산화구리 나노입자가 분산된 CNT fiber 유연 전극 기반의 글루코스 검출용 비효소적 전기화학센서

송민정†

서경대학교 나노융합공학과 02713 서울시 성북구 서경로 124 (2022년 9월 7일 접수, 2022년 10월 27일 수정본 접수, 2022년 10월 31일 채택)

Electrochemical Sensor for Non-Enzymatic Glucose Detection Based on Flexible CNT Fiber Electrode Dispersed with CuO Nanoparticles

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea (Received 7 September 2022; Received in revised from 27 October 2022; Accepted 31 October 2022)

요 약

본 연구는 고성능 유연 전극 소재 개발을 위한 기초 연구로, 유연 전극 소재의 성능을 향상시키기 위해 금속 산화물 CuO nanoparticles (CuO NPs)를 도입하여 탄소나노튜브 섬유(carbon nanotube fiber; CNT fiber) 표면 위에 전기화학적 증착시켜 CNT fiber/CuO NPs 전극을 합성하고, 이를 전기화학적 비효소 글루코스 센서에 적용하였다. 이 전극의 표면 및 elemental composition 분석은 주사전자 현미경(SEM)과 에너지분산형 분광분석법(EDS)을 이용하였으며, 전극의 전기화학적 특성 및 글루코스에 대한 센싱 성능은 순환전압 전류법(CV)과 전기화학 임피던스법(EIS), 시간대전 류법(CA)을 통해 조사되었다. CNT fiber/CuO NPs 전극은 CNT fiber의 우수한 특성과 함께 CuO NPs 도입에 따른 약 2.6배의 유효 전극면적(active surface area) 증가 효과와 11배 정도의 향상된 전자전달(electron transfer) 특성 및 우수한 전기적 촉매 활성(electrocatalytic activity) 덕분에 CNT fiber 유연 기반 전극의 글루코스 검출에 대한 성능이 개선되었다. 따라서, 본 연구를 기반으로 다양한 나노구조체를 활용한 고성능 유연 전극 소재 개발이 기대된다.

Abstract – This study is a basic research for the development of high performance flexible electrode material. To enhance its electrochemical property, CuO nanoparticles (CuO NPs) were introduced and dispersed on surface of CNT fiber through electrochemical deposition method. The CNT fiber/CuO NPs electrode was fabricated and applied to electrochemical non-enzymatic glucose sensor. Surface morphology and elemental composition of the CNT fiber/CuO NPs electrode was characterized by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). And its electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. The CNT fiber/CuO NPs electrode exhibited the good sensing performance for glucose detection such as high sensitivity, wide linear range, low detection limit and good selectivity due to synergetic effect of CNT fiber and CuO NPs. Based on the unique property of CNT fiber, CuO NPs were provide large surface area, enhanced electrocatalytic activity, efficient electron transport property. Therefore, it is expected to develop high performance flexible electrode materials using various nanomaterials.

Key words: Flexible electrode, Non-enzymatic sensor, Glucose, CNT fiber, CuO nanoparticles

1. 서 론

글루코스 검출은 의료 분야를 비롯하여 식품 산업, 환경 모니터링 등 다양한 분야에서 응용되고 있으며[1], 특히 의료 및 헬스케어 분

[†]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.

야에서는 실시간 측정 및 지속적인 모니터링이 중요하다. 글루코스의 농도 측정을 위한 대표적인 방법으로 전기화학 센서는 측정이 간단하고 저렴한 장점 덕분에 가장 널리 사용되고 있으며, 현재 시판되고 있는 대부분의 글루코스 검출용 센서들은 글루코스 산화 효소 (glucose oxidase) 기반의 전기화학 센서들이 주류를 이루고 있다[2]. 이런 효소 센서들은 비효소 센서보다 높은 선택도(selectivity)를 보이지만, pH나 온도, 습도 변화에 따른 효소의 변이 및 활성 저하, 열적·화학적 불안정 등으로 인한 센서의 성능에 심각한 문제를 야

기할 수 있다[1,3]. 이런 문제점을 극복하고자 최근에는 비효소적 전기화학 센서 개발에 대한 관심이 증가되면서, 많은 연구자들은 고성능의 비효소적 전기화학 센서를 위해 높은 전기적 촉매 활성을 갖는 금속[4-7]이나 금속 산화물[8-11], 전도성 고분자[12,13], CNTs[3], graphene[14] 등 다양한 전극 물질을 이용하여 개발하고 있다.

