

표면 개질된 샤프심 전극의 전기화학적 특성 고찰 및 비효소적 글루코스 센서 활용

송민정*

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2024년 1월 29일 접수, 2024년 4월 4일 수정본 접수, 2024년 4월 5일 채택)

Electrochemical Characteristics of Pencil Graphite Electrode Through Surface Modification and its Application of Non-enzymatic Glucose Sensor

Min-Jung Song*

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 29 January 2024; Received in revised from 4 April 2024; Accepted 5 April 2024)

요 약

의료용 센서들은 대부분 일회용 제품으로, 검사·진단 비용을 줄이기 위해서는 저가의 전극 소재 개발이 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 일회용 전기화학센서의 전극 소재로 pencil graphite를 도입하여 전처리 효과와 전도성 고분자 폴리아닐린(polyaniline; PANI) 및 금속 산화물 CuO NPs를 이용한 표면 개질(modification)을 통한 전기화학적 특성을 조사하고, 이를 글루코스 검출용 비효소 전기화학센서에 적용하였다. Pencil graphite electrode (PGE)의 표면 활성화를 위한 전처리는 화학적과 전기화학적으로 각각 진행되었으며, 전처리된 샘플들은 시간대전류법(CA)과 순환전압 전류법(CV), 전기화학 임피던스(EIS) 분석법을 이용한 전기화학적 특성 조사를 통해 최종적으로 전기화학적 전처리 방법을 채택하여 CuO NPs/PANI/E-PGE를 제작하였다. 이를 적용한 비효소적 글루코스 검출용 전기화학 센서는 0.282 ~2.112 mM과 3.75423~50 mM의 선형 구간에서 각각 239.18 mA/mM×cm²과 36.99 mA/mM×cm² 정도의 감도(sensitivity)와 17.6 μM의 검출 한계(detection limit), 글루코스에 대한 좋은 선택도(selectivity)를 보였다. 본 연구의 결과를 토대로 PGEs를 활용한 다양한 일회용 센서 응용과 저가의 고성능 전극 소재 개발 가능성을 확인하고, 더 많은 분야에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – Most medical sensors are disposable products. In order to reduce inspection and diagnosis costs, it is more important to develop the inexpensive electrode materials. We fabricated the CuO NPs/PANI/E-PGE as an electrode material for disposable electrochemical sensors and applied it to a non-enzymatic glucose sensor. For surface activation of PGE, pretreatment was performed using chemical and electrochemical methods, respectively. Electrochemical properties according to the pretreatment method were analyzed through chronoamperometry (CA), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance (EIS). From these analytical results, the electrochemically pretreated PGE (E-PGE) was finally adopted. The non-enzymatic glucose sensor based on CuO NPs/PANI/E-PGE shows sensitivity of 239.18 mA/mM×cm² (in a linear range of 0.282~2.112 mM) and 36.99 mA/mM×cm² (3.75423~50 mM), detection limit of 17.6 μM and good selectivity. Based on the results of this study, it was confirmed that the modified PGE is a high-performance electrode material. Therefore, these electrodes can be applied to a variety of disposable sensors.

Key words: Pencil graphite electrode, Pretreatment, Copper oxide, Polyaniline, Non-enzymatic sensor, Glucose

1. 서 론

전기화학센서는 다양한 분야에서 활용되고 있으며, 특히 의료 진단용으로 주로 이용되고 있다. 의료용 센서들은 대부분 한 번 사용하고 폐기하는 일회용 센서로, 이런 일회용 센서에 대한 수요가 증가하고 검사·진단 비용을 줄이기 위해서는 저가의 전극 소재 개발

*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.

