

보론 도핑 다이아몬드로 표면처리된 탄소섬유 기반의 글루코스 검출용 비효소적 바이오센서

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2019년 5월 8일 접수, 2019년 6월 17일 수정본 접수, 2019년 7월 1일 채택)

Nonenzymatic Sensor Based on a Carbon Fiber Electrode Modified with Boron-Doped Diamond for Detection of Glucose

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124, Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 8 May 2019; Received in revised form 17 June 2019; accepted 1 July 2019)

요 약

본 연구에서 우리는 보론 도핑된 다이아몬드 나노물질을 이용하여 유연성 탄소 섬유 기반의 전극(CF-BDD 전극)을 개발하고, 이를 비효소적 글루코스 센서에 적용하여 전기화학적 특성을 확인하였다. 이 전극은 탄소 섬유 표면에 정전하 자기조립법을 이용하여 BDD 층을 증착하여 제작하였다. 이 전극 물질의 표면 구조는 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, 전기화학적 특성 및 센싱 성능 분석은 시간대전류법(CA)와 순환전압 전류법(CV), 전기화학 임피던스(EIS)으로 실행하였다. 제작된 CF-BDD 전극은 산화-환원 화학종과 전극 계면 간의 effective direct electron transfer와 large effective surface area, high catalytic activity의 우수한 특성들을 보였다. 결과적으로, CF 센서와 비교에서 CF-BDD 센서는 더 넓은 선형 농도 범위(3.75~50 mM)와 더 빠른 감응 시간(3초 이내), 더 높은 감도(388.8 nA/mM) 등의 향상된 센싱 특성을 보였다. 따라서, 본 연구에서 개발된 전극 물질은 다양한 전기화학 센서 뿐 아니라, 웨어러블 센서 소재로도 활용 가능할 것으로 기대된다.

Abstract – In this study, we demonstrated that the nonenzymatic glucose sensor based on the flexible carbon fiber bundle electrode with BDD nanocomposites (CF-BDD electrode). As a nano seeding method for the deposition of BDD on flexible carbon fiber, electrostatic self-assembly technique was employed. Surface morphology of BDD coated carbon fiber electrode was observed by scanning electron microscopy. And the electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. This CF-BDD electrode exhibited a large surface area, a direct electron transfer between the redox species and the electrode surface and a high catalytic activity, resulting in a wider linear range (3.75~50 mM), a faster response time (within 3 s) and a higher sensitivity (388.8 nA/mM) in comparison to a bare CF electrode. As a durable and flexible electrochemical sensing electrode, this brand new CF-BDD scheme has promising advantages on various electrochemical and wearable sensor applications.

Key words: Flexible electrode, Non-enzymatic sensor, Glucose, Boron-doped diamond, Carbon fibers

1. 서 론

전기화학적 센서는 주로 의료용 질병 진단용으로 적용되고 있으며, 최근에는 심장 박동, 체온, 혈압, 피부전도, 포도당 수치, 혈중

산소 농도 등 신체 정보 모니터링을 통한 신체 건강 진단에 대한 관심이 높아지면서 헬스케어 적용을 위한 웨어러블 센서(wearable sensor) 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 특히, 당뇨병 환자들은 평소에도 혈당 측정을 위해 혈당 센서를 갖고 다녀야 하며, 자신의 하루 24시간 동안의 혈당 수치를 파악하여 관리하는 것이 이 무엇보다 중요하기 때문에 휴대가 쉽고, 실시간-지속적으로 모니터링할 수 있는 혈당 센서 개발이 필요하다. 이런 센서들은 착용자의 건강에 관한 중요한 정보를 실시간으로 제공하는 것이 핵심적인 역할이기 때문에[3] 사용자들은 이들을 몸에 착용할 필요

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mjsong@skuniv.ac.kr

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.