탄소나노튜브(CNTs)는 높은 기계적 강도와 전기 전도성, 우수한 화학적 안정성, 결점(defect)이 없는 완벽한 구조의 물질로, 우수한 전기적·물리적 특성들로 인해 다양한 센싱 응용 분야에 널리 사용되고 있다[15]. CNT fiber는 CNTs의 우수한 전기화학적 거동을 유지하면서 기계적 유연성(flexibility)과 강한 인성(toughness), 높은 다공성(porosity)의 특성을 갖는 등 CNTs의 장점과 fiber electrode의 장점이 결합된 새로운 형태의 전극 물질로, 전기화학적 장치에 새로운 기능을 제공할 뿐 아니라 전기 촉매 반응에서 전자전달 활성을 강화하여 많은 센싱 응용 분양에 적용이 가능하다[16]. CNT fiber의 이런 우수한 장점들 덕분에 최근에는 다양한 웨어러블 디바이스 활용을 위한 유연 전극 소재로 각광받고 있다[17-19].

좁은 밴드갭(1.2 eV)을 갖는 p-type 반도체인 산화구리(CuO)는 천연적으로 풍부하고 생산 비용이 낮으며, 높은 안정성와 우수한 전기적 성질 등 유용한 특성들 덕분에 가스센서나 광촉매 및 전기화학 센서 등에서 전극의 개질(modification)을 위해 주로 적용되는 물질이다[1,2,20]. 특히, 알칼리 상태에서 Cu(II)/Cu(III) 산화-환원 쌍(redox couple) 기반으로 글루코스 산화 및 전자 전달이 우수하기 때문에, 비효소적 전기화학 글루코스 센서 개발에 다양한 나노구조체 형태로 널리 이용되고 있다[21].

본 연구는 고성능 웨어러블 센서 개발을 위한 기초 연구로서, CNT fiber 유연 전극의 성능을 향상시키기 위해 CuO nanoparticles (CuO NPs)가 분산된 CNT fiber 전극을 합성하고, 이를 글루코스 검출을 위한 비효소적 전기화학 센서에 적용하여 센싱 성능을 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2-1. 재료

본 연구에서는 아텍 시스템(A-Tech System Co., Ltd, Incheon, Korea)으로부터 제공받은 CNT fiber (직경)를 유연 전극 소재 물질로 사용하였고, D-glucose와 ascorbic acid (AA), uric acid (UA), dopamine (DA)는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였다. 또한, copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO $_3$) $_2$ ·3H $_2$ O)와 potassium nitrate (KNO $_3$), sodium hydroxide (NaOH)와 sulfuric acid (H $_2$ SO $_4$), nitric acid (HNO $_3$), potassium ferricyanide (K $_4$ Fe(CN) $_6$), potassium hexacyanoferrate (III) (K $_3$ Fe(CN) $_6$)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)으로부터 공급받았다.

2-2. 실험 방법

CNT fiber/CuO nanoparticles (CNT fiber/CuO NPs) 전극은 전기화학적 합성 방법을 통하여 제작되었다. 본 실험에서 사용한 CNT fiber는 소수성의 특성을 보이기 때문에 전극을 제작하기에 앞서 sulfuric acid:nitric acid (= 3:1 v/v) 혼합 용액에서 35 min 동안 산 처리(acid treatment)를 통해 CNT fiber의 표면을 친수성으로 개질하였다. 이는 수용액 반응에서의 반응성을 향상시키고, 글루코

스 산화반응에서 CNTs를 통한 빠른 전자전달을 촉진시키는 역할을 한다[22]. CuO NPs은 두 단계의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)에 의해 합성되었으며, 다음의 합성 조건 하에서 수행되었다.