이 무엇보다 중요하다. 탄소는 다양한 구조적, 형태적 유형들로 인해 중요한 전극 재료로서 전기화학 분석에 널리 이용되고 있다. 우리 주변에서 저렴한 가격으로 쉽게 구할 수 있는 샤프심(pencil lead)은 탄소 기반의 pencil graphite electrode (PGE)로서 일회용 센서에 적합한 전극 소재이다[1-3]. PGE는 우수한 기계적 안정성, 광범위한 가용성, 화학적 불활성, 높은 전기화학 반응성, 재생 가능한 표면, 낮은 background current, 용이한 표면 개질(modification) 등의 특징들 덕분에 전기화학 센서의 미래형 집전체로 간주된다[2]. 일반적으로 샤프심은 흑연(graphite: ~65%)과 점토(clay: ~30%), 접합재(예: 왁스, 레진, 고분자)로 구성되며, H(hardness)와 B(blackness) 문자를 이용하여 경도(hardness) 또는 검은색(blackness)의 정도를 나타낸다. 흑연의 함량이 높은 B type은 더 부드러운 반면, 점토의 함량이 높은 H type은 재료의 경도를 향상시켜 단단한 특성을 보인다. 다양한 굵기의 샤프심은 성분 함량에 따라 9H(가장 부드러운)부터 8B(가장 단단함)까지 존재하며, PGE의 구조적, 전기화학적 특성에 영향을 미친다[4]. 그러나, PGEs는 전기화학적 반응에 대한 낮은 전기 촉매 활성으로 인해 전처리를 통한 전극 표면의 활성화(activation)가 필요하며[5,6], 전기화학적 성능 향상을 위해 다양한 나노물질들을 이용한 표면 개질에 대한 연구들이 시도되고 있다[5,7,8].

전도성 고분자(ex. polypyrrole, polyaniline)는 높은 전도성과 저렴한 비용, 높은 화학적 내구성, 환경적 안정성 및 합성의 용이성과 같은 특성으로 인해 효율적인 전기적 촉매로 잘 알려져 전기화학적 센싱 분야에서 널리 사용되고 있으며 다양한 물질들의 접목에도 유용한 트랜스듀서(transducer)이다[9,10].

Copper (Cu)는 저렴한 가격과 다양한 morphology, 높은 비표면적, 낮은 overpotential에서의 전자전달(electron transfer) 촉진 등의 장점을 가지며, 특히 Cu(II)/Cu(III) redox couples에 의해 매개되는 전기적 촉매 효과의 결과로 글루코스의 비효소적 전기적 산화를 다른 금속들에 비해 크게 향상시킨다[11]. 그러나, metallic Cu nanomaterials은 공기나 수용액에서 쉽게 산화되기 때문에 화학적으로 조금 더 안정한 CuO nanomaterials이 비효소적 글루코스 센서 개발에 자주 활용되고 있다[12].

본 연구에서는 PGE의 전처리 여부 및 polyaniline/CuO NPs가 접목된 PGE에 대한 전기화학적 특성과 이를 활용한 비효소적 글루코스 센싱 성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

D-glucose과 ascorbic acid, dopamine, lactose, aniline은 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)으로부터 공급되었으며, Potassium hexacyanoferrate (III) ($K_3Fe(CN)_6$)과 potassium ferrocyanide ($K_4Fe(CN)_6$), sodium hydroxide (NaOH), ethanol (C_2H_5OH), hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H_2SO_4), copper(II) sulfate pentahydrate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), sodium sulfate (Na_2SO_4)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)에서 구매되었다.

전기화학 측정은 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands) 장치를 이용하여 시간대전류법(chronoamperometry; CA)과 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy;

EIS)을 통해 수행되었으며, 전기화학적 3전극 셀 시스템은 Ag/AgCl 기준전극과 Pt wire 상대전극, PGE 작업전극으로 구성되었다. 본 연구에서는 다이소에서 구매한 HB 샤프심(Korea, 0.5 mm diameter and length 60.0 mm)을 작업 전극 물질로 사용하였으며, 전극의 표면 morphology은 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)를 사용하여 관찰되었다.

