

카복실산 용액에서 양극산화에 의해 형성된 나노다공성 금 표면상의 전기화학적 글루코오스 산화

노성진 · 정화경 · 이금섭 · 김민주 · 김종원*

충북대학교 화학과

(2013년 3월 11일 접수 : 2012년 3월 28일 채택)

Electrochemical Oxidation of Glucose at Nanoporous Gold Surfaces Prepared by Anodization in Carboxylic Acid Solutions

Seongjin Roh, Hwakyeung Jeong, Geumseop Lee, Minju Kim, and Jongwon Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received March 11, 2013 : Accepted March 28, 2013)

초 록

세 가지 종류의 카복실산(포름산, 아세트산, 프로피온산) 용액 하에서 양극산화 반응을 통한 나노다공성 금(nanoporous gold, NPG) 구조의 형성과 NPG 전극 표면 상의 전기화학적 글루코오스 산화반응을 관찰하였다. 세 가지 카복실산 용액 조건 중에서 포름산 용액 조건하의 양극산화를 통해 형성된 NPG 전극에서 글루코오스의 산화 활성이 가장 우수하였다. 포름산 용액 조건하의 양극산화 과정에서 가장 우수한 글루코오스 산화 활성을 얻기 위한 최적 조건은 인가전위 5.0 V와 반응시간 4시간이었다. 카복실산 용액 하에서 형성된 NPG 상의 전기화학적 글루코오스 산화 활성을 염소이온의 부재 및 존재 하 조건에서 관찰하고, 이를 옥살산 용액 하에서 형성된 NPG 상의 거동과 비교 분석하였다. 포름산 용액 하에서 최적 조건으로 형성된 NPG 전극상에서 글루코오스의 전류법 검출 응용을 제시하였다.

Abstract : We investigate the formation of nanoporous gold (NPG) surfaces by anodization in three carboxylic acid (formic acid, acetic acid, and propionic acid) solutions and the electrochemical oxidation of glucose at NPG surfaces. Among three carboxylic acids, formic acid provided the most efficient conditions for NPG formation towards glucose oxidation. The optimized conditions during anodization in formic acid for glucose oxidation were 5.0 V of applied potential and 4 hour of reaction time. Electrocatalytic activities for glucose oxidation at NPG surfaces prepared by anodization in carboxylic acids were examined under the absence and presence of chloride ions, which were compared to those observed at NPG prepared in oxalic acid solutions. The application NPG prepared by optimized anodization conditions in formic acid to the amperometric detection of glucose was demonstrated.

Keywords : Anodization, Nanoporous gold, Carboxylic acid, Glucose oxidation

*E-mail: jongwonkim@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

나노다공성(nanoporous) 금속 구조체는 잘 정의된 균일한 표면 구조를 지니고 있으면서 동시에 매우 큰 표면적을 가지고 있어 최근 전극 재료로서 많은 관심을 끌고 있다.¹⁾ 특히 나노다공성 구조체는 단순히 전극의 표면적 증가로는 설명할 수 없는 고유한 전기화학적 특성을 나타내기 때문에 전기화학적 촉매 및 전기화학적 센서 개발에서 많은 응용 가능성을 보여주고 있다.²⁾ 다양한 나노다공성 금속 구조체 중에서 나노다공성 금(nanoporous gold, NPG) 구조의 형성 및 전기화학적인 응용에 대한 연구가 많이 보고가 되었다. 다양한 NPG 형성법들 중에서 Ag-Au 합금 박막의 Ag만을 진한 질산 용액에서 선택적으로 녹여 내는 기법이 널리 활용되어 왔는데,³⁾ NPG 전극상을 활용한 비균질 촉매,⁴⁾ 전기화학적 촉매,⁵⁾ 및 전기화학적 센서로서의 응용⁶⁾ 등이 보고된 바 있다.

NPG 구조체를 형성하는 새로운 방법으로서 최근 양극산화(anodization) 기법이 주목 받고 있다. Li 연구팀은 염소이온 존재 하에서 양극산화를 통해 형성시킨 NPG 구조체 상의 글루코오스의 전기화학적 산화 거동을 보고하였고,^{7,8)} Nishio 연구팀은 옥살산(oxalic acid) 용액 하에서 양극산화를 통해 검은색을 띠는 나노다공성 금(nanoporous black gold, NPBG) 구조의 형성이 가능하다는 연구 결과를 보고한 바 있다.⁹⁾ 양극산화를 활용한 NPG 구조의 형성은 기존에 널리 활용되던 Ag-Au 합금 박막의 선택적 Ag 제거 기법에 의한 NPG 형성법과 비교하여 훨씬 간단하다는 장점이 있다. 특히 옥살산 용액 하의 양극산화에 의해 형성된 NPG 구조체의 표면은 전기화학적인 거동에 영향을 미칠 수 있는 잔류 염소이온 또는 Ag로부터 자유롭다는 장점을 지닌다. 본 연구진은 선행 연구를 통해 옥살산 용액 하의 양극산화 과정의 다양한 변수 조절을 통해 NPG 층의 두께 및 표면적을 변화시키고 이에 따른 글루코오스의 전기화학적 산화 거동, 특히 염소이온의 존재가 미치는 영향을 관찰 하여 보고 하였다.¹⁰⁾