Step 1 조건 - potential range = -0.7 $V \sim 0.8 V$; cycle number = 12 cycles; scan rate = 25 mV/s

Step 2 ± 2 - potential range = 0 V ~ 0.8 V; cycle number = 14 cycles; scan rate = 50 mV/s

1단계는 Cu nanoparticles (Cu NPs)를 증착하는 과정으로, 0.01 M Cu(NO₃)₂와 0.1 M KNO₃를 포함한 수용액을 이용하여 Step 1 조건에서 개질된 CNT fiber 표면 위에 Cu NPs를 증착하였으며, 2 단계는 합성된 Cu NPs의 산화 과정으로, 0.05 M NaOH 용액 내에서 Step 2 조건을 이용하여 CuO NPs를 얻었다. 마지막으로, 합성된 샘플을 증류수로 세척하여 최종 CNT fiber/CuO NPs 전극 물질을 제작하였다.

CNT fiber/CuO NPs 전극의 표면 및 원소 조성(elemental composition) 분석을 위하여 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)가 결합된 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하였으며, 전기화학적 합성 및 분석을 위해 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands)와 전기화학적 3전극 셀 시스템(Pt wire 상대전극; Ag/AgCl 기준전극; CNT fiber/CuO NPs 작업전극)을 사용하여 순환전압전류법(CV)과 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS), 시간대전류법(chronoamperometry; CA) 등 전기화학적 방법을 적용하였다.

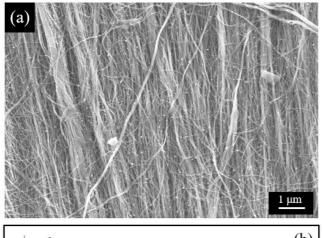
3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 합성된 CNT fiber/CuO NPs에 대한 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼을 보여준다. 이 결과들을 통해 합성된 전극 물질은 C와 Cu, O로만 이루어져 있으며, CNT fiber 표면에 CuO NPs이 전체적으로 분산되어 증착된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 0.1 M NaOH 알칼리 용액에서 50 mV/s 주사속도(scan rate)의 조건에서 CNT fiber/CuO NPs 전극의 CV diagrams이다. CNT fiber/CuO NPs 전극에서는 $-0.9 \sim 0.8$ V의 전압 구간에서 두 쌍의 산화-환원 피크들이 보인다. 산화 피크에서 peak 1과 peak 2은 각각 $Cu(0) \rightarrow Cu(I)$ 과 $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ 로의 산화에 의한 것이며, 반면 환원 피크에서 peak 3과 peak 4는 각각 $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ 과 $Cu(I) \rightarrow Cu(0)$ 로의 환원에 관한 것으로, 이는 문헌에 나타난 알칼리 용액에서 nano-CuO의 특성과 유사한 결과를 보인다[20,23].

합성된 CNT fiber/CuO NPs 전극의 유효 면적을 계산하기 위해 산화-환원 화학종으로 $10 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 함유한 3 M KCI 수용 액을 사용하여 주사속도를 변화시키면서 CVs를 측정하였다(Fig. 3(a) 삽입 그래프). Fig. 3(a)에서 보는 것처럼, 주사속도가 증가할수록 양극 피크 전류(anodic peak current)와 음극 피크 전류(cathodic peak current) 모두 증가하였으며, 양극 피크 전압(andic peak potential)은 양의 방향으로, 음극 피크 전압(cathodic peak potential)는 음의 방향으로 약간씩 이동되면서 피크 전압 분리(peak potential separation; ΔE_p) 값이 점점 커지고 있다. 이를 통해 CNT fiber/CuO NPs 전극에서 준가역 반응(quasi-reversible reaction)이 일어난다는 것을 알수 있다. 그리고, CNT fiber/CuO NPs 전극에서의 양극 전류(I_{pa})와 음극 전류(I_{pc}) 모두 주사속도의 제곱근($V^{1/2}$)과 선형적인 관계(I_{pa}

54 송민정



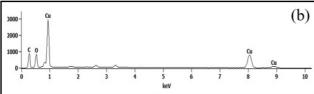


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS spectrum of CNT fiber/CuO NPs

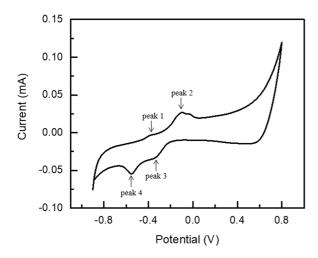
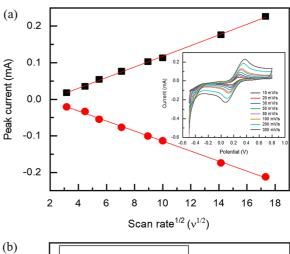


Fig. 2. Cyclic voltammogram of the CNT fiber/CuO NPs electrode in 0.1 M NaOH solution at scan rate of 50 mV/s.

