 송민정 서울특별시 영등포구 대림2동 1076-4호 19통 1반 황성우 서울특별시 강남구 대치동 511 한보미도맨션 105-1407 황동목 서울특별시 송파구 가락2동 극동아파트 4동 106호 (74) 대리인 특허법인충현		
G01N 27/30 (2006.01) G01N 27/26 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2008-0118397 (22) 출원일자 2008년11월26일 심사청구일자 2008년11월26일		

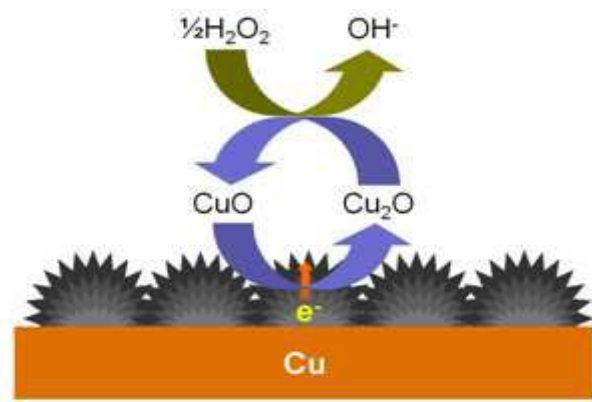
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 산화구리 나노플라워를 이용한 과산화수소 검출 센서

(57) 요약

본 발명은 고감도 과산화수소 검출센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기준 전극, 상대 전극 및 작업 전극을 포함하는 과산화수소 검출센서로서, 작업 전극 상에 CuO 나노플라워(nanoflowers)를 갖는 것을 특징으로 하며, 이에 따라 작업 전극의 면적을 극대화되어 감응 속도가 빠르고, 저농도의 과산화수소까지 검출할 수 있는 고감도 과산화수소 검출센서를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기준 전극, 작업 전극, 상대 전극을 포함하는 과산화수소 검출 센서로서, 작업 전극 상에 과산화수소 선택성을 갖는 산화구리 나노플라워(nanoflowers)를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 CuO 나노플라워의 단일 결정 꽃잎의 길이는 100 ~ 500nm인 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 CuO 나노플라워의 단일 결정 꽃잎의 두께는 50nm 이하인 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기준 전극은 SCE 기준 전극인 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 상대 전극은 백금 상대 전극인 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

청구항 6

구리 전극을 NaOH 용액 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액과 반응시키는 단계;

상기 반응을 100℃ 이상의 고온에서 유지시킨 후 냉각시키는 단계 및

상기 냉각된 생성물을 세척하여 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서의 작업 전극을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 구리 전극을 NaOH 용액 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액과 반응시키는 단계는 실링된 고압반응기(autoclave)에서 진행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고감도 과산화수소 검출센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기준 전극, 상대 전극 및 작업 전극을 포함하는 과산화수소 검출센서로서, 작업 전극 상에 CuO 나노플라워(nanoflowers)를 갖는 것을 특징으로 하며, 이에 따라 작업 전극의 면적을 극대화되어 감응 속도가 빠르고, 저농도의 과산화수소까지 검출할 수 있는 고감도 과산화수소 검출센서를 제공할 수 있다.

배경 기술

[0002] 과산화수소(H_2O_2)는 강한 산화성을 가지며, 이러한 특성상 여러 분야에서 널리 사용되고 있다. 예를 들어, H_2O_2 는 유기 화합물 합성, 식품 제조, 펄프 및 제지 표백 및 의료 분야에서 다양하게 사용된다. 또한 H_2O_2 는 연료 전지용 산화제로도 사용할 수 있으며, 화장품이나 의약품 등의 여러 시판 제품에도 광범위하게 사용되고 있다. 그 외에도 H_2O_2 는 최근 바이오센서 분야에서 효소 반응의 중요한 부산물로 주목받고 있다. 이와 같이 H_2O_2 의 검출 및 정량화는 여러 분야에서 그 필요성이 상당히 크다.

[0003] 한편 화학분야에서 나노플라워는 현미경으로 관찰했을 때 꽃과 유사한 형태를 갖는 특정 구성 요소들의 결합체

를 가리키며, 경우에 따라 나노부케(nanobouquets) 또는 나노나무(nanotrees)라고 불리기도 한다. 이러한 나노플라워는 길이와 두께가 나노미터 단위로서, 현미경을 통해서만 관찰이 가능하다.