본 연구에서는 카복실산(carboxylic acid) 용액 하에서 양극 산화를 통한 NPG 구조 형성에 관한 연구를 수행하였다. 선행 연구에서 활용된 옥살산과는 달리 하나의 카복시기(carboxylic group)를 지니는 포름산(formic acid, FA), 아세트산(acetic acid, AA), 그리고 프로피온산(propionic acid, PA) 용액 하에서 형성된 NPG 구조체의 표면적의 변화 및 이에 따른 글루코오스의 산화 거동을 조사하였다. 염소이온의 존재 하에서 글루코오스의 전기화학적 검출에 가장 효과적으로 활용이 가능한 최적의 양극산화 조건을 결정하고 전기화학적 글루코오스 센서로서의 활용 가능성을 제시하였다.

2. 실험

모든 용액은 3차 증류수(Milli-Q, 18.2 MΩ·cm)를 사용하여 제조하였다. 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 그 외의 시약들은 Sigma Aldrich 에서 구입하여 사용하였다. 0.1 M H₂SO₄ 용액 및 0.1 M 인산완충용액은 산성 조건 및 중성 조건의 지지전해질로 사용하였다. 질소 가스를 지지전해질에 5분간 불어넣어 주어 산소를 제거한 후 전기화학 실험을 진행하였다. 전기화학 측정은 CHI 400 A(CH Instrument)를 사용하여 수행하였다. Pt 선과 Ag/AgCl(3 M NaCl)은 각각 보조 전극과 기준 전극으로 사용되었다. LEO 1530 장방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Carl Zeiss)을 사용하여 주사 전자 현미경의 이미지를 얻어 나노구조의 표면 형상을 관찰하였다.

NPG 구조는 통상적으로 이용 가능한 Au rod 작업 전극(CH Instrument, 지름 2 mm)을 이용하여 카복실산 용액 하에서 양극산화를 통해 형성하였다. 작업전극을 알루미늄 가루를 이용해 큰 입자에서부터 작은 입자 순으로 Microcloth(Buehler) 패드에서 연마한 후, 3전극 시스템을 활용하여 일정전위를 인가하는 방식으로 양극산화를 수행하였다. NPG 구조의 단면 형상을 관찰을 위하여 50 μm 금막 표면에 양극산화 과정을 수행한 후 면도날로 절단 후 전자현미경 이미지를 얻었다. NPG 형성 과정에서 인가하는 전위(applied potential, 인가전위), 양극산화를 진행한 시간(reaction time, 반응 시간) 및 카복실산의 농도 등의 변수들을 조절하였다. 기준 전극은 염소이온이 Au 표면에 영향을 주는 것을 방지하기 위해 이중-접합 기준전극관을 통하여 전기화학 셀에 삽입하였다. 양극산화 반응을 진행하는 동안, 지지전해질의 온도는 얼음 수조를 통해 0°C로 유지하면서 교반시켜 주었다. 양극산화 반응을 통해 형성된 NPG 전극은 전기화학적 글루코오스 산화 측정 전에 0.1 M H₂SO₄ 용액에서 0.6 V와 0 V 사이에서 전기화학적 세척 과정을 거쳤다.

3. 결과 및 고찰

양극산화 과정에서 활용된 세 가지 카복실산의 종류에 따른 형성된 NPG 전극의 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ESA) 변화를 먼저 관찰 하였다. Fig. 1(A)는 0.1 M H₂SO₄ 용액에서 NPG 전극상의 Au 산화물 층의 형성 및 벗길 영역에 해당하는 순환전압전류도(cyclic voltammograms, CV)를 보여주고 있는데, Au 산화물 층이 환원되어 벗겨지면서 생길 때 소모되는 총 전하량을 통해 NPG 전극 표면의 ESA를 구할 수 있다.¹¹⁾ 1.0 M 카복실산 용액 조건 하에서 600초의 반응시간을 적용 시켰을 때 FA