가 있으며, 사용자들은 크기가 작고, 휴대가 용이하며 조작성이 편리한 웨어러블 센서를 갖기를 원한다. 지금까지 웨어러블 센서는 가볍고, 내구성이 있는 유연성 전극을 사용하여 주로 개발되고 있다. 대부분의 유연성 전극들은 폴리이미드(키펀)이나 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리테트라프루오르에틸렌(테프론)과 같은 유연성 기판에 스크린 프린팅 공정을 이용하여 제작하였다. 그러나, 이런 소재의 전극들은 패터닝 전극의 기계적 변형 및 균열 등으로 인해 전기적 특성 및 전기화학적 성능에 좋지 않은 영향을 미친다. 따라서, 고성능 웨어러블 전자 장치 개발을 위해 인텔리전트 패브릭(intelligent fabrics)이나 스마트 텍스처(smart textiles)와 같은 유연성 소재들이 차세대 전극 재료들로 주목 받고 있다[4].

화학적, 물리적, 광학적 및 기계적 특성이 우수한 탄소 기반의 나노 물질들은 다양한 전기화학 센서의 active electrode material로 널리 사용되고 있다. 특히, 탄소 섬유(carbon fiber)나 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene)과 같은 물질은 넓은 표면적과 높은 전기 전도성, 견고한 기계적 특성 및 우수한 화학적 안정성 뿐 아니라 유연성을 갖는 전극 소재이기 때문에, 많은 연구자들은 이를 기반으로 다양한 유연성 소재의 전극 물질들을 개발하기 위해 많은 연구를 진행하고 있다. 또한, 전도성 boron-doped diamond (BDD) 물질은 그 자신이 갖는 고유한 특성(e.g., low background current와 wide potential window, quasi-reversible electron transfer kinetics, enhanced signal-to-noise ratio (S/N)) 덕분에 전기화학적 센서에서 낮은 검출 한계(detection limit)와 넓은 선형 구간, 높은 감도(sensitivity) 등의 우수한 성능들을 이끈다[5].

본 연구에서, 우리는 유연성을 갖는 탄소 기반의 새로운 전극 물질을 개발하고 이를 기반으로 비효소적 전기화학 글루코스 센서에 적용하였다. 개발된 전극 물질은 탄소 섬유 표면에 BDD 층을 형성시켜 표면 개질하였으며, 탄소 섬유와 BDD의 시너지 효과에 의해 향상된 전기화학적 특성 및 센싱 성능을 보일 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 Asbury Graphite Mills, Inc. (New Jersey, USA)사의 탄소 섬유(carbon fiber; AGM 99)를 사용하였으며, AGM 99 섬유는 bundle의 지름이 대략 200 μm 이고, 탄소 함유량은 99% 이상이며, 전기저항은 14 $\mu\Omega$ 정도의 물성을 갖는 제품이다. D-글루코스는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였으며, potassium ferricyanide ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)와 potassium hexacyanoferrate (III) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), sodium hydroxide (NaOH), poly (diallyldimethyl ammonium chloride (PDDA; 분자량 400,000~500,000)와 poly sodium 4-styrene sulfonate (PSS; 분자량 70,000)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)을 통해 얻었다. 다이아몬드 나노분말(평균 입자크기=3.2 nm)은 JinGanFuan New Material Development Co. Ltd에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 보론 도핑 다이아몬드로 표면 처리된 탄소 섬유 기반의 전극 (CF-BDD) 제작

CF-BDD 전극은 정전하 자기조립법[6]과 hot-filament chemical vapor deposition (HF-CVD) 공정을 이용하여 탄소 섬유 표면 위에