2-2. PGE 전극의 표면 개질

PGE의 전처리에 앞서 샤프심에 함유된 점토 및 접합재 물질들을 제거하기 위해 400 °C의 전기로에서 20분 동안 샤프심을 열처리하였으며, 이렇게 열처리된 PGE는 전극의 표면 활성화를 위해 화학적 방법과 전기화학적 방법을 이용하여 전처리 되었다. 먼저 화학적 방법은 PGE 전극을 0.1 M HCl 에탄올 용액에 담궈 15분 동안 초음파 처리(sonication)하고 증류수로 완전히 세척 후 상온에서 건조하여 화학적으로 전처리된 PGE (chemically pretreated PGE; C-PGE)을 얻었다[13]. 전기화학적으로 전처리된 PGE (electrochemically pretreated PGE; E-PGE)는 순환전압전류법(CV)을 이용하여 0.1 M NaOH 수용액에서 -0.4 V ~ +1.0 V의 전압을 가하여 50 mV/s의 주사속도(scan rate) 하에서 7 cycles 수행하고 증류수로 세척 후 상온에서 건조하여 제작되었다[14].

CuO NPs/PANI/E-PGE 전극은 전기화학적 방법을 이용하여 전처리된 PGE 전극 표면에 전도성 고분자 PANI층과 금속 산화물 CuO NPs를 순차적으로 합성되었다. PANI 층은 전기적 중합(electrochemical polymerization) 공정을 통해 0.2 M H_2SO_4 와 0.1 M aniline의 혼합 용액에서 1800 s 동안 +1.5 V의 전압을 가하여 시간대전류법(CA)에 의해 형성시키고, 증류수로 세척한 후 40 °C 오븐에서 12시간 동안 건조되었다. CuO NPs는 전기화학적 증착(electrochemical deposition)을 통해 2단계 공정(Cu NPs의 합성과 CuO로의 산화)으로 합성되었다. 1단계에서는 0.02 M $CuSO_4$ 와 0.1 M Na_2SO_4 를 포함한 수용액에서 240 s 동안 -0.6 V의 전압을 가하여 시간대전류법으로 Cu 나노입자들을 합성한 후, 증류수로 세척해준다. 2단계는 합성된 Cu 나노입자를 CuO로 산화시키는 공정으로, 0.1 M NaOH 용액에서 -0.4 V ~ +0.3 V의 전압을 가하여 50 mV/s의 주사속도 하에서 40 cycles의 CV를 수행하여 최종 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전처리 여부에 따른 PGE 샘플들(untreated PGE와 E-PGE)에 대한 SEM 이미지이다. Untreated PGE 샘플은 약 569 μm 정도의 굵기를 보이는 반면, E-PGE 샘플의 굵기는 약 455 μm 정도로 감소되고 표면의 거칠도(roughness)는 크게 증가되었다. 이는 전기화학적 전처리 방법인 순환전압 전류법에 의해 PGE 내 점토 및 접합재 성분들이 제거되면서 PGE 표면 에칭에 의한 것으로 사료된다.

전처리에 따른 효과를 확인하기 위해 CV와 EIS를 측정하였다(Fig. 2). CV 측정은 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 를 포함한 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 -0.6 V ~ 0.8 V의 전압 범위에서 50 mV/s의 주사속도 하에서 수행되었으며, Fig. 2(a)는 전처리에 따른 전극들(untreated PGE와 C-PGE, E-PGE)에 대한 CV diagrams이다. 전처리 되지 않은 untreated PEG에 비해 전처리된 샘플들(C-PGE와 E-PGE)의

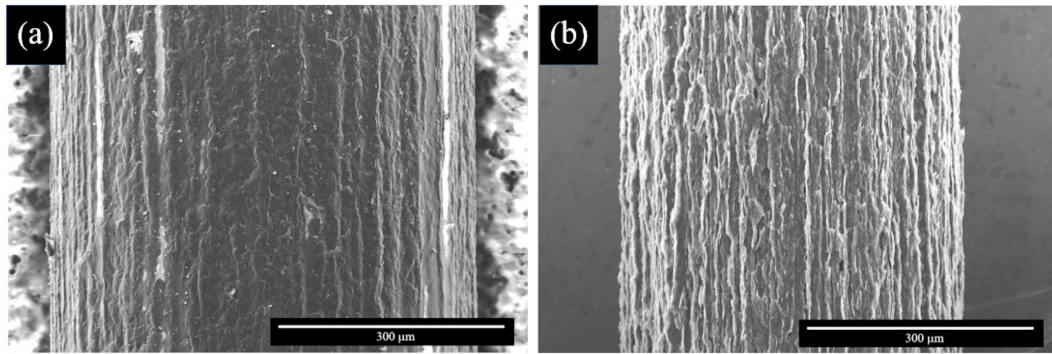


Fig. 1. SEM images of the untreated PGE (a) and the E-PGE (b) at accelerating voltage of 15 kV. Scale bar: 300 μm .