[0004] 종래 과산화수소 검출용 센서들은 대부분 과산화수소 산화효소인 horseradish peroxidase (HRP)을 전극의 감지부에 고정하여 검출하도록 구성되어 있다. 이런 효소 센서들은 효소의 가격이 비싸다는 점과 효소의 활성이 열적 화학적인 요인에 의해 많은 영향을 받는다는 문제점이 있을 뿐만 아니라 오랜 시간 저장을 하면 효소의 활성이 저하된다는 단점이 있었다.

[0005] 이런 문제들로 인하여 최근 효소를 사용하지 않는 센서들이 개발되고 있는데 현재까지는 작업 전극의 표면적이 좁고, 선택성에도 한계가 있어 감도가 그리 좋지 않다. 이에 본 발명자는 작업 전극부에 나노플라워 구조를 도입함으로써, 유효 작업 면적을 극대화시킬 수 있는 방법을 개발하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 효소를 사용하지 않으면서, 작업 전극의 면적을 극대화하여 감응 속도가 빠르고, 저농도의 과산화수소까지 검출이 가능한 고감도의 과산화수소 검출센서를 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 과산화수소 검출센서의 작업 전극을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 기준 전극, 작업 전극, 상대 전극을 포함하는 과산화수소 검출 센서로서, 작업 전극 상에 과산화수소 선택성을 갖는 산화구리 나노플라워(nanoflowers)를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서를 제공한다.

[0009] 본 발명의 일실시예에 의하면, CuO 나노플라워의 단일 결정 꽃잎의 길이는 100 ~ 500nm인 것이 바람직하며, CuO 나노플라워의 단일 결정 꽃잎의 두께는 50nm 이하인 것이 바람직하다.

[0010] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 기준 전극은 SCE 기준 전극이고, 상대 전극은 백금 상대 전극인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 구리 전극을 NaOH 용액 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액과 반응시키는 단계; 상기 반응을 100℃ 이상의 고온에서 유지시킨 후 냉각시키는 단계 및 상기 냉각된 생성물을 세척하여 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 검출센서의 작업 전극을 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명이 일실시예에 의하면, 상기 구리 전극을 NaOH 용액 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액과 반응시키는 단계는 고압반응기 (autoclave)에서 진행되는 것이 바람직하다.

효 과

[0013] 본 발명은 산화구리 나노 입자를 합성하기 위하여 구리 기판을 스스로 직접 이용하기 때문에 그 공정이 기존의 산화구리 입자 합성법에 비해 매우 간단하며, 이와 같이 합성된 나노입자의 구조가 꽃잎 형태를 갖기 때문에 표면적을 극대화시킬 수 있었다. 이러한 나노플라워 구조를 통해 박막 구조에 비하여 25배 정도의 전극 면적 증가 효과를 나타내었으며, 효소를 사용하지 않기 때문에 센서를 오랜 시간 보관할 수 있어 매우 유용하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명에서는 효소의 활성 문제를 해결하고자 산화구리 나노입자를 이용하여 효소를 사용하지 않고 직접 과산화수소를 검출할 수 있는 센서를 개발하였다. 이 때 산화구리 나노입자는 구리 기판 위에 직접 합성한 것으로 감지부의 전극 표면적을 증가시키기 위해 꽃잎 형태의 나노 입자를 합성하였다. 본 발명에 따른 과산화수소 검출센서의 작업 전극은 꽃잎 모양의 나노입자들이 형성되어 있기 때문에 반응을 일으킬 수 있는 표면적이 크게 증가된다.

