

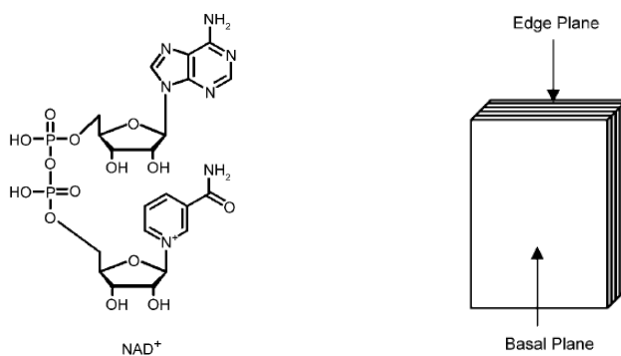
# Graphene의 최신 연구동향 7

## Graphene-based Small Biomolecular Sensors[1]

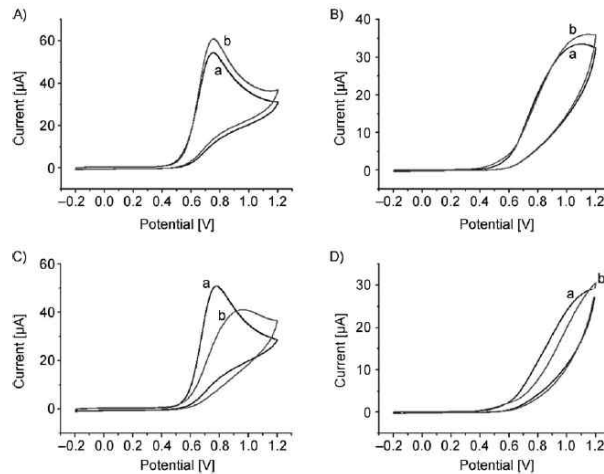
그래핀을 이용하여 작은 바이오 물질들을 검출한 논문들을 살펴보자. 여기서는 생물 활동에 매우 중요한 역할을 하는  $\beta$ -nicotinamide adenine dinucleotide (NADH), dopamine (DA) 검출에 대하여 알아보자.

### 1. NADH Sensor [2-4]

$\beta$ -nicotinamide adenine dinucleotide(NAD<sup>+</sup>)과 이것의 환원 형태(NADH)는 많은 탈수 효소의 공동인자들로써 탈수효소의 NAD<sup>+</sup>/NADH 비율과 관련된 바이오센서, 바이오연료전지, 바이오전자 제품 등에 응용하려는 연구들이 활발하다[2]. 아래의 왼쪽 그림은 NAD<sup>+</sup>의 구조를 보여주고 있는데 생명체에서 매우 중요한 전자 캐리어들 중에 하나이다. 이것의 환원된 상태가 NADH인데 이때 전자 두 개와 수소를 받아들인다. 이들을 이용하여 다양한 연구들이 진행되고 있으나 해결해야할 문제점이 있다. 그것은 대부분의 전지 물질에서 NADH의 산화가 전지 패시베이션(passivation)을 겪게 되어 흐르는 전류를 감소시키게 된다는 것이다. NAD<sup>+</sup>는 탄소나노튜브나 엷지면을 갖는 전극들에서 GC(glassy carbon) 전극에서보다 덜 패시베이션 되는 것이 보고되었다[3].



위의 오른쪽 그림은 HOPG의 basal plane(BPPG)과 edge plane(EPPG)을 보여주고 있다. NAD<sup>+</sup>와 NADH의 흡착이 어느 쪽에서 일어나는지 확인하기 위한 실험 결과가 다음 그림이다[4]. 그림 A와 B는 EPPG와 BPPG에서 NADH의 voltammetric responses(CVs)이고 a와 b는 전압을 걸지 않은 상태에서 60분 동안 5 mM NADH 용액(no potential applied)에 반응하기 전후를 나타낸다. 그림 C와 D는 전압을 +0.9 V를 걸은 상태에서 EPPG와 BPPG에서 CVs이고 a와 b는 60분 동안 5 mM NADH 용액에 반응하기 전후이다. 각 조건에서의 산화 피크와 전류 세기를 정리한 것이 아래의 표이다.

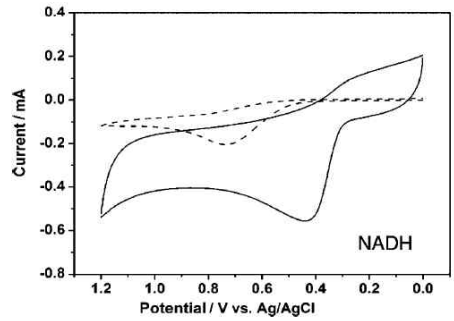


	EPPG	EPPG	BPPG	BPPG	EPPG	EPPG	BPPG	BPPG
	(A,a)	(A, b)	(B,a)	(B,b)	(C,a)	(C, b)	(D,a)	(D,b)
	no potential				potential = +0.9 V			
Oxidation peak (mV)	740	741	938	963	769	880	1018	1074
Peak current (μA)	41.3	45.9	10.0	8.3	38.9	19.2	4.1	1.4