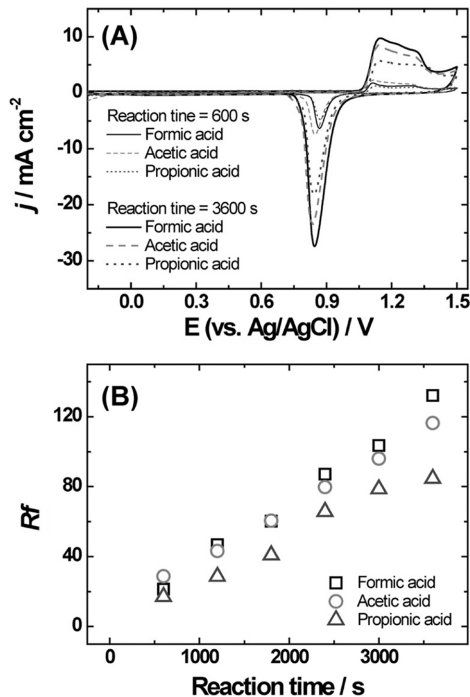


Fig. 1. (A) CVs of NPG electrodes obtained by anodization in three different carboxylic acid solutions with two different reaction times. Supporting electrolyte was 0.1 M H_2SO_4 . Scan rate = 50 mV/s. (B) Dependence of R_f of NPG electrodes on reaction times.

의 경우 3.0 V, AA 및 PA의 경우 5.0 V의 인가전위 조건 하에서 비슷한 ESA가 얻어 지는 것을 확인 할 수 있다. 카복실산 용액의 농도 변화에 따른 ESA변화도 관찰하였으나, 농도 변화에 따른 차이는 크게 나타나지 않는 것으로 확인 되었고 1.0 M 조건에서 가장 큰 ESA를 얻어 낼 수 있었다. 구해진 NPG 표면의 ESA를 Au rod 전극의 기하학적 면적으로 나누어 준 거칠기 인자(roughness factor, R_f)가 반응시간의 증가에 따라 변화하는 양상을 Fig. 1(B)에 도시하였다. 세 가지 카복실산의 경우 모두 반응시간의 증가에 따라 R_f 가 증가하는 경향을 보이지만, FA의 경우에 R_f 가 반응시간에 대하여 가장 직선적으로 증가하였다. AA의 경우 직선성과 R_f 의 증가 정도가 약간 떨어지는 것을 알 수 있고, PA의 경우는 반응시간의 확장에 따른 R_f 의 증가 정도가 낮은 것을 알 수 있다. 3600초의 동일한 반응 시간을 적용시켜 주었을 때, 세 가지 카복실산 조건에서 형성된 NPG의 R_f 차이가 커지는데(Fig. 1(A)), FA용액 하에서 형성된 NPG 전극의 R_f 가 가장 큰 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, FA가 표면적 증대의 측면에서 양극산화에 가장 효과적인 용

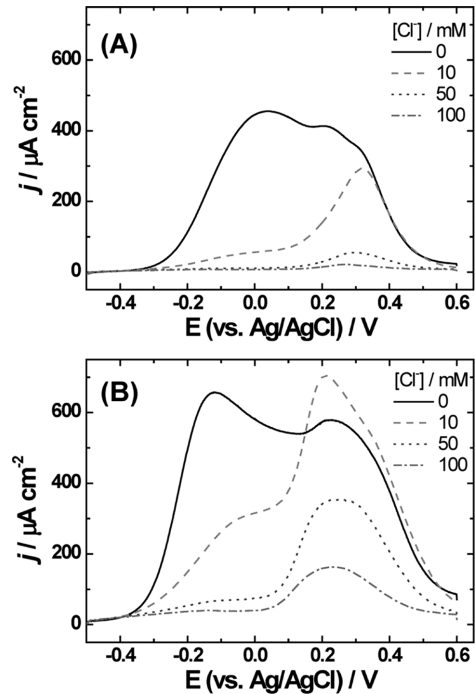


Fig. 2. Anodic scans at NPG surfaces in 10 mM glucose + 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0). Scan rate = 10 mV/s. NPG electrodes were obtained by anodization in 1.0 M FA solutions with reaction time of (A) 600 s and (B) 3600 s.

액 조건임을 알 수 있다.

