

나노 다공성 표면 전극 위의 확산 모델

박진형[†] (서울대)· 박세진[†] (서울대)· 정택동* (성신여대)· 김희찬[†] (서울대)

The diffusion model on the electrodes with nano-porous surfaces

Jin Hyoung Park, Sae Jin Park, Taek Dong Chung, Hee Chan Kim

Key Words : Velocity of chemical reaction(화학반응속도), nano-pore(나노 동공), 2D-FDM(2 차 유한 요소법), diffusion model(확산모델)

Abstract

One of the good ways to raise the rate of the electrochemical reaction is to broaden the effective surface area of the electrode by developing cylindrical nano-pores on the surfaces. The numerous pores of several nanometer in diameter can be used to enhance a specific faradaic reaction so that the nano-porous structure attract keen attention in terms of implication of new bio/chemical sensors, in which no chemical modification is involved. Amperometric glucose sensor is a representative example that needs the selective enhancement of glucose oxidation over the current due to physiological interferents such as ascorbic acid. The present paper reports how the ascorbic acid and glucose diffuse around the nano-porous surface by simulation study, for which 2D-FDM (Finite Difference Method) was adopted. The results of the simulation not only consist with those from electrochemical experiments but also reveal valuable potential for more advanced application of the nano-porous electrode.

1. 서 론

나노 동공 구조에 대한 관심이 높아지면서 그 응용에 관한 활발한 연구가 이루어 지고 있다. 그 결과 나노 크기의 동공 구조를 이용한 비 효소 혈당 센서가 최근 개발되었다.[1] 현재 사용되고 있는 모든 혈당 센서들은 혈중 분자들 중 혈당에 대한 선택성을 높이기 위하여 당산화효소 (Glucose Oxidase)를 사용하고 있으나, 효소를 이용한 센서는 불안정하고 재사용이 불가능하다는 단점이 있다. 또한 상업적으로도 유통기한(shelf-life)에 제약이 있어 심각한 비용 상승의 문제점을 안고 있다. 그러나 평평한 백금 전극 센서에서 효소를 사용하지 않고도 나노 동공 구조를 이용하여 혈당에 대한 선택성을 개선함으로써 혈당을 측정할 수 있는 유효한 신호를 얻을 수 있게 되었다. 이에 따라, 기존의 혈당센서보다 훨씬 외

부의 영향으로부터 자유로운 혈당 센서의 가능성이 열리게 되었다.

이와 같이 많은 응용 가능성을 가지고 있는 나노 동공 구조는 아직 물리, 화학적인 이론적 기반이 미비하다. 그 중 나노 동공 구조 내부로의 분자 확산 모델을 검증할 수 있는 컴퓨터 모의실험을 위한 알고리즘은 보다 효과적인 나노 동공 구조 연구에 가장 필요한 부분들 중의 하나이다. 그러나 현재까지 이러한 나노 크기의 동공 속으로 분자들이 확산되어 들어가는 현상을 컴퓨터로 모의 실험을 할 수 있는 알고리즘이 개발되어 있지 않다.

본 논문에서는 나노 동공 표면 구조를 가진 전극 속으로 확산되어 들어가는 분자들의 거동을 수학적 확산 모델에 기반하여 컴퓨터 모의 실험을 실시 하였으며 실제 화학 실험의 결과와 비교를 통해 그 타당성을 검증하였다. 또한 나노 동공 구조의 혈당 센서가 혈중에서 아스코르브 산과 비교하여 글루코스에 대한 선택성을 가진다는 사실을 확산 모델로 검증 가능성을 보여 주었다. [1],[2] 평면 전극과 나노 동공 구조를 가지는 전극을 모델로 하여 2 차원 유한 차분법을 사용하여 컴퓨터 모의 실험을 실시하였으며 Mathwork 사의 Matlab 6.1 을 사용하였다.

[†] 서울대학교 공과대학 협동과정 의용생체공학 협동과정

E-mail : lila2@melab.snu.ac.kr
TEL : (02)760-3128 FAX : (02)745-7870

* 성신여자대학교 화학과

2. 계의 분석

2.1 기본 방정식

글루코스와 아스코르브 산이 전극과 반응하는 과정은 비가역 과정이기 때문에, 평면 전극과 나노 동공 전극과의 반응은 식 2-1 을 따른다.[1]

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (2-1)$$

C : 농도 (mol / cm³)

D : 확산계수 (cm² / s)

2.2 초기조건

식 2-1 의 해를 구하기 위해서는 경계조건과 초기 조건이 필요하다. 초기조건으로 글루코스와 아스코르브 산의 경우, 각각 C_{0glucose} = 5 mmol/L, C_{0ascorbic} = 0.1 mmol/L 이다. 이는 사람의 몸 속에 평균적으로 존재하는 양이다.