전압을 가하지 않은 상태의 EPPG(그림 A)에서는 NADH와 반응 전후의 산화 피크가 거의 변하지 않았다(740, 741 mV). 이런 무시할만한 CVs 사이의 차이는 NADH가 EPPG에 흡착하지 않아서 전극의 패시베이션에 대한 책임이 없다는 것이다. 즉, EPPG에 흡착과 전극 패시베이션에 대한 책임은 NAD<sup>+</sup>에 있음을 보여준다. BPPG에서 (그림 A&B) 상대적으로 적은 산화피크의 이동과 피크전류의 감소가 NADH 용액과 반응한 후에 관찰되었다. 이것은 패시베이션이 BPPG 전극의 결함 사이트(edge plane-like sites)에서 일어난다는 것을 보여준다. Edge-like site가 BPPG의 전기화학적 활성을 책임지는 곳이고 defect-free basal plane에서는 불균일 전자이동이 발생하지 않는다. 전압을 0.9 V 가한 상태에서 결과들이 그림 C와 D이다. EPPG와 BPPG 전극 양쪽에서 NADH와 반응 전후에 산화 피크와 피크 전류가 큰 차이를 보였다(표 참조). 이러한 피크 변화와 전류감소는 전형적인 전극 패시베이션을 나타내는 것이다. 이 결과들은 카르복실 그룹과 같은 산소를 포함한 그래핀의 edge에서 NAD<sup>+</sup>의 흡착이 일어남으로써 그래핀 엣지가 수소로 대체되면서(NAD<sup>+</sup> → NADH) 전극 패시베이션을 일으키는 것임을 알 수 있다. 이러한 발견은 NAD<sup>+</sup>/NADH 이용하여 안정한 바이오센서나 바이오 연료전지 개발에 이용될 수 있을 것이다.

다음 그림은 화학적으로 산화된 그래핀(CR-GO)에 NADH의 전기화학적 특성을 보여주고 있다. GC 전극과 비교해서 전자 전달 속도가 매우 증가한 것을 확인할 수 있으며 NADH 산화의 피크 포텐셜이 0.70 V인 GC 전극에서 CR-GO에서는 0.40 V로 이동한 것을 알 수 있다. 이것은 CR-GO에 존재하는 높은 밀도의 결함(defect)

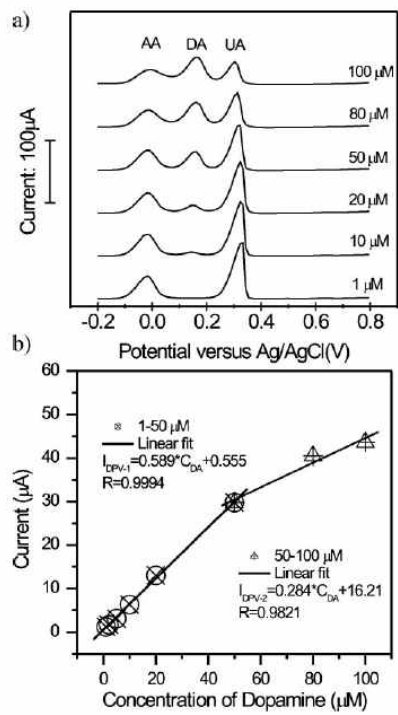
이 있는 사이트들이 바이오 물질들의 전자 이동을 위한 많은 활성 사이트를 제공하기 때문이다[5].



## 2. Dopamine Sensor [6,7]

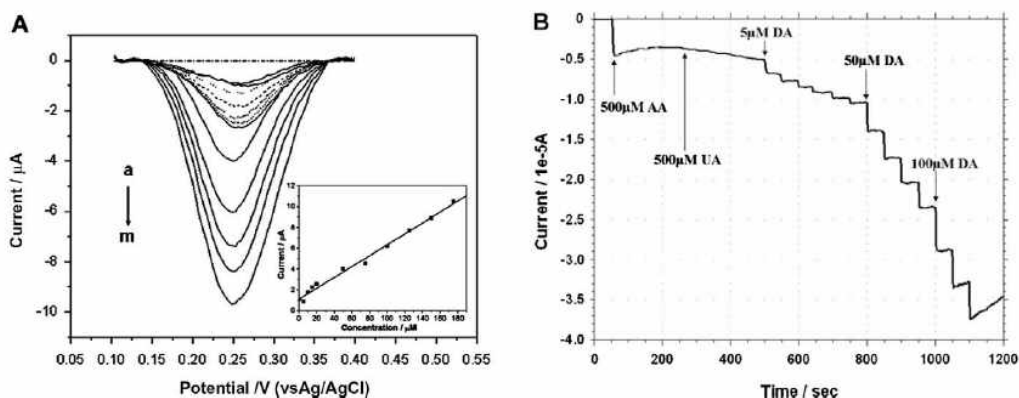
Dopamine(DA)은 중추신경계, 신장계, 호르몬계 및 심혈관계에서 매우 중요한 역할을 수행하는 신경전달물질[3]이다. 따라서 DA을 빠르고 간단하면서도 민감한 전기화학적 방법으로 검출하는 것은 매우 중요하다. 그러나 DA 같이 공존하는 species ascorbic acid (AA), uric acid (UA)가 voltammetric response에서 겹치기 때문에 DA에 대한 낮은 선택성과 민감도를 갖는다. 따라서 생물학적 환경에서 DA, AA, UA가 같이 존재할 때 그것들을 구분하는 것이 중요하다.