세 가지 카복실산 용액 하에서 양극산화로 형성시킨 다양한 표면적을 가지는 NPG 표면상의 전기화학적 글루코오스 산화 반응 거동을 염소이온 부재 및 존재 하에서 관찰하였다. Fig. 2(A)는 600초의 반응시간으로 FA 용액 하에서 형성시킨 NPG 표면상의 글루코오스 산화 거동을 보여준다. 염소이온 부재 하에서 두 개의 산화 봉우리가 나타나는 것은 나노구조를 지니는 금 표면에서 일반적으로 관찰 되는 것으로 알려져 있다.^{10,12,13} 뒤쪽에 나타나는 0.3 V 근처의 봉우리는 금 표면이 거칠어짐에 따라 측정되는 글루코오스의 산화에 해당하고, 앞쪽의 -0.1 V 근처의 봉우리는 금 나노구조의 형성에 따라 새롭게 형성되는 활성 표면상의 산화에 해당한다. 염소이온이 첨가되면 앞쪽의 봉우리가 먼저 감소하고, 염소이온 농도의 증가에 따라 뒤쪽 봉우리도 감소하게 된다. FA 용액 하에서 3600초의 반응시간을 적용시켜 ESA가 증가된 NPG 표면상의 글루코오스 산화 거동을 보면(Fig. 2(B)), 전체적으로 글루코오스 산화 활성이 증가하는 것을 알 수 있다. 염소이온의 부재 하에서 산화 전류의 크기 증

가 보다는 염소이온이 존재 하의 전류 증가 폭이 상대적으로 더 큰 것을 알 수 있다.

NPG 표면적의 증가에 따른 글루코오스 산화 전류의 증가를 자세히 관찰하기 위하여 R_f 의 변화에 따른 글루코오스 산화 봉우리 전류 총 합계의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 염소이온 부재 하의 경우 600초 반응시간으로 형성된 NPG에서 산화 전류가 크게 증가한 이후 반응시간을 증가시켜 NPG의 표면적을 늘려가도 산화 활성이 큰 폭으로 증가하지 않는다(Fig. 3(A)). 10 mM의 염소이온이 존재 할 경우 NPG의 표면적 증가에 따라 산화 전류가 증가하는 정도가 커 지는 것을 알 수 있다(Fig. 3(B)). 염소이온의 농도가 50 mM 또는 100 mM으로 증가하게 되면 NPG 전극의 표면적 증가에 따라 글루코오스 산화 전류가 직선적으로 증가하는 것을 관찰 할 수 있다(Fig. 3(C), (D)). 이상에서 관찰된 결과는 옥살산 용액 하에서 양극산화 기법으로 형성시킨 NPG 구조체에서 관찰된 것과 유사한 것이다.¹⁰⁾ 전자전달이 느린 글루코오스 산화 반응의 경우 ESA의 증가는 산화전류의 증가에 기여한다는 것이 알려져 있다.¹⁴⁾ 하지만, NPG 표면의 ESA(또는 R_f)가 일정 정도 이상으로 커지게 되면 더 이상 표면적의 증가가 글루코오스 산화 전류의 증가로 이어지지 못한다. 염소이온이 존재하는 경우에는 NPG 표면에 존재하는 활성부위가 차단이 되기 때문에 글루코오스 산화에 기여할 수 있는 효과적인 표면적이 줄어들게 되고, 이 경우에는 NPG의 표면적을 확대

하는 것이 글루코오스의 산화 전류를 증가시키는데 중요하게 된다. 염소이온의 양이 증가하면 할수록 활성 부위의 차단 효과가 커 지므로 글루코오스 산화 전류 증가를 위해서는 표면적의 확대가 더 중요하게 된다.

Fig. 3은 세 가지 다른 카복실산 용액 조건에서 형성된 NPG 표면상에서 R_f 의 변화에 따른 글루코오스 산화 봉우리 전류의 변화 양상도 보여준다. 염소이온 부재 하에서는 R_f 의 증가에 따라 세 가지 용액에서 형성된 NPG 전극이 비슷한 정도의 산화 활성을 나타내고 있다. 하지만 염소이온이 존재하는 경우에는 AA또는 PA용액 하에서 형성된 NPG 전극 보다 FA용액하에서 형성된 NPG 전극에서 글루코오스 산화 활성이 높게 측정이 되었다. 즉, 동일한 표면적(R_f)을 가지는 NPG의 경우에 FA용액 하에서 형성된 NPG 표면이 AA 또는 PA용액 하에서 형성한 경우보다 높은 산화 활성을 유도하는데 유리하다고 판단 할 수 있다. 이상의 실험 결과들을 종합해 볼 때, 세 가지 카복실산 용액에서 NPG양극산화 기법을 통하여 NPG 형성이 가능하다. 하지만, FA용액 하에서 형성하는 경우가 높은 표면적을 형성하는데 유리하고, 나아가 글루코오스 산화 활성을 극대화 하는 데 효과적이라는 결론을 내릴 수 있다. 따라서, FA 용액 하에서 양극산화를 적용시켜 NPG를 만드는 과정의 실험 변수 두 가지(인가전위 및 반응시간)를 변화시켜 최적의 글루코오스 산화를 위한 조건을 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