2.3 경계조건

자세한 전극에 대한 위치는 Fig1 에 나타나 있다.

2.3.1 전극면

전극부분의 경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$D \frac{dC}{dx} = kC \quad (2-2)$$

k : 반응상수

식 2-2 에서 아스코르브 산의 반응 상수는 실험값과 비교하면서 설정하였는데 아스코르브 산의 반응상수는 글루코스 보다 수천배 큰 것으로 알려져 있으나 본 논문에서는 단지 전자를 주고받는 속도가 아닌 복합적인 속도개념으로 보고 10⁷ 배로 설정하였다.[3]

2.3.2 전극 외의 좌측과 우측면

전극외의 좌측과 우측에서는 글루코스나 아스코르브산의 입출입이 평형을 이룬다.

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad (2-3)$$

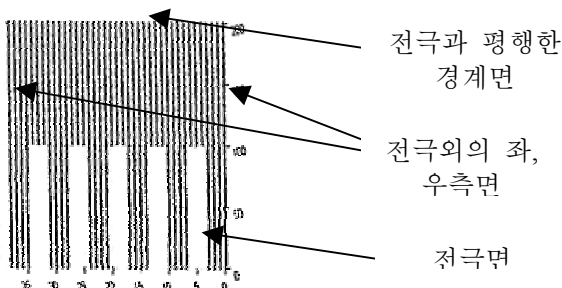


Fig 1. 실험에 사용한 전극모형의 분할

2.3.3 전극과 평행한 경계면

혈중에서는 내에서는 글루코스와 아스코르브 산이 일정한 양으로 유지되기 때문에 전극과 평행한 경계면에서는 식 2-4 의 조건을 이루게 된다.

$$C = C_0 \quad (2-4)$$

3. 컴퓨터 모의실험

3.1 수치 해석적 등가 방정식

유한차분법을 이용하여 모의실험을 하기 위해서는 식 2-1 이 식 3-1 과 같은 수치 해석적인 방법으로 표현되어야 한다.[4]

$$\frac{C_{i,j}^{t+\Delta t} - C_{i,j}^t}{\Delta t} = D \left(\frac{C_{i+1,j}^t - C_{i,j}^t + C_{i-1,j}^t}{(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} + \frac{C_{i,j+1}^{t+\Delta t} - C_{i,j}^{t+\Delta t} + C_{i,j-1}^{t+\Delta t}}{(y_{j+1} - y_j)(y_j - y_{j-1})} \right) \quad (3-1)$$

식 3-1 에서 i 와 j 는 각각 x 와 y 의 좌표행렬의 인덱스를 나타낸다. t 는 반복 연산한 횟수를 나타낸다. 매번 반복할 때마다 Δt 씩 시간이 증가하게 되는데 Δt 에 대해서 다음과 같은 조건을 만족해야만 안정적인 컴퓨터 모의 실험을 수행할 수 있게 된다.[4]

$$\Delta t \leq \frac{1}{8} \left(\frac{\Delta x^2 + \Delta y^2}{D} \right) \quad (3-2)$$

한편 식 2-2 와 2-3 은 각각 식 3-3, 3-4 로 표현된다.

$$D \frac{C_{i+1,j}^t - C_{i,j}^t}{x_{i+1} - x_i} = kC_{i,j}^t \quad \text{또는} \quad D \frac{C_{i,j+1}^t - C_{i,j}^t}{y_{j+1} - y_j} = kC_{i,j}^t \quad (3-3)$$

$$C_{i+1,j}^t = C_{i,j}^t \quad \text{또는} \quad C_{i,j+1}^t = C_{i,j}^t \quad (3-4)$$

마지막으로 전극과 평행한 경계면은 농도가 일정해야 하므로 C₀ 의 값을 항상 일정하기 유지시켜야 한다.

3.2 2 차원 면분할

유한 차분법은 편미분 방정식의 근사해를 구하는 방법중의 하나로써 계산 영역의 차원과 실제 구하고자 하는 영역의 차원이 일치한다. 따라서 2 차원 나노 동공 전극 또는 평면 전극의 모의실험을 위

해서는 2 차원 면분할이 선행되어야 한다. 면분할은 Fig 1 과 같이 구현되었다. 보는 바와 같이 나노 동공 구조는 나노 동공 구조는 그 형태적 특성상 알고리즘이 복잡한 유한 요소법을 사용하지 않고 유한 차분법을 사용하는 것이 더 간편한 알고리즘으로 구현 된다는 것을 알 수 있다.

