

## 전기방사로 합성된 산화아연 나노섬유의 Glucose 감응특성

최종명<sup>1</sup> · 변준혁<sup>2</sup> · 김상섭<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>인하대학교 전자공학과, <sup>2</sup>인하대학교 신소재공학과

# Glucose Sensing Properties of Electrospinning-Synthesized ZnO Nanofibers

Jong-Myoung Choi<sup>1</sup>, Joon-Hyuk Byun<sup>2</sup> and Sang Sub Kim<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received August 29, 2015 : Revised October 17, 2015 : Accepted October 19, 2015)

**Abstract** The development of glucose biosensors has been attracting much attention because of their importance in monitoring glucose in the human body; such sensors are used to diagnose diabetes and related human diseases. Thanks to the high selectivity, sensitivity to glucose detection, and relatively low-cost fabrication of enzyme-immobilized electrochemical glucose sensors, these devices are recognized as one of the most intensively investigated glucose sensor types. In this work, ZnO nanofibers were synthesized using an electrospinning method with polyvinyl alcohol zinc acetate as precursor material. Using the synthesized ZnO nanofibers, we fabricated glucose biosensors in which glucose oxidase was immobilized on the ZnO nanofibers. The sensors were used to detect a wide range of glucose from 10 to 700 M with a sensitivity of 10.01 nA/cm<sup>2</sup>-μM, indicating that the ZnO nanofiber-based glucose sensor can be used for the detection of glucose in the human body. The control of nanograins in terms of the size and crystalline quality of the individual nanofibers is required for improving the glucose-sensing abilities of the nanofibers.

**Key words** ZnO nanofiber, biosensor, glucose oxidase, electrospinning, glucose sensor.

### 1. 서 론

최근 인간의 신진대사 장애, 성인 당뇨병 등이 전 세계적 중요 사회적 해결과제로 인식되고 있는 가운데, 이를 위해 신속하고 정확하게 인체의 혈당을 측정할 수 있는 고성능의 glucose(글루코스) 센서가 요구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이를 위하여 electrochemistry,<sup>3)</sup> chemoluminescence<sup>4)</sup> 등을 기반으로 우수한 혈당 감지 능력을 지닌 glucose 센서를 개발하기 위한 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 특히 enzyme-immobilized electrochemical glucose 센서는 매우 경제적이고 고감도의 혈당 감지 능력을 지닌 센서의 형태로써 그에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

현재 nanowire,<sup>5)</sup> carbon nanotubes,<sup>6)</sup> self-assembled monolayers,<sup>7)</sup> nanopowders<sup>8)</sup> 그리고 nano patterned electrodes<sup>9)</sup> 등을 이용한 glucose 센서의 연구가 활발히 진행 중이다. 이러한 glucose 센서의 가장 중요한 부분은 enzyme immobilization(고정화 효소)로써 사용될 물질의 종류와 형태이다. 여러 가지 적용 가능한 물질들 중, ZnO는 매우 효율적인 고정화 효소의 물질로써 널리 인식되고 있다. 특히 ZnO는 생체 재료로써 매우 경제적이고 합성방법이 비교적 간단하다는 큰 장점들을 가지고 있다. 선행 문헌에 따르면 ZnO는 nanorods,<sup>10)</sup> nanocombs,<sup>11)</sup> nanowire<sup>5)</sup> 등의 형태로 고정화 효소로써 성공적인 적용사례가 있음이 보고된 바 있다.

ZnO는 많은 분야에서 매우 우수한 적용 사례와 그에

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : sangsub@inha.ac.kr (S. S. Kim, Inha Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다른 물질 특성을 가지고 있기 때문에 나노단위의 ZnO를 합성하는 다양한 방법이 제시되어왔다. 그 중, 전기방사법은 다양한 형태의 나노단위의 1차원 재료를 합성하는 매우 경제적이고 간단한 방법으로 알려진 바 있다. 전기방사법으로 합성된 나노섬유의 경우 미세한 입자, 즉 나노입자(nanograin)로 구성되어 있음이 알려져 있다. 이는 나노섬유가 넓은 표면적을 가지게 되어 glucose 감응에 매우 긍정적인 효과를 가져올 가능성이 높다.

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 ZnO 나노섬유를 합성하여 glucose oxidase를 나노섬유 상에 형성하는 방법으로 glucose 센서를 구현하였고 제작된 센서의 glucose 감응 특성을 글루코스 농도에 따라 평가하여, 전기방사 ZnO 나노섬유 재료의 글루코스 센서 적용 가능성을 탐색하였다.