[mA] = $0.01458 \times v^{1/2} - 0.02819$; $R^2 = 0.99886$ 과 I_{pc} [mA] = $-0.01372 \times v^{1/2} + 0.023$; $R^2 = 0.9982$)를 보인다. 이 결과는 전극에서의 전기화학적 반응속도(electrochemical kinetics)는 전형적인 확산에 의한율속 공정이며, CNT fiber/CuO NPs 전극이 글루코스 검출에 이상적임을 의미한다[1]. 또한, 이 결과를 기반으로 25 ℃에서의 Randles-Seveik equation [24]을 이용하여 계산된 CNT fiber/CuO NPs 전극의 유효 표면적는 대략 0.13 cm²으로, bare CNT fiber 샘플의 겉보기 면적(physical area)에 비해약 2.6배정도의 면적 증가효과를 보였다. 이는 CNT fiber 표면에 중착된 CuO NPs에 의해중가된 것이라할 수 있다.

전극 계면에서의 전기화학적 특성은 $5 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 을 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용해서 frequency range $= 1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^6 \text{ Hz}$; applied amplitude = 5 mV; formal potential



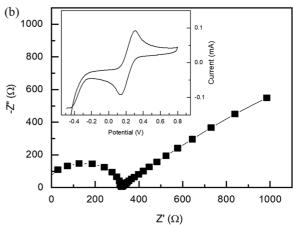


Fig. 3. (a) I_p vs. v^{1/2} plot for CNT fiber/CuO NPs electrode. Inset: its CV diagrams in a 3 M KCl solution including 10 mM K₃Fe(CN)₆ at various scan rates. (b) Nyquist plot of the EIS for CNT fiber/CuO NPs electrode in a 0.1 M KCl solution containing 5 mM Fe(CN)₆^{3./4} at a formal potential of 0.228 V. Inset: its CV diagram at scan rate of 50 mV/s.

= 0.22 V 조건 하에서 CNT fiber/CuO NPs 전극에 대한 EIS 분석을 진행되었다. 전형적인 Nyquist plot에서 반원 부분은 전자 전달 공 정을 나타내며, 이것의 직경은 전극 계면에서 산화-환원 화학종의 전자 전달 속도를 제어하는 electron transfer resistance (R_{ol}) 와 같다. 또한, 이 R_{el} 는 전극의 전기화학적 활성에 반비례하기 때문에 일반 적으로 R_{et} 값이 작을수록 효율적인 전자 전달이 이루어지는 것을 의미한다[25]. Fig. 3(b)는 CNT fiber/CuO NPs 전극에 대한 EIS diagram을 나타내며, CNT fiber/CuO NPs 전극은 약 320 Ω 정도의 R_{ot} 를 갖는다. 선행 연구에서의 bare CNT fiber 전극의 R_{ot} 가 약 3500 Ω인 것에 비교하여[26], CNT fiber/CuO NPs 전극은 약 11배 정도의 향상된 전자 전달 특성을 갖는다. 이는 금속 산화물인 CuO NPs가 EIS probe와 전극 간의 좋은 전자 전달 인터페이스로 작용 하여 전기 전도도를 향상시킨데 기인한다. Fig. 3(b)에 삽입된 그래 프는 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4}를 포함한 0.1 M KCl 수용액 내 50 mV/s의 주사속도 조건에서 수행된 CNT fiber/CuO NPs 전극에 대한 전기 화학적 특성 분석을 위한 CV diagram이다. CNT fiber/CuO NPs 전극은 양극 피크 전압 E_{pa} =0.3003 V(양극 피크 전류 i_{pa} =0.09325 mA)와 음극 전압 E_{pc} = 0.1365 V(음극 피크 전류 i_{pc} = -0.09304 mA)에서 뚜렷한 한 쌍의 준가역 산화-환원 피크를 보인다. 이 전극의

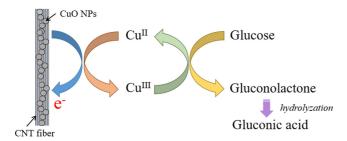


Fig. 4. Schematic illustration of the glucose electrocatalytic reaction mechanism on the surface of CNT fiber/CuO NPs electrode.