BDD 층을 형성시켜 제작하였다. 우선, 정전하 조립법을 이용하여 다이아몬드 나노입자를 탄소 섬유 표면에 seeding 하기 위해, 다이아몬드 나노입자들은 음전하를 띠는 PSS 고분자를 이용하여 처리하고 탄소 섬유는 양전하를 띠는 PDDA 고분자를 이용하여 표면을 처리해준다. 이 때, PSS 고분자 용액은 200 mL 증류수에 10 vol% PSS 고분자를 첨가하여 제조하고, 이 용액 안에 0.5 g의 다이아몬드 나노분말을 넣고 attritional milling 공정을 1000 rpm 하에서 6시간 동안 진행한다. 이 제조된 용액을 PSS-ND 용액으로 표기하도록 한다. 탄소 섬유도 같은 방법으로 10 vol% PDDA 고분자 용액 안에 10분 동안 넣은 후, 증류수로 세척하고 질소 가스로 건조하여 준비한다. PDDA 고분자 처리된 탄소 섬유를 PSS-ND 용액에 12시간 동안 넣어두면 음전하를 띠는 ND들이 정전기적 인력에 의해 양전하를 띠는 탄소 섬유 표면에 부착된다. 이렇게 준비된 샘플은 1% CH_4 와 0.05% B_2H_6 , 98.95% H_2 로 구성된 혼합 기체(total flow rate = 100 sccm)를 사용하여 60분 동안 증착 공정(850 $^\circ\text{C}$, 10 kPa, 2.7 kW)을 거쳐 최종 CF-BDD 전극 물질을 제작하였다.

2-3. 분석방법

제작된 BDD-CF 전극 물질의 표면을 필드 방사 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 분석하였다. 전기화학적 센서 특성을 측정하기 위해 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands)와 3전극 시스템을 사용하여 시간대전류법(chronoamperometry, CA)과 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행되었다. 본 연구에서 전기화학적 3전극 셀 시스템은 상대전극으로 백금 와이어를, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을, 작업전극으로 CF-BDD와 CF 전극을 각각 사용하였다. 이 때, BDD 박막의 효과를 확인하기 위해 CF 전극을 대조군으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 합성된 CF-BDD 전극에 대한 SEM 이미지이다. 탄소 섬유 한 가닥의 두께는 약 5 μm 정도이며, 탄소 섬유 표면 위에 BDD 층이 전반적으로 균일하게 형성됨으로써 CF 표면개질이 이루어졌다.

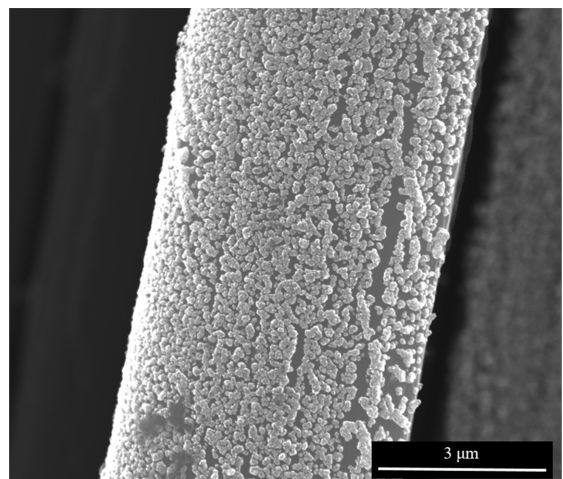


Fig. 1. SEM image of the boron doped diamond layer on carbon fiber.

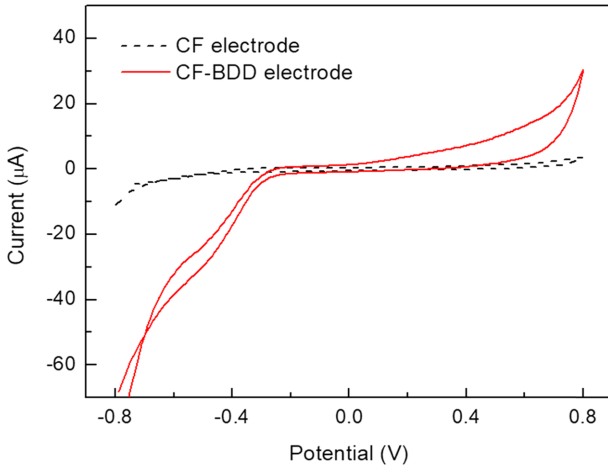


Fig. 2. Cyclic voltammograms of CF and CF-BDD electrodes in a 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV/s.