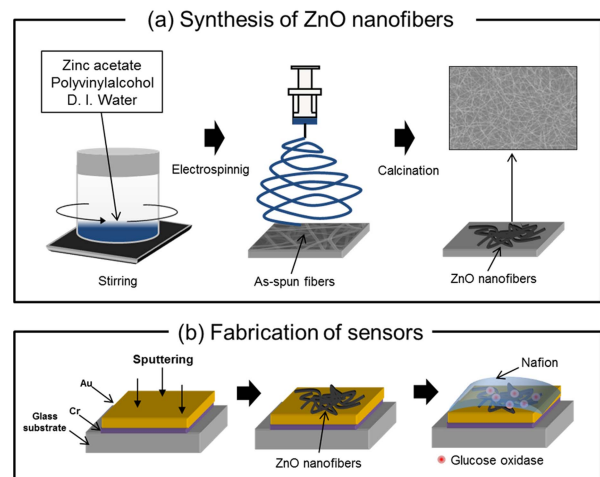
## 2. 실험 방법

우선 ZnO 나노섬유를 합성하기 위한 용액 제조는 다음과 같다. 전기방사 용액의 점도(viscosity)를 조절하기 위한 고분자(polymer)로 polyvinylalcohol(PVA,  $[CH_2CH(OH)]_x$ ) 2 g과 용매인 증류수(deionized water) 18 g을 혼합하여 80 °C에서 4시간 교반하였다. 이 후, 제조된 고분자 용액에 전구체 물질인 zinc acetate( $C_4H_6O_4Zn$ ) 1 g을 첨가하여 동일 온도에서 6시간 동안 추가적으로 교반한 후 상온으로 자연 냉각시켰다.

전기방사 조건은 다음과 같다. 콜렉터(collector)와 needle 사이의 인가전압 20 kV, feeding rate 0.03 ml/h, needle 과 콜렉터 사이의 거리 20 cm, 방사시간은 15분이었다. 합성된 직후의 나노섬유는 고분자 PVA와 용매가 혼재된 상태이며 이를 as-spun fiber라 칭한다. 이 as-spun 상태의 나노섬유를 공기분위기에서 승온속도 10 °C/min를 적용하여 600 °C에서 4시간 동안 하소(calcination)를 하였다. 이러한 과정을 통하여 최종적으로 산화물 형태의 ZnO 나노섬유가 합성되었다. 전기방사법을 이용한 ZnO 나노섬유를 합성하는 과정은 이미 본 연구진의 선행 논문에서 소개된 바 있다.<sup>12)</sup> Fig. 1(a)에 전기방사법을 이용한 ZnO 나노섬유의 합성 과정을 모식도로 나타내었다.

Fig. 1(b)에 개략적으로 나타낸 바와 같이 glucose 센서의 전극은 유리기판에 Au를 형성시켜 제작하였고, 유리기판과 Au 층의 접합력을 증대시키기 위한 adhesion layer 로써 Cr 층을 사용하였다. 먼저 유리기판 상에 20 nm 두께의 Cr 층을 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 형성시킨 후, 동일한 방법으로 90 nm 두께의 Au 층을 스퍼터링 공정을 통해 형성하였다.

이 후, 합성된 ZnO 나노섬유를 에탄올에 분산시켜 기 형성된 Au 층위에 용액을 떨어뜨린다. ZnO 분



**Fig. 1.** Schematics of (a) synthesis process of ZnO nanofibers and (b) fabrication of glucose sensors. The inset figure in (a) is an SEM image taken from ZnO nanofiber samples, showing the overall morphology of the fibers.

산용액이 있는 상태에서 50 °C, 1시간 동안 공기 중에서 건조시켜 나노섬유를 Au 전극층상에 고정시켰다. 건조된 ZnO 나노섬유 위에 glucose oxidase 를 5  $\mu$ l 떨어뜨려 상온에서 2시간 동안 건조시킨다. 최종적으로 5% Nafion(Wako Pure Chemicals Industries)를 2  $\mu$ l 떨어뜨린 후, 4 °C에서 24시간 건조시킴으로써 glucose oxidase와 ZnO 나노섬유를 전극에 고정하였다. Nafion은 sulfonated polytetra fluoro ethylene을 기반으로 한 플루오르 중합체 고분자 물질로서, 열적 안정성과 전도성의 특징을 띠며 고분자 전해질이나 이온교환막으로 이용되고 있다. Fig. 1(b)에 전기방사법으로 합성된 ZnO 나노섬유를 이용한 glucose 센서의 구현 과정을 개략적으로 나타내었다.