 ΔE_p 는 약 0.164 V 정도이며, 양극 전류와 음극 전류 간의 비 $(I_{pd}I_{pc})$ 는 거의 1.00에 가까운 값을 얻었다. 일반적으로 전기화학 반응의 가역성 정도를 내포하는 ΔE_p 는 그 값이 작을수록 전극과 산화-환원 화학종 간의 효율적인 직접 전자 전달이 이루어지는 것을 나타내며, $I_{pd}I_{pc}$ 는 그 값이 1에 가까울수록 전극에서 $[\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6]^{4\cdot3}$ 산화-환원 반응이 다른 복잡한 부반응 없는 준가역 반응이라는 것을 뜻한다 [27]. 결과적으로, CNT fiber/CuO NPs 전극의 우수한 전기화학적 활성은 전극에서의 전자 전달 속도 향상 및 빠른 감응시간의 특성을 야기할 수 있다[28].

알칼리 용액 내 CuO 기반 전극에서 글루코스의 전기적 산화에 대한 정확한 메커니즘은 아직 확실하게 밝혀지지는 않았지만, 일반적으로 Marioli와 Kuwana에 의해 제안된 메커니즘이 많이 인용되고 있으며, 이는 Fig. 4와 식 (1-3)에 나타내었다[23].

$$CuO + OH^{-} \rightarrow CuO(OH) + e^{-}$$
 (1)

or

$$CuO + 2OH^{-} + H_{2}O \rightarrow Cu(OH)4^{-} + e^{-}$$
 (2)

$$Cu(III) + e^- + glucose \rightarrow CuO + OH^- + gluconic acid$$
 (3)

CuO는 CuO(OH) 또는 Cu(OH)₄-로의 초기 산화가 일어나며, 이 과정에서 Cu 중심은 고도로 산화된 Cu(III) 상태에 도달한다. 더 나이가 알칼리 용액에서 글루코스의 탈양성화는 Cu(III)가 gluconolactone 으로 산화되는 enediol 형태로 이성질체화를 촉발시키고 최종 gluconic acid로 가수분해된다[29].

글루코스의 산화에 대한 CNT fiber/CuO NPs 전극의 전기 촉매성능을 확인을 위해 0.1 M NaOH 용액 내 1.0 mM 글루코스 존재여부에 따라 50 mV/s의 주사속도에서 CV를 수행하였다(Fig. 5). 글루코스가 존재하지 않는 경우에는 산화 피크는 보이지 않으며, +0.75 V 이상에서 큰 oxidation tail이 관찰된다. 이것은 CNT fiber/CuO NPs 전극의 표면에서 물 분열(water splitting)에 의한 것이며, +0.6 V에서 보여지는 하나의 환원 피크는 Cu(II)/Cu(III)의 active redox couple에 관여하는 것이다[30]. 알칼리 용액에서 Cu(II)/Cu(III)의 산화 피크가 보이지 않는 것은 이를 완전히 덮을수 있는 높은 양의 전압에서 물의 산화, 물 분열과 겹쳐짐에 의한 것이다[2]. 반면 1.0 mM 글루코스 첨가한 경우, 급격한 전류 증가

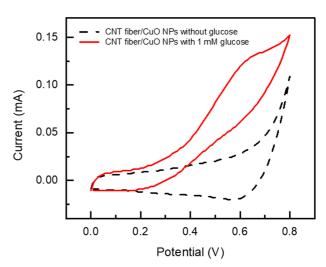


Fig. 5. Cyclic voltammograms of the CNT fiber/CuO NPs electrode in the absence (dotted line) and presence (solid) of 1.0 mM glucose in 0.1 M NaOH solution at scan rate of 50 mV/s.

는 약 +0.2 V에서 시작되어 +0.6 V 부근에서 명확한 산화 피크가 관찰된다. 이는 글루코스의 산화에 의해 생성된 전자들이 전극 표면에 직접 전달되면서 피크 전류가 증가되는 것으로, 글루코스 산화에서 Cu(III)와 Cu(III)의 surface species이 관여된 결과라고 할수 있다[3].