먼저 인가전위의 변화에 따라 형성되는 NPG 전극

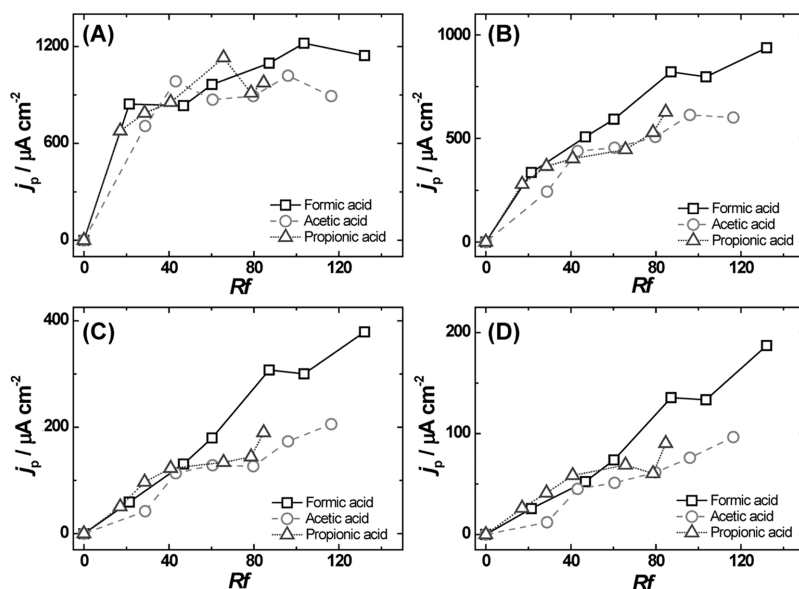


Fig. 3. Dependence of anodic peak current densities from anodic scans at NPG surfaces in 10 mM glucose + 0.1 M phosphate buffer on R_f . The concentration of Cl was (A) 0 mM, (B) 10 mM, (C) 50 mM, and (D) 100 mM.

의 표면적 변화를 관찰하기 위하여 1.0 M FA 용액에서 3600초의 반응시간에서 인가전위를 변화시킬 때 나타나는 R_f 의 변화를 Fig. 4(A)에 도시하였다. 인가전위가 2.0 V에서 3.0 V로 증가할 때 형성되는 NPG의 표면적은 크게 증가했다가 5.0 V까지는 서서히 증가한다. 하지만 6.0 V 이상의 인가전위 조건에서는 더 이상 면적이 증가하지 않고 약간 감소하는데, 이는 일정 수준 이상의 인가전위에서는 양극산화 반응이 너무 급격하게 진행되고 형성되는 나노다공성 구조가 불안정 하게 되어 전기화학적 세척 과정에서 일부 구조가 손실이 되는 것으로 추정된다. Fig. 4(B)에서는 최적화된 5.0 V의 인가전위 하에서 반응시간의 변화에 따라 관찰되는 NPG 전극의 R_f 변화를 도시하였다. 반응시간 2시간까지는 표면적이 직선적으로 증가하다가 3시간 부터 표면적의 증가도가 둔화되고 5시간에서는 표면적의 감소가 관찰이 되었다. 반응 시간이 증가할수록 형성되는 나노다공성 금막 구조가 두꺼워지면서 안정성이 저하되어 표면적의 증가세가 둔화되고, 일정 시간 이후에는 더 이상 양극산화의 진행이 표면적 증가에 기여하지 못하는 것으로 이해 할 수

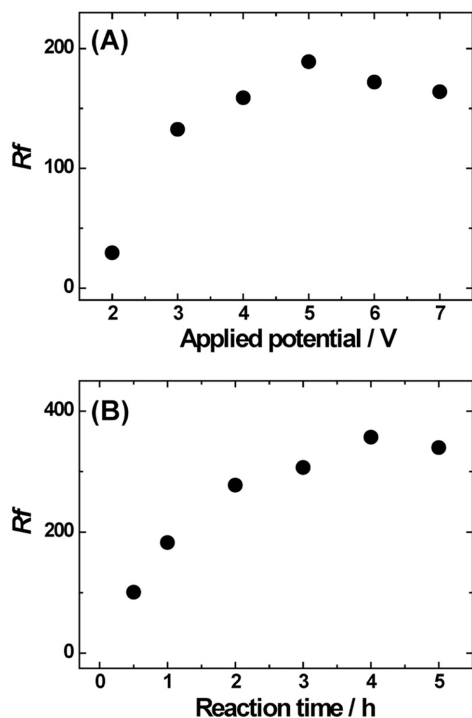


Fig. 4. Dependence of R_f of NPG surfaces on (A) applied potentials with a fixed reaction time of 3600 s and (B) reaction times with a fixed applied potential of 5.0 V during the anodization in 1.0 M FA.