주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 합성된 ZnO 나노섬유의 미세구조를 관찰하였으며, XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 통해 나노섬유의 결정상(crystalline phase)을 확인하였다. 제작된 센서의 glucose 감응도를 평가하기 위해 glucose 용액은 10-700  $\mu$ M의 농도로 제조하였고, 이 때 농도를 조절하기 위한 용매로 0.1M PBS(phosphate buffered saline solution)을 사용하였다. glucose 감응도는 cyclic voltammetry(CV)을 이용하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 합성된 ZnO 나노섬유의 미세구조이며, 합성된 나노섬유는 기존 벌크형 ZnO 재료들에서 가지는 입자(grain)보다 훨씬 작은 크기의 입자, 즉 나노입자(nanograin)로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 나노섬유 전체적으로 보았을 때 넓은 표면적을 가지고 있

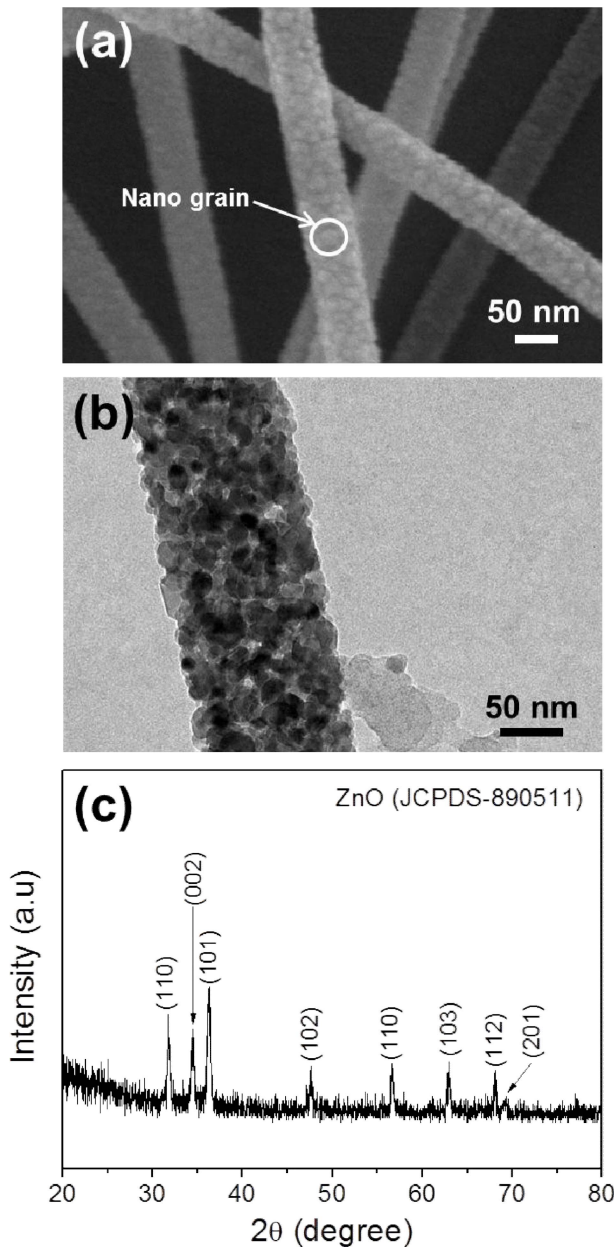


Fig. 2. (a) SEM and (b) TEM photographs taken from the electrospinning-synthesized ZnO nanofibers. (c) Representative XRD pattern of ZnO nanofibers.