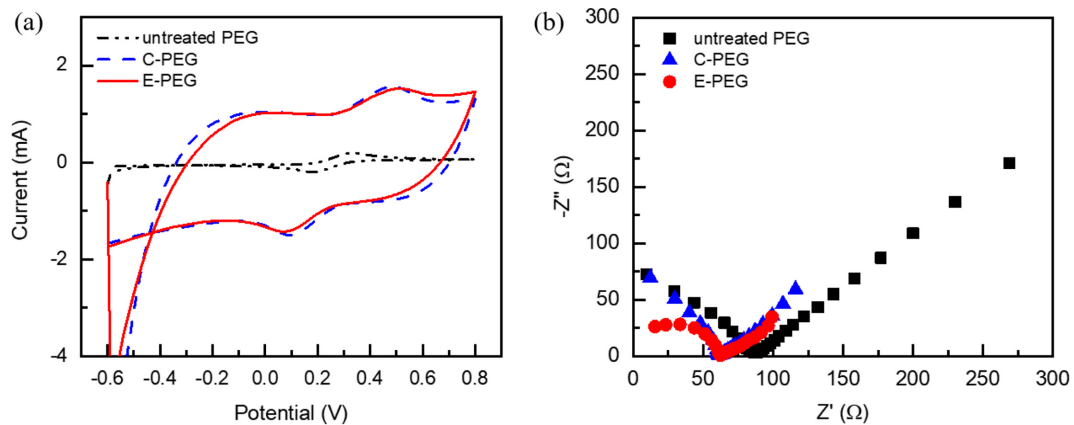


Fig. 2. (a) Cyclic voltammograms of the modified PEGs in a 3 M KCl solution containing 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a scan rate of 50 mV/s. (b) Nyquist plot of the EIS for the modified PEGs in a 0.1 M KCl solution including 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a formal potential of 0.26 V.

electrochemical response가 크게 증가되었으나, 전처리 방법에 따른 CV의 시그널(signal)은 비슷한 경향을 보인다. 여기에서 peak current (I_p) 값의 증가는 전극의 전도도(conductivity)의 향상을 의미하므로, 전처리 유무에 따른 전극의 전도도는 크게 향상되지만, 전처리 방법에 따른 차이는 그리 크지 않은 것으로 보여진다. 전극 계면에서의 전기화학적 특성 조사를 위한 EIS 분석 실험은 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 을 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 0.215 V의 formal potential과 5 mV의 applied amplitude, $10^{-1} \sim 10^5$ Hz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, Fig. 2(b)는 PGE 전극들(untreated PGE와 C-PGE, E-PGE)에 대한 EIS diagrams이다. Nyquist plot에서 높은 주파수 영역의 반원(semi-circle) 구역은 전극 계면에서의 ferri/ferrocyanide 화학종의 산화-환원 반응에 의한 electron-transfer kinetics에 관여하며 반원의 지름(diameter)을 통해 electron transfer resistance (R_{et})를 구할 수 있다. 전처리에 따른 PGE 전극들에 대한 R_{et} 값은 untreated PGE > C-PGE > E-PGE의 순서를 보이며, E-PGE의 R_{et} 값은 대략 60 Ω 정도로 가장 작다. 일반적으로 전극의 전기화학적 활성은 R_{et} 의 크기에 반비례하므로 R_{et} 가 작은 값을 가질수록 더 효율적인 전자전달이 이루어지는 것을 의미한다. 따라서, 전처리를 통해 PGE 전극의 전기화학적 특성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 전처리 방법에 따른 전기화학적 특성 차이는 크지 않지만, 전기화학적 전처리 방법이 화학적 전처리 방법에 비해 공정이 간단하고 환경 및 안전적 측면 등을 종합적으로 고려하여 본 연구에서는 전기화학적 전처리 방법을 이용하여

최종 전극 물질인 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극을 제작하고 이 전극에 대한 전기화학적 특성 및 글루코스에 대한 센싱 성능을 조사하였다.

CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 유효 면적을 측정하기 위해 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 함유한 3 M KCl 수용액을 이용하여 다양한 주사속도에서 CV를 측정하였다(Fig. 3(a) 삽입 그래프). Fig. 3(a)은 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극에서의 주사속도 변화에 따른 peak current를 나타낸다. 이 전극의 peak current는 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$)에 선형적 비례 관계에 있으며, 이 결과로부터 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극에서의 물질 전달은 주로 표면 확산에 의해 이루어짐을 알 수 있다[15]. 전극의 유효 표면적(A)은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 Randles-Sevcik equation (식 (1)) 으로부터 $I_p/v^{1/2}$ 에 비례 관계를 이용하여 구할 수 있다[16].

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

여기서 n 과 D_0 , C_0^* 는 각각 산화-환원 반응에 참여하는 전자수와 용액 내에서 분자의 확산계수, bulk solution에서 probe molecules 농도를 나타낸다. Fig. 3(a)에서 $I_p/v^{1/2}$ 값이 약 0.07986 (correlation coefficient, $R^2=0.99509$)이기 때문에, 이로부터 계산된 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 유효 표면적은 대략 2.574 cm^2 정도이다. 본 실험에서 노출된 PGE 전극 길이는 10 mm로, 약 0.157 cm^2 의 겉보기 면적(geometric area)에 비해 16.4배 정도의 면적 증가 효과를 보였다.

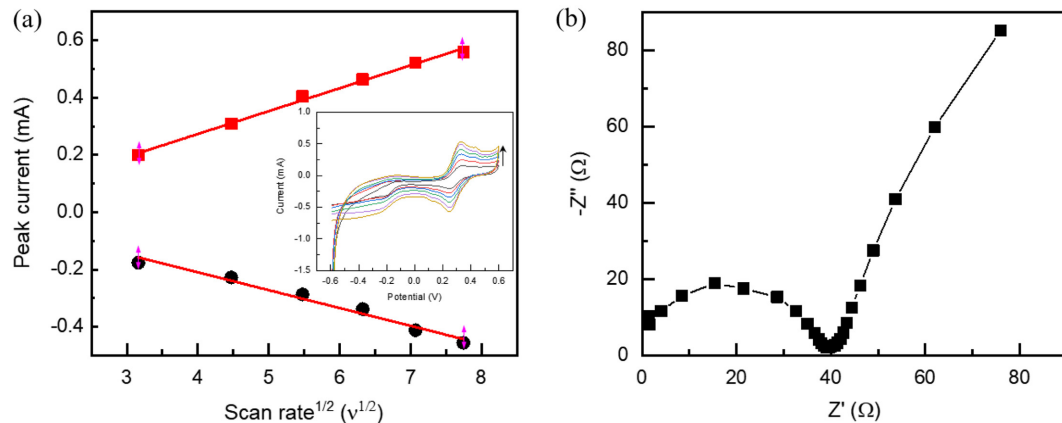


Fig. 3. (a) Peak currents as a function of scan rate for the determination of the effective surface area. Inset: CV diagrams of the CuO NPs/PANI/E-PGE in a 3 M KCl solution containing 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ at various scan rates. (b) Nyquist plot of the EIS for the CuO NPs/PANI/E-PGE in a 0.1 M KCl solution including 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a formal potential of 0.25 V.