있다. 따라서, FA 용액 조건 하의 양극산화 반응에서 최대의 표면적을 얻을 수 있는 조건은 인가전위 5.0 V 및 반응시간 4시간이었고, 이때의 R_f 는 약 360에 해당하였다. 이 값은 옥살산 조건 하의 양극산화에서 최대로 얻을 수 있는 R_f 값인 300 보다 약간 큰 값이다.¹⁰⁾

Fig. 5에서는 양극산화의 최적조건에서 얻어진 NPG 구조의 주사전자현미경 형상을 보이고 있다. 양극산화에 의한 나노다공성 구조는 약간의 틈새 구조를 제외하고는 전극 표면에 고르게 형성 되어 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 5(A)). 나노다공성 구조의 세부적인 형상은 Ag-Au 합금 박막의 선택적 Ag 제거 기법에 의해 형성된 구조와 유사한 모양을 띠는데, 나노구멍의 크기는 약 50 nm 정도로 측정이 되었다(Fig. 5(B)). NPG 층의 단면을 보여주는 Fig. 5(C)에서 나노다공성 구조의 두께는 약 4 μ m로 측정이 되었는데,

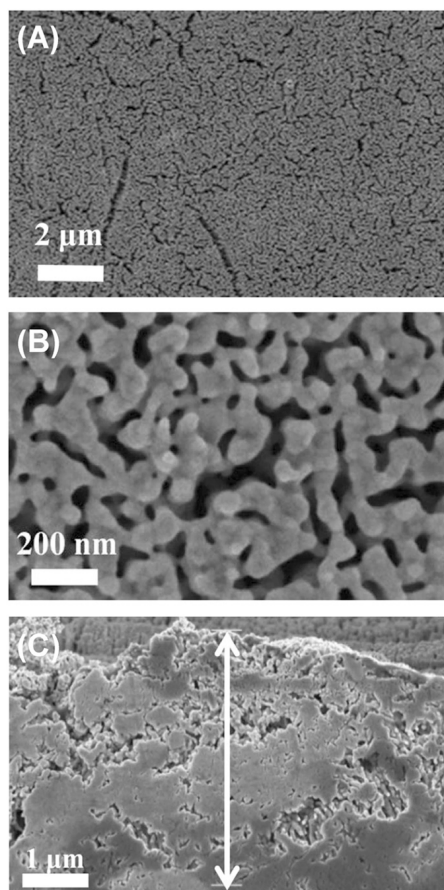


Fig. 5. SEM images of NPG obtained by anodization in 1.0 M FA solution at 5.0 V with reaction time of 4 h. (A) Low-resolution, (B) high-resolution, and (C) cross-sectional images.

옥살산 용액을 활용한 양극산화의 경우에는 나노다공성 층의 두께를 최대 $3\ \mu\text{m}$ 정도까지 형성 시키는 것이 가능하였다.¹⁰⁾ 옥살산 용액 하의 양극산화와 비교하여 FA용액 조건에서 깊은 나노다공성 층의 형성과 높은 표면적을 얻어 낼 수 있었지만, NPG 형성에 필요한 반응시간은 옥살산의 경우 1시간 이내인데 비해 FA 조건 하에서는 4시간 정도로 더 오랜 시간이 소요된다는 점에 유의 하려야 한다.

FA 용액 에서 5.0 V의 인가전위 하에서 반응시간을 변화시켜 가며 형성한 NPG 전극상의 글루코오스 산화 활성을 Fig. 2에서 나타낸 바와 같은 방법으로 측정 하였다. 염소이온 부재 및 존재 하에서 측정되는 산화 봉우리 전류가 NPG 전극 형성시의 반응시간에 따라 변화하는 양상을 Fig. 6에 도시하였다. 염소이온 이 존재하지 않는 경우에는 반응시간을 늘려 주어 NPG전극의 표면적을 증가시켜도 글루코오스 산화 활성이 큰 폭으로 증가하지 않는다(Fig. 6(A)). 염소이온 이 존재할 경우에는 NPG 상의 산화 전류의 활성이 감소하지만, 반응시간의 증가에 따라 확장된 NPG 전극의 표면적이 글루코오스 산화 활성의 증가로 이어