다고 판단할 수 있으며 이는 glucose 감응에 있어 매우 유리한 점으로 작용할 가능성이 크다. 개별 나노섬유에 대한 추가적인 미세구조 분석을 TEM을 이용하여 실시하였다. Fig. 2(b)에 나타냈듯이 나노섬유는 직경이 대략 20 nm 정도의 나노입자로 나노섬유가 형성되고, 이러한 나노입자의 존재는 나노섬유의 비표면적(specific surface area)을 다소 증대하는 효과가 기대될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 2(c)는 합성된 ZnO 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것이며 측정된 패턴은 JCPDS(Joint Committee on

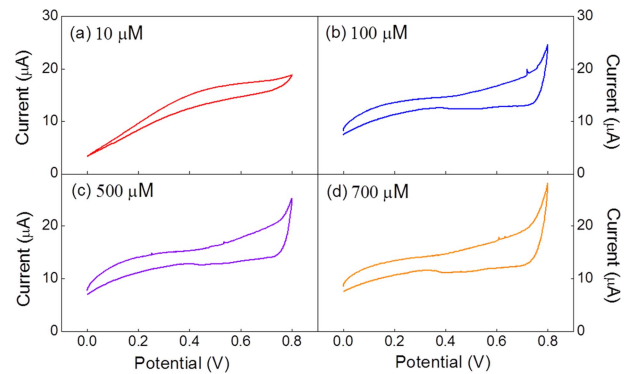


Fig. 3. I-V curves of the fabricated ZnO/Au/Glass electrode, obtained by cyclic voltammetry; (a) 10, (b) 100, (c) 500, and (d) 700  $\mu\text{M}$  glucose in PBS.

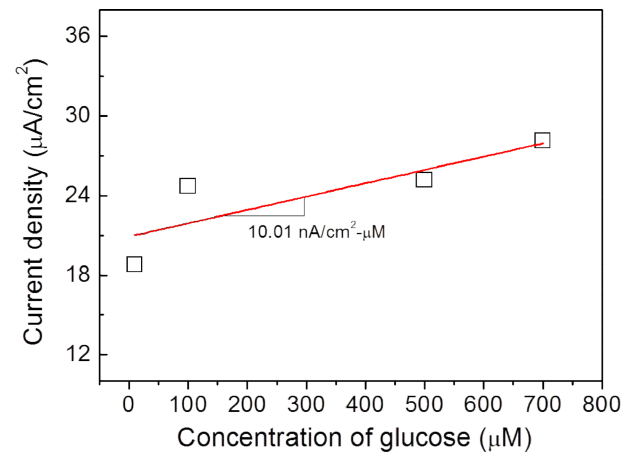


Fig. 4. Current density versus glucose concentration in PBS. The slope indicates the sensitivity of the fabricated sensor.

Powder Diffraction Standards)의 890511과 일치함을 알 수 있다. 이로부터 전기방사법으로 합성된 as-spun 상태의 나노섬유가 하소 과정을 거치면서 순수한 ZnO 상으로 잘 형성되었다고 판단할 수 있다.

ZnO 나노섬유 기반 glucose 센서의 glucose 농도에 따른 전기적 감응 특성을 CV를 이용하여 평가하였고, 그 결과인 I-V 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 일정 glucose 농도까지는 최대 전류가 증가하며 이 후에는 saturation 되는 경향이 있음을 알 수 있다. Working electrode에서의 glucose 반응은 다음과 같은 화학 반응식을 통해 이루어 진다.<sup>13)</sup>



그리고 platinum counter electrode에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.<sup>13)</sup>

**Table 1.** Comparison of glucose sensitivity between ZnO nanofibers-based sensor and other-types biosensors.

Electrode Material	Sensitivity	Ref.
ZnO nanofibers/Au/glass	10.01nA/cm <sup>2</sup> -μM	Present work
ZnO nanorods/Au/glass	69.8nA/cm <sup>2</sup> -μM	13
HRP/Gox/NHS-EDC/LA-SAM/Au/glass	27.5μA/cm <sup>2</sup> -mM	14
ZnO nanorods - Au nanocomposites/glassy carbon electrode	66.9A/M	15
ZnO nanorods/Si/Ag electrode	106.6μA/cm <sup>2</sup> -mM	16
ZnO hollow nanospheres	65.82μA/cm <sup>2</sup> -mM	17
ZnO nanotubes	21.7μA/cm <sup>2</sup> -mM	18



이러한 glucose 반응을 통하여 얻어진 I-V 곡선으로부터 제작된 센서의 glucose 농도에 따른 감응도를 평가하였고 Fig. 4에 정리하였다. 이 때 감응도는 전류밀도와 glucose 농도의 그래프에서 얻어지는 기울기로 정의한다. 본 연구에서 제작된 ZnO 나노섬유 기반 glucose 센서의 경우, Fig. 4에 나타난 바와 같이 glucose의 농도에 따라 약 10nA/cm<sup>2</sup>-μM의 감응도를 나타낸다.