다음 그림은 catalyst-free microwave plasma enhanced chemical vapor deposition 을 이용하여 합성한 multilayer graphene nanoflake films (MGNFs)에 기초한 전극을 이용하여 DA을 검출한 결과이다[6].



a 그림은 DA, AA, UA가 같이 존재할 때 서로를 동시에 구분할 수 있음을 보여주고 있다. pH = 7.0 PBS 용액 50 mM에 AA와 UA의 농도는 1 mM, 0.1 mM로 고정되어 있고 DA의 농도만 1 ~ 100  $\mu\text{M}$ 로 변화시키면서 측정된 differential pulse voltammetric(DPV) 결과이다. 세 개의 피크는 각각 AA, DA, UA의 산화피크를 나타낸다. DA의 농도가 1 ~ 50  $\mu\text{M}$ 에서는 AA와 UA의 피크세기는 변하지 않고 DA의 피크만 증가한다. 50 ~ 100  $\mu\text{M}$  농도에서는 AA와 UA의 세기가 약간 감소하면서 폭이 넓어지고 DA의 세기는 증가한다. 그림 b는 DA 농도에 대한 전류 값을 나타낸 것으로 MGNFs를 이용한 검출한계는 0.17  $\mu\text{M}$ 이다. 이렇게 우수한 검출 능력은 수직의 그래핀 nanoflake 끝에 존재하는 edge plane sites/defects와 MGNFs가 전자를 아래의 기질로 수송해 줄 수 있는 nanoconnector로써 역할을 잘 수행하기 때문이다.

다음 그림은 그래핀을 이용하여 DA를 선택적으로 검출한 결과를 보여준다[7]. A 그림은 DA와 AA 혼합물을 농도를 변화시키면서 측정된 결과로써 a는 blank이고 b는 1 mM AA, c부터 m은 DA 5, 10, 15, 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175  $\mu\text{M}$ 에 대한 결과이다. DA의 농도가 증가함에 따라서 전류 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 상자 안의 그림은 DA 농도에 따른 전류 세기를 나타낸 것으로 5  $\mu\text{M}$  ~ 200  $\mu\text{M}$ 의 영역에서 DA에 대한 높은 선택성을 가지고 있음을 선형 관계로부터 알 수 있다. 이 결과는 multiwalled acrbon nanotube을 이용한 결과보다 매우 우수한 결과로써 그래핀과 DA 사이의 높은 전도도, 매우 큰 표면적과  $\pi$ - $\pi$  stacking 상호작용 때문에 발생한 것이다. 그림 B는 AA, UA, DA이 같이 존재할 때 그래핀 전극이 DA만을 선택적으로 검출할 수 있음을 보여준다. AA 500  $\mu\text{M}$ 와 UA 500  $\mu\text{M}$ 을 넣었을 경우에는 전류의 변화가 거의 일어나지 않는데 반하여 5, 50, 100 500  $\mu\text{M}$ 의 DA를 반응시켰을 경우에는 농도에 따라서 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있다.



## References

- [1] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene-based biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 4637, 2009.
- [2] Y. Shai, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review," *Electroanalysis*, 22, 1027, 2010.
- [3] J. A. Cracknell, K. A. Vincent, and F. A. Armstrong, "Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis," *Chem. Rev.*, 108, 2439, 2008.
- [4] M. Pumera, R. Scipioni, H. Iwai, T. Ohno, Y. Miyahara, and M. Boero, "A Mechanism of Adsorption of b-Nicotinamide Adenine Dinucleotide on Graphene Sheets: Experiment and Theory," *Chem. Eur. J.*, 15, 10851, 2009.
- [5] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, and J. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films," *Adv. Funct. Mater.*, 19, 2782, 2009.
- [6] N. G. Shang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, S. S. Dhesi, and H. Marchetto, "Catalyst-Free Efficient Growth, Orientation and Biosensing Properties of Multilayer Graphene Nanoflake Films with Sharp Edge Planes," *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3506, 2008.
- [7] Y. Wang, Y. M. Li, L. H. Tang, J. Lu, and J. H. Li, "Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine," *Electrochem. Commun.*, 11, 889, 2009.