Fig. 2은 0.1 M NaOH 수용액에서 CF 전극과 CF-BDD 전극에 대한 순환전류법(CV) 그래프이다. 이 때, 주사 속도는 50 mV/s이며, -0.8~0.8 V의 전압 구간에서 측정되었다. CF-BDD 전극은 CF 전극에 비해 훨씬 더 높은 background current를 보였으며, 이는 탄소 섬유 표면에 BDD 층이 성공적으로 형성된 것을 의미한다[7].

CF-BDD 전극의 전기화학적 성질을 조사하기 위해, 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 를 포함한 0.1 M KCl 용액에서 CV를 측정하였다(Fig. 3). CF 전극의 경우, anodic peak current (i_{pa})와 cathodic peak current (i_{pc})는 각각 0.076 mA (anodic peak potential (E_{pa}) = +0.617 V)와 -0.18 mA (cathodic peak potential (E_{pc}) = -0.059 V)이며, 이들의 peak potential separation (ΔE_p)는 약 0.558 V이다. 반면에, CF-BDD 전극은 E_{pa} = +0.31 V (i_{pa} = 0.204 mA)와 E_{pc} = 0.175 V (i_{pc} = -0.184 mA)에서 뚜렷하고 향상된 한 쌍의 준가역 산화-환원 피크(quasi-reversible redox peaks)를 보이며, 이 때 ΔE_p 는 약 0.135 V이다. 작은 ΔE_p 는 전극과 산화 화학종 간의 효율적인 direct electron transfer가 이루어지는 것을 의미하므로, 결과적으로 전자 전달 속도를 향상시켜 센서의 감응 시간을 단축시키다[8,9]. 또한, 향상된 peak current는 실제 전기화학반응이 일어날 수 있는 effective surface area의 증가를

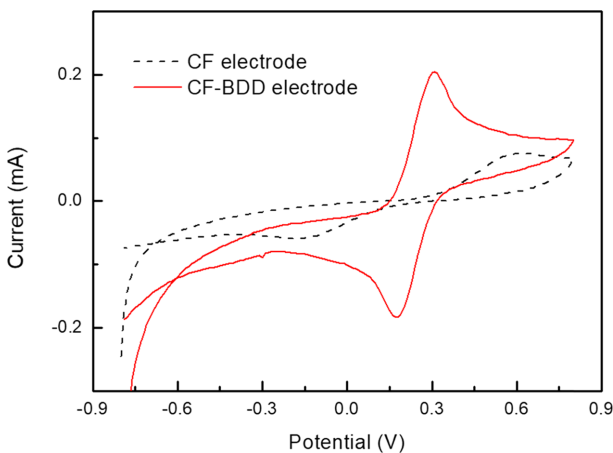


Fig. 3. Cyclic voltammograms of CF and CF-BDD electrodes in a 3 M KCl solution containing 10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a scan rate of 50 mV/s.

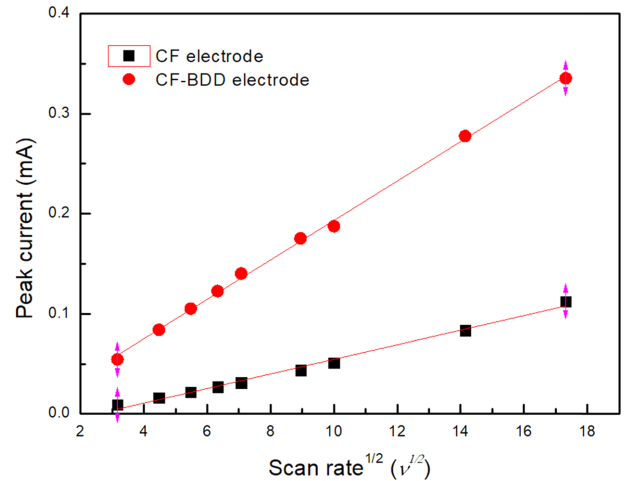


Fig. 4. I_p vs. $v^{1/2}$ plots for determining the effective surface area of the CF and CF-BDD electrodes.