본 연구에서 구현된 ZnO 나노섬유 기반 glucose 센서의 감응도를 기 보고된 연구사례들과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 각 연구 사례 별로 glucose의 검출 농도나 측정 범위 등이 달라 정확한 비교는 어렵지만 ZnO 나노섬유 기반의 glucose 센서는 선행 연구사례들과 견주어 봤을 때 다소 낮은 감응성을 보여주고 있다. 그 이유는 나노섬유의 경우 나노크기의 입자가 개별 나노섬유를 구성하고 있으며, 이 나노입자로 인하여 전자의 이동도가 상당히 낮게 되며, 이로 인하여 glucose 감응성이 저하될 가능성이 있다. 그러나, 전기방사법으로 합성된 나노섬유의 경우 합성법이 매우 간단하고 경제적인 이점이 있기 때문에 추후, 나노섬유를 이루는 입자의 조절이나 나노섬유의 밀도, glucose oxidase와 나노섬유의 고정여 있어 최적화를 이룬다면 다른 물질의 형태보다 훨씬 우수한 센서 기반 물질로서의 잠재성이 높다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법으로 합성된 ZnO 나노섬유의 표면에 glucose 산화효소를 형성시켜 glucose 센서를 구현하여 glucose 감응 특성을 조사하였다. 전기방사법을 통해 합성된 나노섬유는 SEM 미세구조와 XRD 분석을 통해 나노입자로 이루어진 산화물 형태의 나노섬유로 합성되었고, ZnO 나노섬유를 이용하여 구현한 glucose 센서의 감응도를 CV를 이용하여 평가하였다. glucose 감응도를 나타내는 전류밀도와 glucose 농도 사이의 그래

프를 통해 확인하였을 때, 약 10nA/cm<sup>2</sup>-μM의 감응도를 나타내었고, 추후, 나노섬유의 형태나 나노섬유를 이루는 입자들의 크기에 따른 감응도 변화에 대한 엄밀한 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

#### References

1. N. S. Oliver, C. Toumazou, A. E. G. Cass and D. G. Johnston, *Diabetic Med.*, **26**, 197 (2009).
2. E. H. Yoo and S. Y. Lee, *Sensors*, **10**, 4558 (2010).
3. X. -Y. Lang, H. -Y. Fu, C. Hou, G. -F. Han, P. Yang, Y. -B. Liu and Q. Jiang, *Nat. Commun.*, **4**, 1 (2013).
4. Y. Fan and Y. Huang, *Analyst*, **137**, 1225 (2012).
5. E. Murphy-Pérez, S. K. Arya and S. Bhansali, *Analyst*, **136**, 1686 (2011).
6. X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai and J. Mo, *Anal. Biochem.*, **363**, 143 (2007).
7. A. S. N. Murthy and J. Sharma, *Anal. Chim. Acta*, **363**, 215 (1998).
8. M. Fang, P. S. Grant, M. J. McShane, G. B. Sukhorukove, V. O. Golub and Y. M. Lvov, *Langmuir*, **18**, 6338 (2002).
9. H. Xu, K. Malladi, C. Wang, L. Kulinsky, M. Song and M. Madou, *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 1637 (2008).
10. A. Wei, X. W. Sun, J. X. Wang, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li, Z. L. Dong and W. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 123902 (2006).
11. J. X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li and Z. L. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233106 (2006).
12. A. Katoch, G. -J. Sun, S. -W. Choi, J. -H. Byun and S. S. Kim, *Sens. Actuators, B*, **185**, 411 (2013).
13. J. Y. Kim, S. -Y. Jo, G. -J. Sun, A. Katoch, S. -W. Choi and S. S. Kim, *Sens. Actuators, B*, **192**, 216 (2014).
14. J. Y. Kim, T. Nakayama, J. -H. Kim and S. S. Kim, *J. Sensor Sci. Tech.*, **23**, 295 (2014).
15. Y. Wei, Y. Li, X. Liu, Y. Xian, G. Shi and L. Jin, *Sens. Actuators, B*, **26**, 275 (2010).
16. R. Ahmad, N. Tripathy, J. H. Kim and Y. -B. Hahn, *Sens. Actuators, B*, **174**, 195 (2012).
17. B. Fang, C. Zhang, G. Wang, M. Wang and Y. Ji, *Sens. Actuators, B*, **155**, 304 (2011).
18. T. Kong, Y. Chen, Y. Ye, K. Zhang, Z. Wang and X. Wang, *Sens. Actuators, B*, **138**, 344 (2009).