나노 다공성 표면 전극 위의 확산 모델

。박진형*, 박세진*, 정택동**, 김희찬*
*서울대학교 공과대학 협동과정 의용생체공학 전공
** 성신 여자 대학교 화학과

The diffusion model on the electrodes with nano-porous surfaces

。J. H. Park*, S. J. Park*, T. D. Jung**, H. C. Kim*
* Seoul National University,
** Sungshin woman's University

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 interferences 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 for more advanced application of the nano-porous electrode.

1. 서 론

나노 동공구조에 대한 관심이 높아지면서 그 응용에 관한 활발한 연구가 이루어지고 있다. 그 결과 나노 크기의 동공 구조를 이용한 비 효소 혈당 센서가 최근 개발 되었다.[1] 현재 사용되고 있는 모든 혈당 센서들은 혈중 분자들 중 혈당에 대한 선택성을 높이기 위하여 당 산화효소 (Glucose Oxidase)를 사용하고 있으나, 효소를 이용한 센서는 불안정하고 재활용이 불가능하다는 단점이 있다. 또한 상업적으로도 유통기한(shelf-life)에 제한이 있어 심각한 비용상승의 문제점을 안고 있다. 그러나 평평한 백금전극 센서에서 효소를 사용하지 않고도 나노 동공구조를 이용하여 혈당에 대한 선택성을 개선함으로써 혈당을 측정할 수 있는 유효한 신호를 얻을 수 있게 되었다. 이에 따라, 기존의 혈당센서보다 훨씬 외부의 영향으로부터 자유로운 혈당센서의 가능성이 열리게 되었다. 이와 같이 많은 응용가능성을 가지고 있는 나노 동공구조는 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 모의실험을 할 수 있는 알고리즘이 개발되어 있지 않다.

본 논문에서는 나노 동공 표면 구조를 가진 전극 속으로 확산되어 들어가는 분자들의 거동을 수학적인 확산 모델에 기반하여 컴퓨터 모의실험을 실시하였으며 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 가능함을 보여 주었다.[1],[2] 평면 전극과 나노 동공 구조를 가지는 전극을 모델로 하여 2차원 유한 차분법을 사용하여 컴퓨터 모의실험을 실시하였으며, Mathwork 사의 Matlab 6.1을 사용하였다.

2. 계의 분석

2.1 기본 방정식

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

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

C : 농도 (mol / cm^3)
D : 확산계수 (cm^3 / s)

2.2 초기조건

식 2-1의 해를 구하기 위해서는 경계조건과 초기조건이 필요하다. 초기 조건으로 글루코스와 아스코르브 산의 경우 각각 $CO_{glucose}$=5mM, $CO_{ascorbic}$=0.1mM 이다. 이는 사람의 몸 속에 평균적으로 존재하는 양이다.

2.3 경계조건

자세한 전극에 대한 위치는 Fig1에 나타나 있다.

2.3.1 전극면

전극 부분의 경계조건은 다음과 같이 주어진다.

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

k : 반응 상수

식 2-2에서 글루코스의 반응 상수는 실험치와 비교하면서 설정하였는데 글루코스의 반응상수는 아스코르브 산의 반응상수 보다 매우 작은 것으로 알려져 있으며 정확히 알려 진 바가 없다. 따라서, 널리 알려진 아스코르브 산의 반응 상수를 기준으로 실험값과 비교하여 글루코스의 반응상수를 추정하였다. [3]

2.3.2 전극 외의 좌측과 우측면

전극 외의 좌측과 우측에서는 글루코스 또는 아스코르브산의 입출입이 평형을 이룬다.

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

2.3.3 전극과 평행한 경계면

혈중에서는 글루코스와 아스코르브산이 일정한 양으로 유지되기 때문에 전극과 평행한 경계면에서는 식 2-4의 조건을 가지게 된다.

$$C=C(t=0) \qquad (2\text{-}4)$$

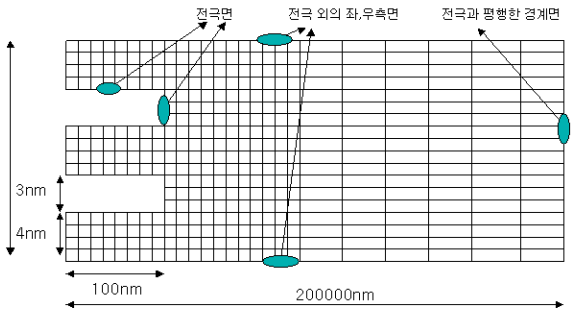

Fig 1. 실험에 사용한 모형

3. 컴퓨터 모의실험

3.1 수치 해석적 등가 방정식

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

$$\frac{C_{i,j}^{t+1} - C_{i,j}^{t}}{\Delta t} =$$

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

식 3-1에서 i와 j는 각각 x와 y의 좌표 행렬의 인덱스를 나타낸다. t는 반복 연산 횟수이다. 매번 반복할 때마다 Δt씩 시간이 증가하게 되는데, Δt에 대해서 다음과 같은 조건을 만족해야만 안정적인 컴퓨터 모의 실험을 수행할 수 있게 된다. [4]

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

한편 식 2-2와 2-3은 각각 식 3-3, 3-4로 표현된다.