CNT fiber/CuO NPs 전극에서의 다양한 글루코스 농도에 대한 response는 +0.6 V의 일정한 전압에서 시간대전류법(CA)을 이용하여 측정하였다. Fig. 6(a-b)는 CNT fiber/CuO NPs 전극에 대한 calibration plot을 나타낸 것으로, 2개의 선형 구간을 보인다. 첫번째 저농도 구간은 $0.03383 \sim 0.5781$ mM의 선형 범위에서 $I[mA] = 0.00362 + 0.01314 \times C_{glucose}$ [mM] $(R^2 = 0.9957)$ 의 관계를 나타내며(Fig. 6(a)), 두번째 고농도의 선형 구간인 $0.8671 \sim 50$ mM에서는 $I[mA] = 0.00721 + 0.00383 \times C_{glucose}$ [mM] $(R^2 = 0.9957)$ 를 보인다(Fig. 6(b)). Table 1은 선행 연구에서의 CNT fiber 센서와의 글루코스 검출에 대한 센싱성능을 비교한 것이다. CNT fiber/CuO NPs 센서는 bare CNT fiber 센서에 비해 약 42.7배의 감도 향상(저농도 구간 기준) 효과와 넓은 선형 구간을 보였다. 이는 CuO NPs에 의한 전극 면적 증가와 전자 전달 향상에 기인한 것으로, CuO nanocomposites가 글루코스의 직접 산화에 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.

혈액 안에는 글루코스 뿐만 아니라, 아스코르브산(ascorbic acid; AA), 요산(uric acid; UA), 도파민(dopamine; DA) 등 다양한 간섭 물질들이 들어있다. 실제 혈액 내 글루코스의 농도는 다른 간섭 물질들보다 약 30배 이상 높지만 이런 간섭 물질들이 글루코스와 유사한 전압에서 산화될 수 있기 때문에, 글루코스의 검출에 있어 이런 간섭 물질들로 인해 간섭효과가 야기될 수 있다[2,3]. 따라서, 비효소적 전기화학 글루코스 센서에서 선택도(selectivity)는 무엇보다 중요한 요소 중 하나이기에, CNT fiber/CuO NPs 전극에서의 글

Table 1. Performance comparison of the proposed sensor to the CNT fiber sensor reported in previous study

Electrode	Linear range [mM]	Sensitivity [μA/mM·cm ²]	Detection limit [μM]	Ref.
CNT fiber	0.0015 - 0.098	6.127	0.38	[25]
CuO NPs/CNT fiber	0.0338 - 0.578	261.4	3	This work
	0.867 - 50	76.19		

56 송민정

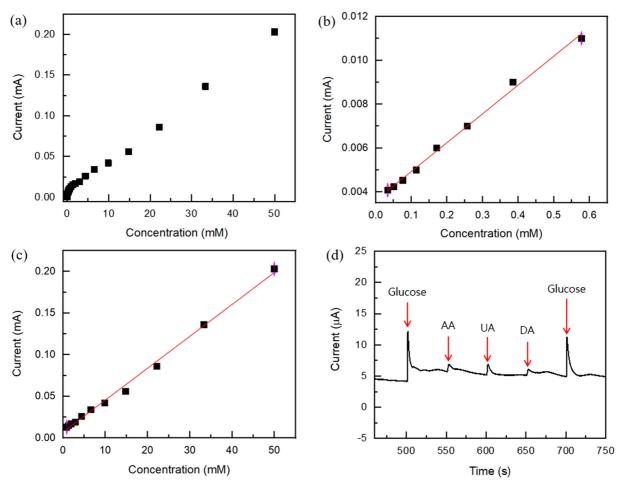


Fig. 6. (a) Amperometric current response of CNT fiber/CuO NPs electrode for glucose concentrations. Its calibration plots: (b) at low concentrations and (c) at high concentrations. (d) Interference response of CNT fiber/CuO NPs electrode in 0.1 M NaOH solution at +0.6 V.