의미한다[10]. 이 결과들로부터 CF-BDD 전극이 CF 전극에 비해 훨씬 더 넓은 effective surface area와 더 우수한 electrochemical activity를 보임을 확인할 수 있다.

10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 포함한 3 M KCl 용액을 이용하여 합성된 전극들에 대한 다양한 주사속도(scan rate)에 따른 CV를 측정하였다. 일반적으로 흡착 화학종들에 대한 peak current (i_p)는 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$)에 비례한다는 사실은 잘 알려져 있다[11]. Fig. 4는 두 전극들에 대한 주사속도와 peak current 간의 관계를 plot한 결과이다. 그래프에서 보이듯이, CF 전극과 CF-BDD 전극에 대한 peak current는 주사속도의 제곱근에 비례하여 선형적으로 나타났다. 이것은 두 전극 모두, 각 전극에서의 전기화학 반응은 거의 가역적이며 전기 이중층 영역에서의 물질 전달 현상은 주로 확산에 의해 제어된다는 것을 의미한다[12].

전극들의 effective surface area을 계산하기 위해 Randles-Sevcik equation을 이용하였다[11]. 이 식을 전극의 effective surface area (A)에 대해 나타내면 다음 식 (1)과 같다.

$$A = \frac{I_p}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}} \quad (1)$$

여기서, A = 전극의 effective surface area; I_p = 산화-환원 화학종의 peak current; n = 산화-환원 반응에 참여하는 전자수; v = 주사속도; D_0 = 용액 내에서 분자의 확산계수; C_0^* = bulk solution에서 probe molecules 농도이다. 식 (1)에서 보듯이, 전극의 effective surface area (A)는 Fig. 4에서 직선의 기울기(slope) 값에 해당되는 $I_p/v^{1/2}$ 에 비례한다. 이로부터 계산된 두 전극들에 대한 effective surface area 값들은 Table 1에 나타내었다. CF-BDD 전극의 유효 면적은 CF 전극에 비해 약 2.7배의 크게 나타났다. CF-BDD 전극의 유효면적 증가는 탄소 섬유 표면에 증착된 embossed BDD film에 의해 기인한 것이라 할 수 있다.

전극의 계면 특성을 확인하기 위해 두 전극에 대해 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 측정하였다. 이 실험은 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 를 포함한 0.1 M KCl 용액을 사용하였으며, 자세한 측정 조건은 다음과 같다.

Table 1. Effective surface areas according to the modified BDD-CNT hybrid electrodes

Electrode	Randles' slope	Correlation coefficient (R)	Effective surface area (cm ²)
CF	0.00728	0.99111	0.0647
CF-BDD	0.01969	0.99836	0.1749

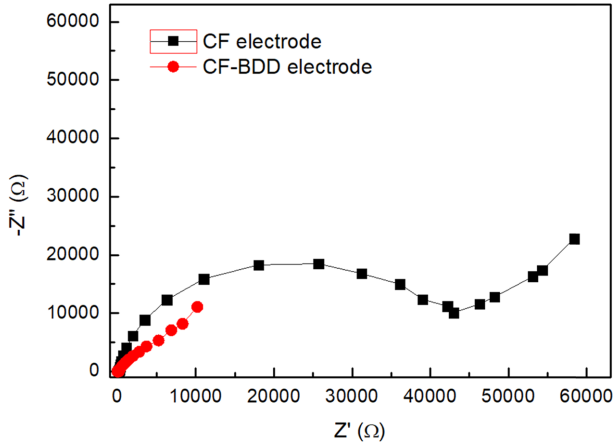


Fig. 5. Nyquist plot of the EIS for CF and CF-BDD electrodes in a 0.1 M KCl solution including 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} at 0.23 V (for CF electrode) and 0.065 V (for CF-BDD electrode) of formal potential.