한편, 식 3-2 에서 나노 동공 구조의 컴퓨터 모의 실험의 제약이 발생한다. 즉, 직경이 나노 크기이기 때문에 동공 내의 확산을 모의실험 하기 위해서는 Δx 또는 Δy 의 크기를 수 나노 크기로 정해야 한다. 따라서 Δt 가 10^{-10} 초 이하가 되어야 한다. 즉, 수초 범위에서의 나노 동공 내 확산을 보기 위해서는 긴 컴퓨터 계산 시간이 요구된다. 따라서, 본 논문에서 사용한 유한 차분법에서는 정사각형을 사용하지 않고 직사각형을 사용하여, 동공 부분에서 자세하게 표현하고, 동공을 벗어난 부분에서는 동공과 멀어질수록 Δy 를 커지도록 하여 계산 수행시간을 단축 하였다.

3.3 실험 조건

나노 동공 전극 내의 확산계수를 외부의 확산계수보다 1000 배 적게 하였으며 글루코스의 반응계수는 아스코르브 산의 반응 계수보다 10^7 배 작게 하였다. 이 수치는 평면 전극에서 시간이 30 초 이상 지났을 때 아스코르브 산의 전류의 양과 글루코스의 전류의 양이 같아지는 계수이다. 즉, 실제 실험에서와 같이 나노 동공 구조에 있어서 전적으로 거칠기 계수에 비례하여 글루코스의 전류 양이 나타나도록 조건을 잡은 것이다.

Table 1 실험에 필요한 계수

D(동공 외부)	$6.4935 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$
D(동공 내부)	$6.4935 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$
k (Glucose)	$3.3 \times 10^{-7} \text{ cm} / \text{s}$
k (Ascorbic Acid)	1
C0 (Glucose)	6 mmol/L
C0(Ascorbic Acid)	0.5 mmol / L

4. 결 과

4.1 평면 전극

$$i(t) = \frac{nFAD^{0.5}C_0^*}{\pi^{0.5}t^{0.5}} \quad (4-1)$$

아스코르브 산과 글루코스에 의한 전류가 시간이 지난 후에는 코트렐 식(식 4-1)을 따름을 알 수

있었으며 평면 전극에 있어서 단위 면적당 아스코르브 산의 전류의 양이 글루코스의 전류의 양보다 초기에는 수십 배 정도 많아지다가 3.8 초 이후부터는 Fig 5 에서 보는 바와 같이 서서히 두 전류의 크기가 수렴하는 양상을 보이게 된다. 이러한 결과는 실험결과와 일치하는 결과를 보여준다.