지는 것을 확인 할 수 있다 (Fig. 6(B)). 염소이온의 농도가 증가하면 할수록 이러한 경향은 더 두드러지게 되는데, 100 mM 염소이온 존재 하에서 NPG의 표면적이 3.6배 증가할 때 글루코오스 산화 활성은 4.3 배 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 염소이온 부재 하에 관찰된 1.3배 활성 증가에 비해 상당히 큰 값이다. 하지만, 반응시간의 증대와 이에 따른 표면적 확장을 통해 염소이온 존재 하의 글루코오스 산화 활성을 증대 시키는 것은 4시간의 반응시간 까지 가능하였고, 더 이상의 반응시간 증대는 효과적이지 못하였다. 이것은 앞서 Fig. 4(B)에서 기술한 바와 같이 표면적의 확대 한계가 반응시간 4시간 까지 가능하고 더 이상의 반응시간 증대는 산화활성 증가에 효과가 없기 때문이다. 옥살산 용액과 FA 용액 하에서 형성된 비슷한 Rf 값을 가지는 NPG 표면상의 글루코오스 촉매 활성을 비교 해 보았을 때, 옥살산 조건에서 형성된 NPG가 약간 더 높은 촉매 활성을 보이는 것으로 판명 되었다.

전기화학적 글루코오스 산화를 얻어 낼 수 있는 최

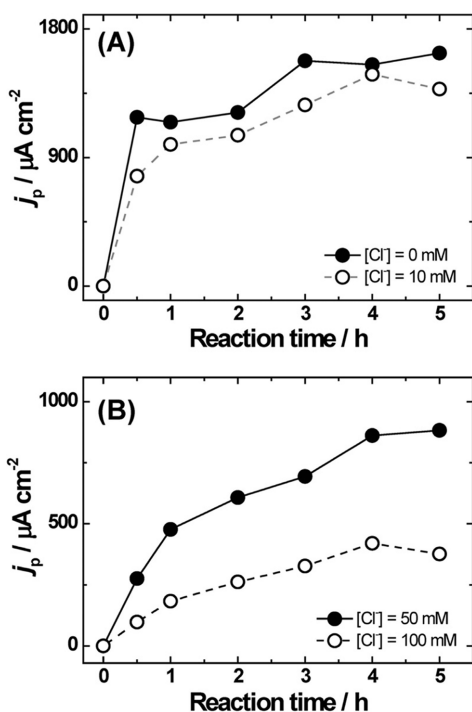


Fig. 6. Dependence of anodic peak current densities from anodic scans at NPG surfaces in 10 mM glucose + 0.1 M phosphate buffer on reaction times. Applied potential was 5.0 V. The concentration of Cl was (A) 0 mM or 10 mM and (B) 50 mM or 100 mM.

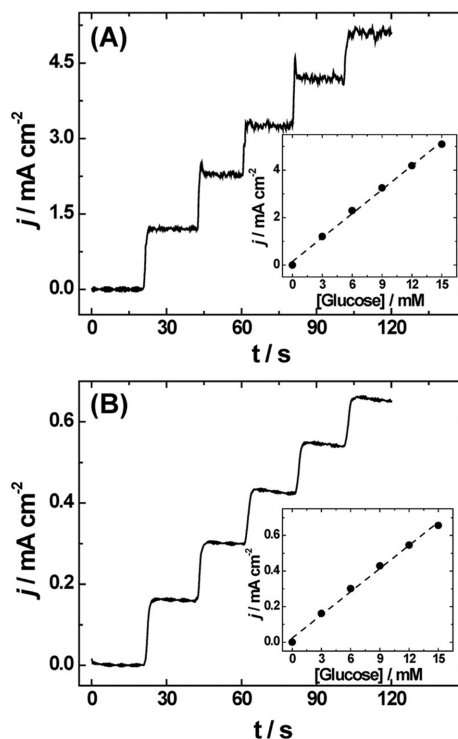


Fig. 7. Amperometric response of NPG surfaces to added glucose (3, 6, 9, 12, 15 mM) at 0.2 V in the (A) absence and (B) presence of 100 mM Cl. Insets show the calibration plots obtained from amperometric responses at NPG surfaces.