Frequency range = 10⁻¹~10⁵ Hz; the amplitude of the applied sine wave potential = 5 mV; formal potential = 0.23 V (CF 전극의 경우), 0.065 V (CF-BDD 전극의 경우). EIS diagram의 전형적인 Nyquist plot에서 x축과 y축은 각각 cell impedance의 실수부와 허수부를 표시하며, 이 spectrum은 높은 주파수 범위에서의 반원형 부분 (semicircular portion)과 낮은 주파수 범위에서의 선형 부분(linear portion)을 포함한다. 반원 부분은 electron-transfer limited process에 관여하고, 그것의 diameter는 electron transfer resistance (R_{et})와 해당되며 이 R_{et} 값은 전극 계면에서 redox probe의 electron-transfer kinetics을 제어한다. 반면에, 선형 부분은 diffusion limited process를 나타낸다[10]. Fig. 5은 CF 전극과 CF-BDD 전극에 대한 EIS diagram을 보여준다. CF-BDD 전극의 electron transfer resistance는 약 240 Ω 정도로, CF 전극의 45 kΩ에 비해 훨씬 작은 값을 갖는다. 이것은 높은 농도로 도핑된 BDD 층이 electron pathway로서 중요한 역할을 했기에 electrical conductivity가 높아지면서 결과적으로 CF-BDD 전극은 크게 향상된 electron transport property를 가지게 되었다.

BDD-CF 전극에서의 다양한 글루코스 농도에 대한 response current를 조사하기 위해 +0.7 V의 전압을 가하여 amperometry 방법으로 측정하였다. Fig. 6은 다양한 글루코스 농도에 대한 CF 센서와 CF-BDD 센서의 calibration plot를 보여준다. CF 센서는 21~50 mM의 선형 농도 구간 내에서 약 6.25 nA/mM (R = 0.9974)의 감도(sensitivity)와 7초 정도의 response time을 보였다. CF-BDD 센서의 경우, 감도는 388.86 nA/mM (R = 0.9937)이고, 선형 농도 구간은 3.75~50 mM이며 response time은 3초 이내로 나타났다. 여기서 response time은 saturated current value의 90%에 도달하는데 걸리는 시간으로 정의한다. 따라서, 본 연구에서 개발한 CF-BDD 센서는 CF 센서에 비해 넓은 effective surface area와 효율적인 direct electron transfer 등의 향상된 analytical property 덕분에 높은 감도와 넓은 선형 농도 구간, 낮은 detection limit, 빠른 response time

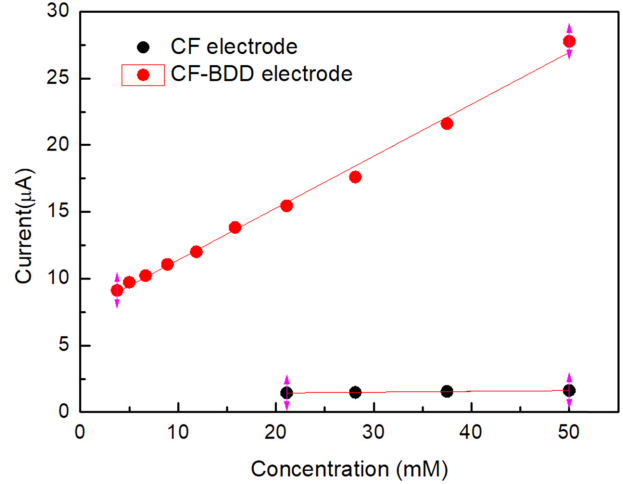


Fig. 6. Calibration curves of CF and CF-BDD electrodes for glucose concentrations.