[0015] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 보호범위가 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0016] 실시예 1: CuO 나노플라워 필름의 제조

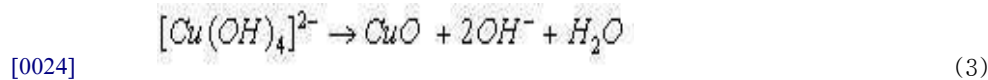
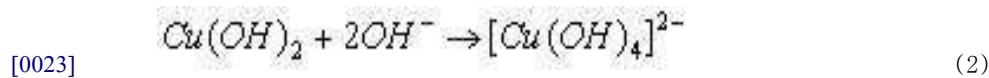
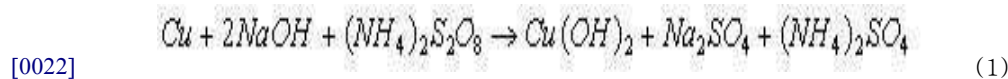
[0017] CuO 나노플라워를 제조하는 방법은 다음과 같다. 구리 호일 조각($5 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$)을 테프론 처리된 스테인레스 스틸 고압반응기(autoclave)에서 5 ml 10 M NaOH 용액과 13 ml의 H_2O 에 담근 후, 2 ml의 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 용액을 첨가했다. 고압반응기를 실링한 후, 100°C 에서 12시간 동안 유지시키고, 물로 냉각시켰다. 이에 따라 구리 호일 위에 검은색 박막층이 형성된 생성물이 얻어졌다. 상기 생성물을 증류수와 에탄올로 세척하여 공기 중에서 건조시켰다.

[0018] 시험예 1: 전기화학적 측정

[0019] 모든 전기화학 실험은 상기 실시예에 따라 개질된 구리 작업 전극, 백금 상대 전극, SCE 기준 전극을 포함하는 3개의 전극 시스템을 사용하여 수행되었다. 과산화수소(H_2O_2)는 염기성 매질에서 환원되기 때문에 0.1 M NaOH 용액을 지지전해질로 사용하였다. 활성표면부위는 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 함유하는 3 M KCl 용액 중에서 다양한 스캔 속도를 사용하여 전류계에 의해 측정되었다. SCE와 백금 상대 전극에 대해서 적용된 전압은 -0.4 내지 0.2 V 범위였다.

[0020] 시험예 2: 개질 전극에서의 CuO 나노플라워 형성과 메커니즘

[0021] CuO 나노플라워 필름의 형성 메커니즘은 다음과 같다.



[0025] $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 산화제를 포함하는 염기성 용액에 Cu 금속 호일을 담그면, 호일 표면은 순간적으로 청색으로 변한다. Cu는 용액에 용해되어 Cu 착물을 생성하는 경향이 있다. 화학식 (3)에서 보여지는 바와 같이, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 음이온은 고농도의 NaOH 용액 중에서 CuO를 형성할 수 있는 전구체 물질로 생성된다. 그 다음 2개의 하이드록시 이온 및 물분자와 함께 CuO가 형성된다. 이 CuO 핵이 합체되면 시스템이 표면 에너지가 감소되고, 핵이 성장하면서 수많은 CuO 나노시트가 플라워 형태의 구조를 형성한다.

[0026] 도 1에는 변형 전극에서의 전자·전이 메커니즘이 도시되어 있다. H_2O_2 의 촉매적 환원 메커니즘에서, Cu(II)는 전기화학적으로 환원되어 Cu(I)으로 변환되고, 동시에 H_2O_2 는 촉매의 재생과 함께 OH^- 로 변환된다.

[0027] CuO 나노플라워 필름은 열수 조건하에서 구리 호일의 산화 반응에 의해 직접 제조되었다. 도 2에는 구리 호일에서 성장시킨 고밀도 CuO 나노플라워의 SEM 이미지가 나타나있다. 도 2에서 보여지는 것처럼, 고밀도 나노구조를 갖는 필름인 플라워 형태의 CuO 나노크리스탈이 구리 호일 상에 생성되었다. CuO 플라워는 가장자리 길이가 $100 \sim 500$ nm이고 두께가 50 nm 이하인 수많은 얇은 CuO 단일 결정 꽃잎으로 구성된다. 중심에 뿌리를 내린 CuO 꽃잎은 넓은 베이스를 통해 서로 연결된다.

[0028] CuO 나노구조의 전극의 효과적인 작동 부위는 Randles' slope를 1.467로 계산했을 때, 6.26 cm^2 였으며, 결합상수(r)는 0.997 이상이였다. 구리 호일($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$)은 CuO 나노플라워의 기재로 사용했다. 수학적으로 계산된 전극의 유효 작동 면적은 $\pi(\text{radius})^2$ 로 0.25 cm^2 였다. 결과적으로 CuO 나노플라워로 변형된 전극은 순수 구리 전극에 비해 활성 면적이 25배 이상이였다.