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

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

마지막으로 전극과 평행한 경계면은 농도가 일정해야 하므로 C0의 값을 항상 일정하게 유지시켜야 한다.

3.2 2차원 면 분할

유한차분법은 편미분 방정식의 근사해를 구하는 방법 중의 하나로써 계산 영역의 차원과 실제 구하고자 하는 영역의 차원이 일치한다. 따라서 2차원 나노 동공 전극 또는 평면 전극의 모의실험을 위해서는 2차원 면 분할이 선행되어야 한다. 면분할은 Fig 1과 같이 구현되었다. 보는 바와 같이 나노 동공구조는 그 형태적 특성상 알고리즘이 복잡한 유한 요소법을 사용하지 않고 유한 차분법을 사용하는 것이 더 간편한 알고리즘으로 구현된다는 것을 알 수 있다.

한편 식 3-2에서 나노 동공 구조의 컴퓨터 모의실험의 제약이 발생한다. 즉 직경이 나노 크기이기 때문에 동공내의 확산을 모의실험하기 위해서는 Δx 또는 Δy를 수 나노 크기로 정해야 한다. 따라서 Δt가 10^{-10}초 이하가 되어야 한다. 즉 수초 범위에서의 나노 동공 내 확산을 보기 위해서는 긴 컴퓨터 계산시간이 요구된다. 따라서 본 논문에서는 계산 면을 분할하는데 있어서 Fig 1과 같이 정사각형이 아닌 직 사각형으로 분할하여 계산시간을 단축시켰다.

3.3 실험 조건

나노 동공 전극 내의 확산 계수를 외부의 확산 계수보다 1000배 적게 하였고 글루코스의 반응 상수는 아스코르브산의 반응 상수보다 10^7배 작게 하였다. 이 수치는 평면 전극에서 시간이 30초 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 전류의 양이 나타나도록 조건을 잡았다.

D(동공 외부)	6.4935×10^{-6} cm^2 /s
D(동공 내부)	6.4935×10^{-3} cm^2 /s
k (Glucose)	3.3×10^{-7} cm /s
k (Ascorbic Acid)	1 cm / s
C0 (Glucose)	6 mM
C0(Ascorbic Acid)	0.5 mM /

Table 1. 실험에 필요한 계수

4. 결 과

4.1 평면 전극

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

아스코르브 산과 글루코스에 의한 전류가 시간이 지난 후에는 코트렐 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 10초 이후부터는 Fig 4에서 보는 바와 같이 서서히 두 전류의 크기가 수렴하는 양상을 보이게 된다. 이러한 결과는 실험결과와 일치한다.

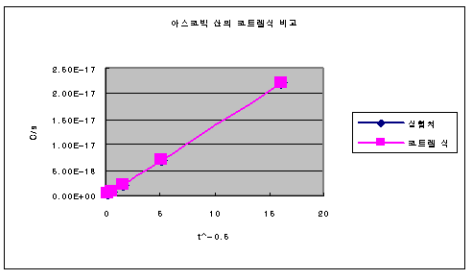

Fig 2. 아스코르브 산의 코트렐 식과 모의 실험 값과의 일치

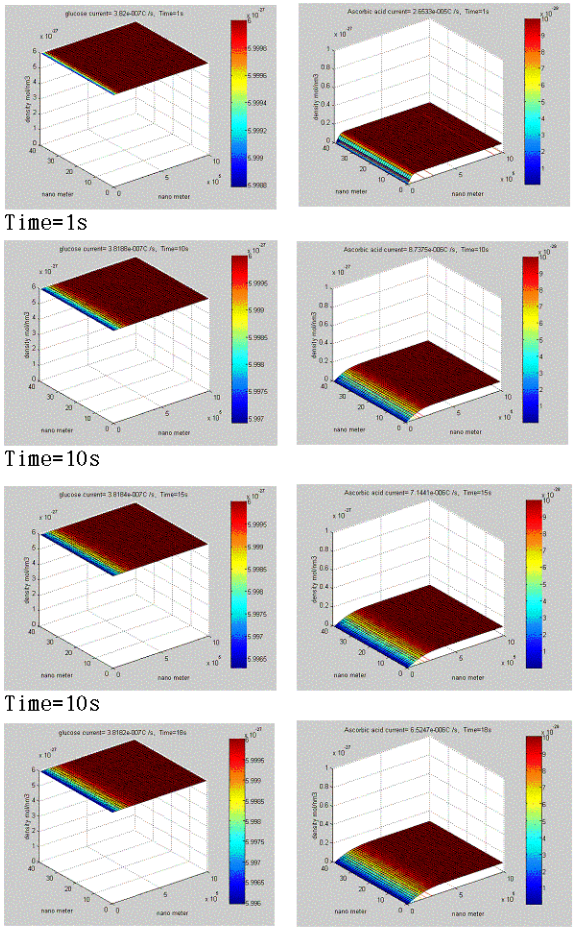

Fig 3. 평면전극에서의 아스코르브산(오른쪽)과 글루코스의 반응(왼쪽). (z축은 단위가 M/nm농도, x와 y축은 각각 길이를 나내며 단위는 nm이다.)