Fig. 3(b)는 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극에 대한 EIS diagram이다. 이 실험 역시 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 를 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용하였으며, 0.22 V의 formal potential과 5 mV의 applied amplitude, $10^{-1}\sim 10^6$ Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 R_{et} 는 약 40 Ω 이내의 작은 값으로 효율적인 전자전달이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 글루코스에 대한 비효소적 검출 테스트는 0.1 M NaOH 용액 내에서 +0.6 V의 일정 전압 하 시간대 전류법(CA) 측정법을 이용하여 진행되었다. Fig. 4(a)는 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극에서의 다양한 글루코스 농도에 대한 amperometric current responses이며, 삽입된 그래프들은 저농도와 고농도 구간에서의 calibration curves이다. 이 전극은 저농도 구간인 0.282~2.112 mM에서 $I[\mu\text{A}] = 64.11093 + 35.87729 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$ ($R^2 = 0.99137$)와 5.01~37.5 mM의 고농도 구간에서 ($R^2 = 0.99791$)의 선형 관계를 보인다. Table 1은 기존 문헌에 보고된 PGE 기반의 비효소적 글루코스 센서들과 함께 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 글루코스에 대한 센싱 성능을 비교한 것으로, 본 연구에서의 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극은 기존의 전극들보다 향상된 감도와 넓은 선형 구간,

낮은 검출한계를 나타낸다. 이는 PGE 표면에 도입된 3차원 구조의 PANI와 CuO NPs에 의한 전극의 비표면적 증가와 electron transfer interface 작용 덕분에 전기 전도도가 향상된 것으로 사료된다.

Fig. 4(b)는 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극의 글루코스에 대한 선택도(selectivity) 테스트 결과이다. 실제 혈액 샘플에는 글루코스과 함께 ascorbic acid나 dopamine, uric acid와 같은 다양한 간섭 물질들(interfering species)이 존재하지만, 이런 성분들의 농도는 글루코스 대비 약 0.14~3.44% 정도로 매우 미미하다[20]. 본 실험에서는 0.1 M NaOH 수용액에 0.1 mM 간섭 물질들(ascorbic acid, dopamine and lactose)와 함께 0.1 mM 과 0.2 mM의 글루코스를 100초 간격으로 순차적으로 첨가하면서 수행되었다. Fig. 4(b)에서 보듯이, 동일 농도에서도 글루코스의 response가 간섭 물질들 보다 훨씬 높게 나타났다. 이 결과로부터 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극 기반의 센서가 글루코스에 대해 좋은 선택도를 갖는다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 알칼리 용액에서 간섭 물질들은 쉽게 산화되기 때문에 CuO와 반응할 가능성이 낮아지고 이로 인해 시그널이 약해진 것이라 할 수 있다[21].

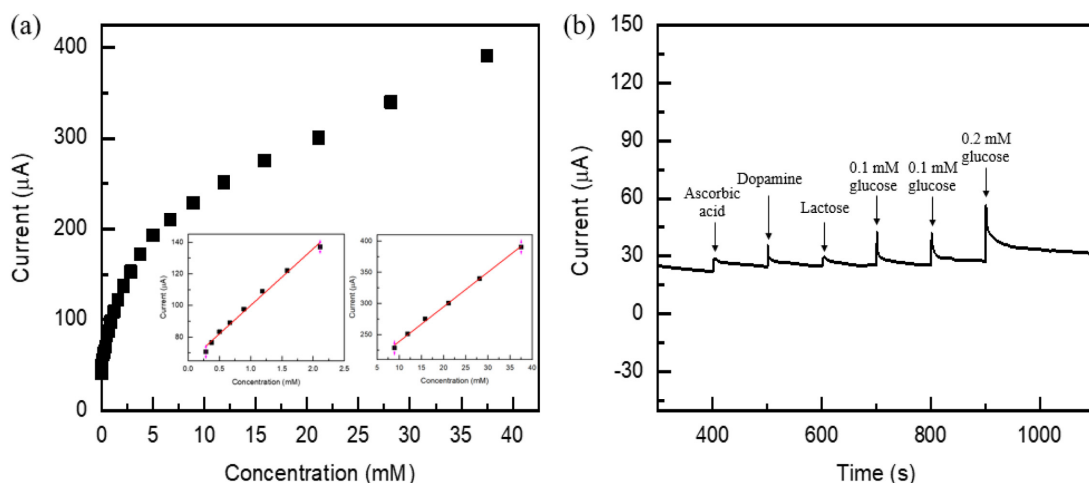


Fig. 4. (a) Amperometric current response of the CuO NPs/PANI/E-PGE for glucose concentrations. Inset: its calibration curves at low and high concentrations, respectively. (b) Selectivity profile of the CuO NPs/PANI/E-PGE over the interfering agents of Ascorbic acid, Dopamine, Lactose and glucose in 0.1 M NaOH solution at +0.6 V.