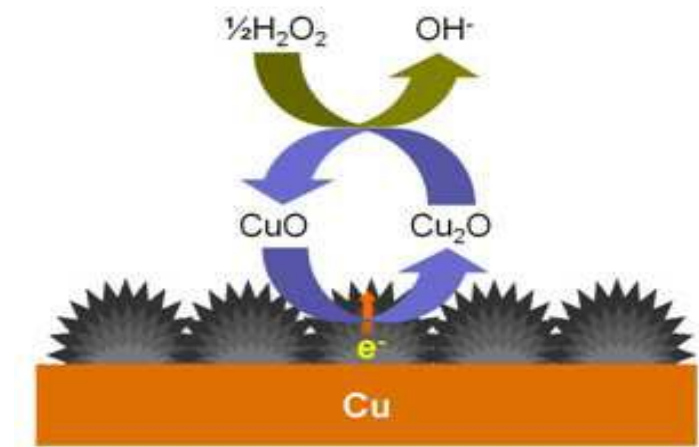
- [0029] 도 3은 여러 H_2O_2 농도에 대한 교정 곡선 그래프이다. 이 결과는 전류가 4.25×10^{-5} 내지 4×10^{-3} M의 범위에서 H_2O_2 농도와 비례한다는 사실을 보여준다. 본 발명에 따라 개질된 센서의 전류 감도는 ca. $22.1 \mu A/mM$ (상관계수 $r = 0.9995$)로서, CuO 나노입자로 개질된 전극을 갖는 센서의 값보다 2.2배 크다.
- [0030] 상기 데이터에 따르면, 본 발명에 따른 센서의 고감도의 빠른 응답 시간 특성은 CuO 나노플라워가 전해질 활성화 영역을 크게 증가시킬 수 있다는 사실과 H_2O_2 의 환원에 있어 전자 전이를 가속화시킬 수 있다는 사실에 기인한다.
- [0031] 일반적으로, 효소 전극의 불충분한 안정성은 효소의 손실 및 불활성화의 결과이다. 그러나 본 발명에 따라 제조된 센서는 효소를 포함하지 않기 때문에 장시간 안정성을 가지며, 이는 대기 조건에서 H_2O_2 에 대한 감도를 측정하여 평가될 수 있었다.

도면의 간단한 설명

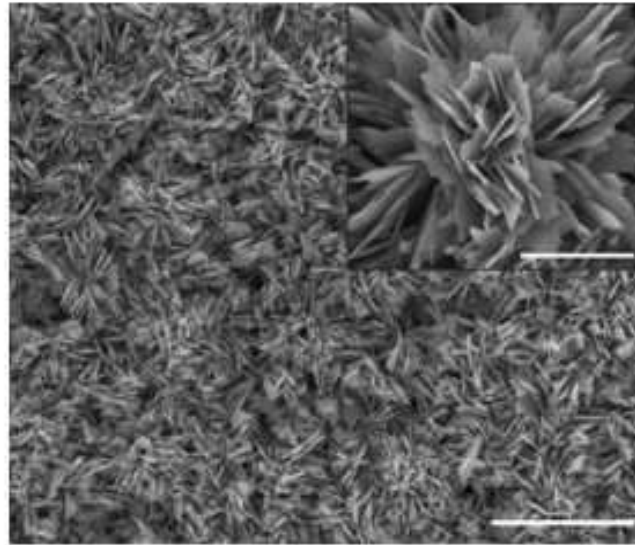
- [0032] 도 1은 H_2O_2 의 환원에 따른 CuO 나노플라워의 전기화학 메커니즘을 보여주는 모식도이다.
- [0033] 도 2는 본 발명에 따른 CuO 나노플라워의 SEM 이미지이다.
- [0034] 도 3은 -0.3 V의 전압 하에서 여러 농도의 H_2O_2 를 함유하는 NaOH 용액(0.1 M) 중에서 측정된 본 발명에 따라 개질된 전극의 교정 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