의 센싱 특성을 가졌다. 이런 성능 향상은 BDD 기반의 하이브리드 나노물질의 시너지 효과에 의한 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 탄소 섬유(CF)를 기반으로 하는 유연성 전극 물질의 개발과 이를 적용한 비효소적 글루코스 센서 개발에 대한 것이다. 전극 물질의 성능을 향상시키기 위해 정전하 자기 조립법을 이용하여 높은 농도로 도핑된 BDD 나노물질을 도입하여 탄소 섬유 표면을 개질하였다. BDD가 접목된 탄소 섬유 기반의 센서는 BDD의 고유한 특성들(e.g. 낮은 background current, 넓은 potential window)과 증가된 effective surface area, 효과적인 direct electron transfer 등의 analytical property 덕분에 전기화학적 센싱 성능이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 개발한 CF-BDD 전극 물질은 전기화학 센서 뿐 아니라, 여러 분야의 센서 소재로 활용 가능하며, 더불어 본 연구는 유연성 소재 개발의 기초 연구로, 다양한 방법을 이용한 탄소 섬유의 표면 개질을 통해 고성능 유연성 소재 개발과 더 나아가 여러 분야의 웨어러블 센서 소재 개발에도 응용 가능할 것이라 사료된다.

감 사

본 연구는 2019년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

References

1. Lu, F., Bo, L., Guang, Y., Yichuan, H., Qin, Z. and Xuesong, Y., "A Needle-type Glucose Biosensor Based on PANI Nanofibers

- and PU/E-PU Membrane for Long-term Invasive Continuous Monitoring” *Biosens. Bioelectron.*, **97**, 196-202(2017).
- Lee, S. J., Yoon, H. S., Xuan, X. and Park, J. Y., “A Patch Type Non-enzymatic Biosensor Based on 3D SUS Micro-needle Electrode Array for Minimally Invasive Continuous Glucose Monitoring” *Sens. Actuators B*, **222**, 1144-1151(2016).
 - Yang, Y. L., Chuang, M. C., Lou, S. L. and Wang, J., “Thick-film Textile-based Amperometric Sensors and Biosensors” *Analyst*, **135**(6), 1230-1234(2010).
 - Windmiller, J. R. and Wang J., “Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: a Review” *Electroanalysis*, **25**(1), 29-46(2013).
 - Perret, A., Haenni, W., Skinner, N., Tang, X. M., Gandini, D., Comninellis, C., Correa, B. and Foti, G., “Electrochemical Behavior of Synthetic Diamond Thin Film Electrodes” *Diamond Relat. Mater.*, **8**(2), 820-823(1999).
 - Lee, S. K., Kim, J. H., Jeong, M. G., Song, M. J. and Lim, D. S., “Direct Deposition of Patterned Nanocrystalline CVD Diamond Using an Electrostatic Self-assembly Method with Nanodiamond Particles” *Nanotechnology*, **21**(50), 505302(2010).
 - Du, J., Yue, R., Yao, Z., Jiang, F., Du, Y., Yang, P. and Wang, C., “Nonenzymatic Uric Acid Electrochemical Sensor Based on Graphene-modified Carbon Fiber Electrode” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **419**, 94-99(2013).
 - Wu, J. and Qu, Y., “Mediator-free Amperometric Determination of Glucose Based on Direct Electron Transfer Between Glucose Oxidase and an Oxidized Boron-doped Diamond Electrode” *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**(7), 1330-1335(2006).
 - Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I. A., Liu, J. and Lin, Y., “Glucose Oxidase-graphene-chitosan Modified Electrode for Direct Electrochemistry and Glucose Sensing” *Biosens. Bioelectron.*, **25**(4), 901-905(2009).
 - Upadhyay, S., Rao, G. R., Sharma, M. K., Bhattacharya, B. K., Rao, V. K. and Vijayaraghavan, R., “Immobilization of Acetylcholinesterase-choline Oxidase on a Gold-platinum Bimetallic Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode for the Sensitive Detection of Organophosphate Pesticides, Carbamates and Nerve Agents” *Biosens. Bioelectron.*, **25**(4), 832-838(2009).
 - Bard, A. J. and Faulkner, L. R., “Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications” Wiley, New York, 2001.
 - Felix, S., Chakkravarthy, B. P., Jeong, S. K. and Grace, A. N., “Synthesis of Pt Decorated Copper Oxide Nanoleaves and Its Electrochemical Detection of Glucose” *J. Electrochem. Soc.*, **162**(6), H392-H396(2015).