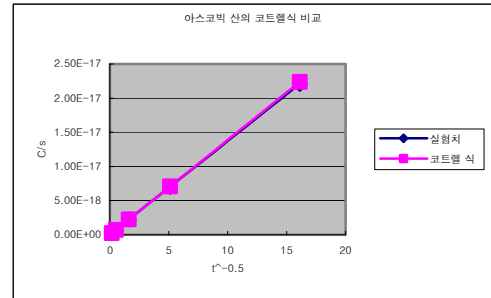


Fig 2. 아스코르브 산의 코트렐 식과 실험값의 일치

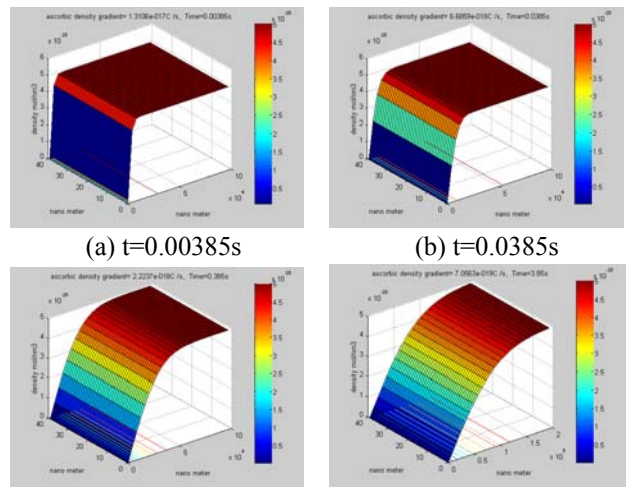


Fig 3. 아스코르브 산의 평면전극에서의 반응

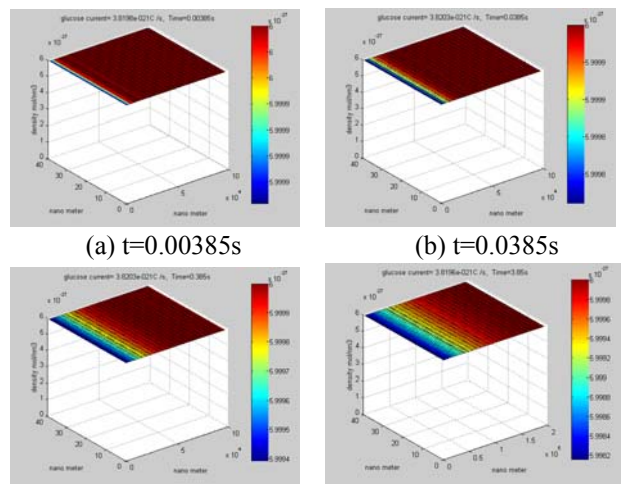


Fig 4. 글루코스의 평면전극에서의 반응

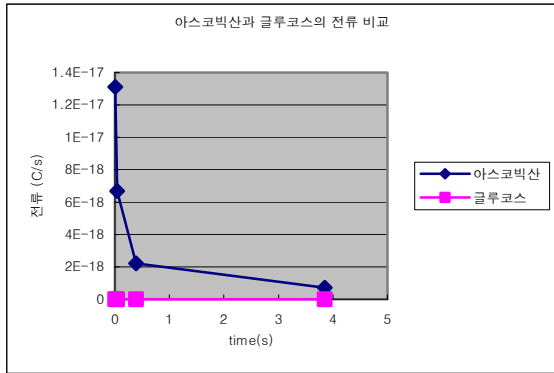


Fig 5. 평면전극에서의 아스코르브산과 글루코스의 전류 비교

4.2 나노 동공 전극

나노 동공 전극에 있어서는 평면 전극과는 달리 글루코스의 전류가 아스코르브 산의 전류보다 거칠기 계수[1]에 비례하여 커졌다. 실제 실험에서도 이러한 결과를 보였으며, 실험치 예측 및 이론적 검증의 기반이 되었다. Fig 8 에서 보는 바와 같이, Fig 5 와는 달리 수렴 속도가 늦고 거의 일정한 격차를 두고 평행하게 전류를 내는 경향을 지닌다.

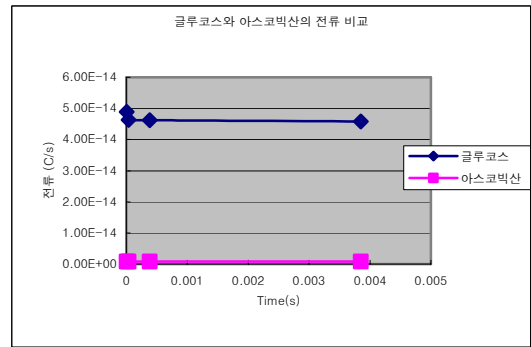


Fig 8. 나노 동공 전극에서의 아스코르브 산과 글루코스의 전류 비교

참고문헌

- (1) Sejin Park et al, 2003 submitted, "A New Glucose Sensor based on Mesoporous Platinum", Anal Chem., P1-7
- (2) Allen J.Bard, "Electrochemical Method", Wiley, 2nd ed, chap12, p482.
- (3) Holger Ernst, Meinhard Knoll, "Electrochemical characterization of uric acid and ascorbic acid at a platinum electrode", Analytica Chimica Acta 449(2001) 129-134
- (4) Chapra, Steven C , 2001, "Numerical Methods for Engineers" McGraw Hill, 4th ed, chap28,29,30,31

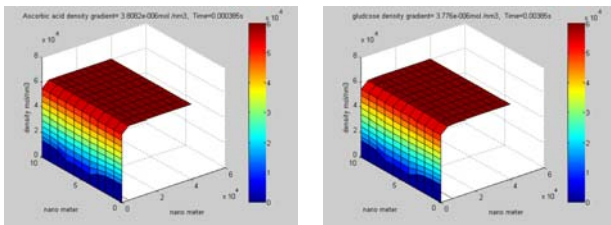


Fig 6. 아스코르브산의 나노 동공 전극에서의 반응

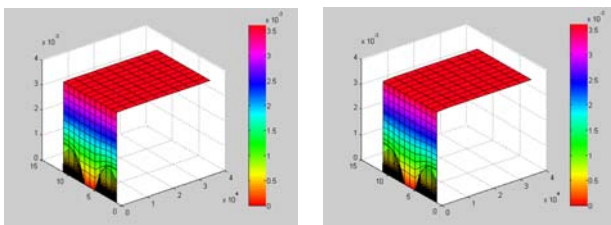


Fig 7. 글루코스의 나노 동공 전극에서의 반응

5. 결 론

컴퓨터 모의 실험에 있어서 안정성의 문제와, 나노 크기의 동공과 밀리미터 단위의 공간속에서