Table 1. Sensing performances of non-enzymatic glucose sensors based on PGEs

Electrode	Linear range (mM)	Sensitivity	Detection limit [μ M]	Ref.
Cu-Co/rGO/PGE	0.001 ~ 4	240 μ A/mM \times cm ²	0.15	[2]
AuNP/PGE	0.05 ~ 5.0	52.61 μ A/mM \times cm ²	12	[17]
CuO/PGE	0.5 ~ 47	0.524 μ A/mM	57	[18]
Nickel foam-like PGE	0.002 ~ 8	125.9 μ A/mM \times cm ²	-	[19]
CuO NPs/PANI/E-PGE	0.282 ~ 2.112	239.18 μ A/mM \times cm ²	17	This work
	3.75423 ~ 50	36.99 μ A/mM \times cm ²		

4. 결 론

우리는 PGE의 전처리 효과를 확인하고 이를 기반으로 전도성 고분자 PANI와 금속 산화물 CuO NPs를 접목한 글루코스 검출용 비효소 전기화학센서를 개발하여 전기화학적 성능 평가를 수행하였다. 화학적/전기화학적 전처리에 의해 PGE 전극의 electrochemical response는 크게 증가하고 R_{ct} 는 감소되면서 두 전극 모두 전도도의 향상과 효율적인 전자전달 등 전기화학적 특성이 개선되었다. 반면에 전처리 방법에 따른 전기화학적 특성 차이는 크지 않았으며 본 연구에서는 전기화학적 전처리 방법을 채택하였다.

전기화학적으로 전처리된 PGE (E-PGE) 표면에 전기화학적 증합과 전기화학적 증착 공정을 이용하여 순차적으로 PANI 층과 CuO NPs 합성을 통해 최종 CuO NPs/PANI/E-PGE 전극을 얻었다. CuO NPs/PANI/E-PGE 전극은 강화된 electron transport property와 electrocatalytic activity 등 우수한 전기화학적 특성을 보이면서 이를 기반으로 개발된 비효소적 글루코스 센서 역시 높은 감도와 빠른 감응시간, 글루코스에 대한 높은 선택도 등 향상된 전기화학적 센싱 성능을 보였다. 이는 PANI 층과 CuO NPs의 접목에 의한 시너지 효과에 기인한 것으로 사료되며, 본 연구를 기초로 다양한 표면 개질을 통해 PGE 기반의 고성능 전극 소재들을 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2023년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