적 조건에서 형성된 NPG 전극 상에서 글루코오스 검출을 위한 전류법 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 염소이온 부재 하에서 일정 시간 간격으로 글루코오스의 농도를 3 mM 간격으로 첨가시켜 주었을 때, 측정되는 전류는 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다 (Fig. 7(A)). 전류법 반응에서 얻은 자료로부터 우수한 직선성을 지니는 검정 곡선을 얻어 낼 수 있었는데 민감도는 $348 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 으로 측정되었다. 100 mM의 염소이온 존재 하에서는 NPG 전극 상에서 측정되는 전류값이 줄어 들었지만 첨가되는 글루코오스에 잘 감응하였고, 검정곡선으로부터 얻어진 민감도는 $45.3 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 으로 측정되었다. FA용액 하에서 양극산화에 의한 NPG 형성은 소요되는 시간이 상대적으로 길다는 단점이 있지만, 높은 농도의 염소이온을 포함하는 생리적 환경에서 글루코오스의 전기화학적 검출에 효과적으로 응용이 가능 할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 카복실산 계열의 용액 하에서 양극산화 반응을 통하여 NPG구조를 형성하고, 표면에서 일어나는 전기화학적 글루코오스 산화반응을 관찰하였다. 세 가지 카복실산 용액(FA, AA, PA) 조건 모두에서 양극산화에 의한 NPG 형성이 가능하였지만 그 중에서 FA 용액 조건하에서 나노다공성 구조 형성이 가장 효과적으로 수행 가능하였고, 글루코오스의 산화 활성도 크게 측정이 되었다. 양극산화의 반응시간을 늘려 주어 NPG 표면적을 증가 시키는 것이 가능하였는데, 표면적 증가에 따른 글루코오스 산화 활성의 증가는 염소이온 부재 하에서보다 염소이온 존재 하에서 크게 나타났다. FA 용액 조건 하에서 양극산화를 통한 NPG 형성 과정에서 5.0 V 인가전위에서 가장 큰 표면적을 얻을 수 있었고, 글루코오스 산화 활성의 극대화가 가능하였으며 반응 시간은 최대 4시간까지 늘려 주는 것이 가능하였다. 최적화된 양극산화 조건에서 형성된 NPG 전극은 염소이온 부재 또는 존재 하에서 전류법 검출을 통하여 정량적인 글루코오스 분석에 활용 하는 것이 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. S. Park, H. C. Kim, and T. D. Chung, 'Electrochemical analysis based on nanoporous structures' *Analyst*, **137**, 3891 (2012).
2. J. H. Bae, J.-H. Han, and T. D. Chung, 'Electrochemistry at nanoporous interfaces: new opportunity for electrocatalysis' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 448 (2012).
3. Y. Ding and J. Erlebacher, 'Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution' *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7772 (2003).
4. A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend, and M. Baumer, 'Nanoporous Gold Catalysts for Selective Gas-Phase Oxidative Coupling of Methanol at Low Temperature' *Science*, **327**, 319 (2010).
5. R. Zeis, T. Lei, K. Sieradzki, J. Snyder, and J. Erlebacher, 'Catalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide by nanoporous gold' *J. Catal.*, **253**, 132 (2008).
6. Z. Liu, J. Du, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, and Y. Ding, 'Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold' *Electrochem. Commun.*, **11**, 1365 (2009).
7. Y. Xia, W. Huang, J. F. Zheng, Z. J. Niu, and Z. L. Li, 'Nonenzymatic amperometric response of glucose on a nanoporous gold film electrode fabricated by a rapid and simple electrochemical method' *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 3555 (2011).
8. Y. P. Deng, W. Huang, X. Chen, and Z. L. Li, 'Facile fabrication of nanoporous gold film electrodes' *Electrochem. Commun.*, **10**, 810 (2008).
9. K. Nishio and H. Masuda, 'Anodization of Gold in Oxalate Solution To Form a Nanoporous Black Film' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1603 (2011).
10. H. Jeong and J. Kim, 'Electrochemical oxidation of glucose at nanoporous black gold surfaces in the presence of high concentration of chloride ions and application to amperometric detection' *Electrochim. Acta*, **80**, 383 (2012).
11. S. Trasatti and O. A. Petrii, 'Real surface-area measurements in electrochemistry' *Pure Appl. Chem.*, **63**, 711 (1991).
12. S. Cho, H. Shin, and C. Kang, 'Catalytic glucose oxidation on a polycrystalline gold electrode with an amalgamation treatment (TM 05092)' *Electrochim. Acta*, **51**, 3781 (2006).
13. B. Seo and J. Kim, 'Electrooxidation of Glucose at Nanoporous Gold Surfaces: Structure Dependent Electrocatalysis and Its Application to Amperometric Detection' *Electroanalysis*, **22**, 939 (2010).
14. S. Park, T. D. Chung, and H. C. Kim, 'Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum' *Anal. Chem.*, **75**, 3046 (2003).