Fig 3에서 볼 수 있듯이 평면전극에서 아스코르브 산은 급격히 전극 표면 농도가 떨어지는데 반해, 글루코스는 일정한 농도에서 떨어지지 않고 있다. 따라서 모의실험에서 얻어진 전류값은 Fig 4의 그래프를 그리게 된다.

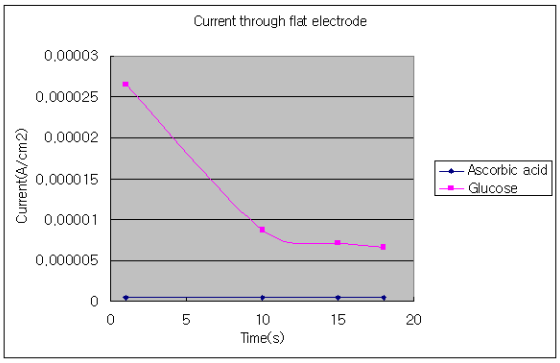

Fig 4 평면 전극에서의 글루코스와 아스코르브 산의 전류 비교

4.2 나노 동공 전극

나노 동공 전극에서는 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. 이는 Fig 6에서 극명하게 보여주고 있으며, Fig 5의 3차원 영상에서도 평면 전극에서와는 달리 글루코스의 농도가 시간이 지난 후에는 0에 가깝게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

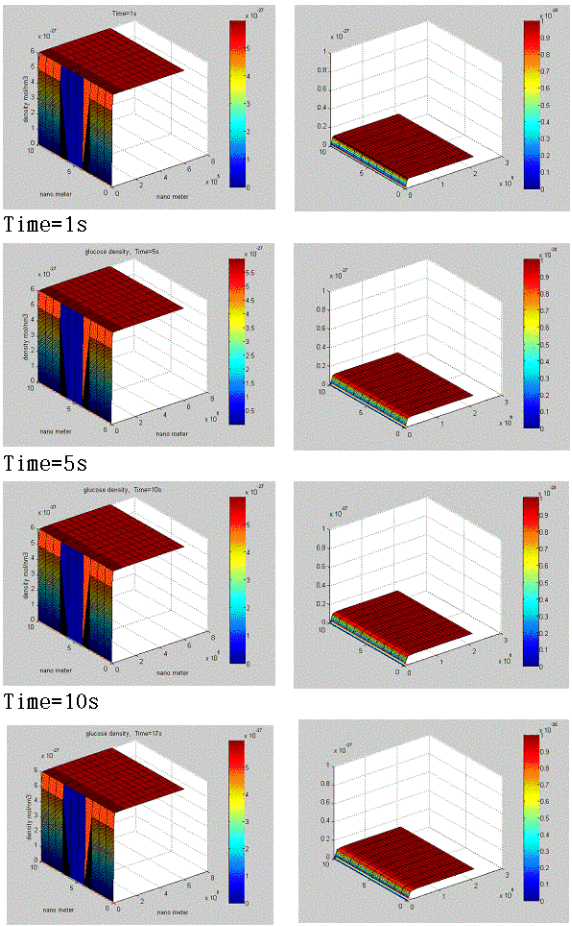

Fig 5. 동공 전극에서의 아스코르브산(오른쪽)과 글루코스의 반응(왼쪽)

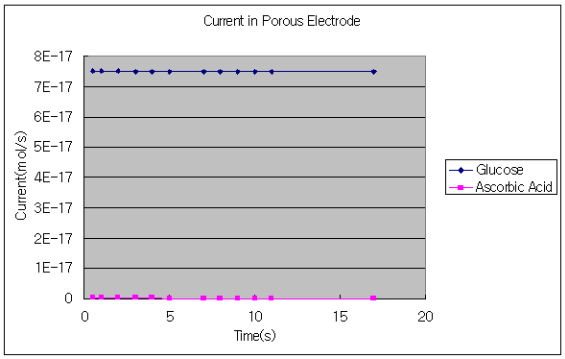

Fig 6. 나노 동공 전극에서의 아스코르브 산과 글루코스의 전류 비교

4. 결 론

컴퓨터 모의실험에 있어서 안정성의 문제와 나노 크기의 동공과 밀리미터 단위의 공간 속에서 분자들의 움직임을 같이 계산해야 하는 문제는 계산량의 증가를 가져왔다. 이를 격자의 크기를 유동적으로 변화시켜 해결하였으며 그 결과 모의실험은 실제 센서의 실험 결과를 잘 반영하였다. 앞으로 급증하게 될 나노 동공 구조의 응용을 위해 알고리즘을 개선하여 개발 도구들을 만들어야 하는 과제를 안고 있다.

참고 문헌

(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, 2rd ed, Chap12, p482.

(3) Holger Ernst, Meinhard Knoll, "Electrochemical characterization of uric acid and ascorbic acid at a platinum electrode", Analytica Chemica Acta 449(2001) 129-134.

(4) Chapra Steven C, 2001, "Numerical Methods for Engineers" McGraw Hill, 4th ed, chap28-31.