Reference

- David, I. G., Buleandra, M., Popa, D. E., Cheregi, M. C., David, V., Iorgulescu, E. E. and Tartareanu, G. O., "Recent Developments in Voltametric Analysis of Pharmaceuticals Using Disposable Pencil Graphite Electrodes," *Processes*, **10**, 472(2022).
- Babu, K. J., Sheet, S., Lee, Y. S. and Kumar, G. G., "Three-dimensional Dendrite Cu-Co/reduced Graphene Oxide Architectures on a Disposable Pencil Graphite Electrode as An Electrochemical Sensor for Nonenzymatic Glucose Detection," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 1909-1918(2018).
- Purushothama, H. T., Nayaka, Y. A., Vinay, M. M., Manjunatha, P., Yathisha, R. O. and Basavarajappa, K. V., "Pencil Graphite Electrode as An Electrochemical Sensor for the Voltametric Determination of Chlorpromazine," *J. Sci.-Adv. Mater. Dev.*, **3**, 161-166 (2018).
- Annu, Sharma, S., Jain, R. and Raja, A. N., "Review-pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material," *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037501(2020).
- Aziz, M. A. and Kawde, A. N., "Nanomolar Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide Using a Graphite Pencil Electrode Modified with Palladium Nanoparticles," *Microchim. Acta*, **180**, 837-843(2013).
- Srinivas, S. and Kumar, A. S., "Surface-activated Pencil Graphite Electrode for Dopamine Sensor Applications: A Critical Review," *Biosensors*, **13**, 353(2023).
- Teepoo, S., Chumsaeng, P., Nethan, P., Prueprang, W. and Tumsae, P., "Highly Sensitive Pencil-based Renewable Biosensor for Hydrogen Peroxide Detection with a Novel Bionanomultilayer," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 4645-4656(2012).
- Kawde, A. N., Aziz, M., Baig, N. and Temerk, Y., "A Facile Fabricaton of Platinum Nanoparticle-modified Graphite Pencil Electrode for Highly Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide," *J. Electroanal. Chem.*, **740**, 68-74(2015).
- Shoae, N., Daneshpour, M., Azimzadeh, M., Mahshid, S., Khoshfetrat, S. M., Jahanpeyma, F., Gholaminejad, A., Omidfar, K. and Foruzandeh, M., "Electrochemical Sensos and Biosensors Based on the Use of Polyaniline and Its Nanocomposites: a Review on Recent Advances," *Microchim. Acta*, **186**, 465(2019).
- Sha, R., Komori, K. and Badhulika, S., "Graphene-polyaniline Composite Based Ultra-sensitive Electrochemical Sensor for Non-enzymatic Detection of Urea," *Electrochem. Acta*, **233**, 44-51(2017).
- Pourbeyram, S. and Mehdizadeh, K., "Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Disposable Pencil Graphite Electrode Modified by Copper Nanoparticles," *J. Food Drug Anal.*, **24**, 894-902(2016).
- Kamyabi, M. A. and Hajari, N., "Low Potential and Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Based on Copper Oxide Nanoparticle on Activated Pencil Graphite Electrode," *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**, 808-818(2017).
- Prasertying, P., Yamkesorn, M., Chimsaard, K., Thepsuparungsikul, N., Chaneam, S., Kalcher, K. and Chaisuksant, R., "Modified Pencil Graphite Electrode as a Low-cost Glucose Sensor," *J. Sci.-Adv. Mater. Dev.*, **5**, 330-336(2020).
- Heydari, H., Gholivand, M. B. and Abdolmaleki, A., "Cyclic Voltammetry Deposition od Copper Nanostructure on MWCNTs Modified Pencil Graphite Electrode: An Ultra-sensitive Hydrazine Sensor," *Mater. Sci. Eng. C*, **66**, 16-24(2016).
- 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**, H392-H396(2015).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," John Wiley and Sons., New York,

- Chichester, Brisbane, Toronto(1980).
17. Kawde, A. N., Aziz, M. A., El-Zohri, M., Baig, N. and Odewunmi, N., "Cathodized Gold Nanoparticle-modified Graphite Pencil Electrode for Non-enzymatic Sensitive Voltametric Detection of Glucose;" *Electroanalysis*, **29**, 1214-1221(2017).
 18. Mondal, S., Madhuri, R. and Sharma, P. K., "CuO Nanostructure Modified Pencil Electrode for Non-enzymatic Detection of Glucose;" *AIP Conf. Proc.*, **1832**, 050011(2017).
 19. Oskay, K. and Özkan, B., "Enzyme-free Nickel Electrochemical Glucose Sensor Fabricated on Pencil Graphite Electrode by Electrodeposition;" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **34**, 645 (2023).
 20. Yang, Z., Jiang, L. C., Zhang, W. D. and Gunasekaran, S., "A Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor Based on a Simple Two-step Electrodeposition of Cupric Oxide (CuO) Nanoparticles Onto Multi-walled Carbon Nanotube Arrays;" *Talanta*, **82**, 25-33 (2010).
 21. Yoon, S. S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B. and Kim, S. J., "Novel Cu/CuO/ZnO Hybrid Hierarchical Nanostructures for Non-enzymatic Glucose Sensor Application;" *J. Electroanal. Chem.*, **717-718**, 90-95(2014).

Authors

Min-Jung Song: Associate professor, Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, Seoul 02713, Korea; mjsong@skuniv.ac.kr