루코스에 대한 선택도 검사를 수행하였다(Fig. 6(c)). 실험은 0.1 M NaOH 수용액에서 각 1 mM씩의 글루코스와 AA, UA, DA를 첨가하면서 +0.6 V 하에서 시간대전류법으로 측정되었다. Fig. 5(c)에서 보듯이, 글루코스와 AA, UA, DA이 동일 농도로 첨가했음에도 불구하고 글루코스의 response는 다른 간섭 물질들보다 훨씬 높게 나타났다. 이는 알칼리 용액에서 AA와 UA, DA 등 간섭 성분들이 쉽게 산화되어 CuO와의 반응성이 거의 없기 때문이며, 이 결과로부터 CNT fiber/CuO NPs 전극 기반의 센서가 글루코스에 대한 좋은 선택도를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속 산화물 CuO NPs이 접목된 CNT fiber 기반의 유연 전극 물질을 합성하고, 이를 비효소적 전기화학 글루코스센서에 적용하였다. 개발된 센서는 CNT fiber와 CuO NPs의 접목을 통한 시너지 효과에 의해 높은 감도와 넓은 선형 농도 범위, 낮은 검출 한계, 좋은 선택도 등의 우수한 전기화학적 검출 성능을보였다. 본 연구에서 합성된 CNT fiber/CuO NPs 유연 전극 물질은 다양한 분야의 고성능 웨어러블 센서 소재로 활용될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2022년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루 어졌음.

References

- Ghanbari, K. and Babaei, Z., "Fabrication and Characterization of Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Ternary NiO/CuO/ Polyaniline Nanocomposite," *Anal. Biochem.*, 498, 37-46(2016).
- Jagadeesan, M. S., Movlaee, K., Krishnakumar, T., Leonardi, S. G. and Neri, G., "One-step Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Novel CuO Nanodisks for Non-enzymatic Glucose Sensing," J. Electroananl. Chem., 835, 161-169(2019).
- Yang, J., 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).
- Rong, L. Q., Yang, C., Qian, Q. Y. and Xia, X. H., "Study of the Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Highly Dispersed Pt Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes," *Talanta*, 72, 819-824(2007).
- 5. Dilmac, Y. and Guler, M., "Fabrication of Non-enzymatic Glu-

- cose Sensor Dependent Upon Au Nanoparticles Deposited on Carboxylated Graphene Oxide, *J. Electroanal. Chem.*, **864**, 114091 (2020).
- Ye, J. S., Chen, C. W. and Lee, C. L., "Pd Nanocube as Nonenzymatic Glucose Sensor," Sens. Actuators B, 208, 569-574(2015).
- Liu, Y., Teng, H., Hou, H. and You, T., "Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Renewable Electrospun Ni Nanoparticle-loaded Carbon Nanofiber Paste Electrode," *Biosens. Bioelectron.*, 24, 3329-3334(2009).
- Ahmad, R., Khan, M., Tripathy, N., Khan, M. R, and Khosla, A., "Hydrothermally Synthesized Nickel Oxide Nanosheets for Non-enzymatic Electrochemical Glucose Detection," *J. Electrochem. Soc.*, 167, 107504(2020).
- Song, M. J., Lee, S. K., Kim, J. H. and Lim, D. S., "Non-enzy-Matic Glucose Sensor Based on Cu Electrode Modified with CuO Nanoflowers," *J. Electrochem. Soc.*, 160, B43-B46(2013).
- Sattarahmady, N. and Heli, H., "A Non-enzymatic Amperometric Sensor for Glucose Based on Cobalt Oxide Nanoparticles," *J. Exp. Nanosci.*, 7, 529-546(2012).
- Dayakar, T., Venkateswara, R. K., Bikshalu, K., Rajendar, V. and Park, S. H., "Novel Synthesis and Structural Analysis of Zinc Oxide Nanoparticles for the Non-enzymatic Glucose Biosensor," *Mater. Sci. Eng. C*, 75, 1472-1479(2017).
- Kailasa, S., Geeta, B., Jayarambabu, N., Reddy, R. K. K., Sharma, S. and Rao, K. V., "Conductive Polyaniline Nanosheets (CPA-NINS) for a Non-enzymatic Glucose Sensor," *Mater. Lett.*, 245, 118-121(2019).
- Marimuthu, T., Mohamad, S. and Alias, Y., "Needle-like Polypyrrole-NiO Composite for Non-enzymatic Detection of Glucose," Synth. Met., 207, 35-41(2015).
- 14. Song, J., Xu, L., Zhou, C., Xing, R., Dai, Q., Liu, D. and Song, H., "Synthesis of Graphene Oxide Based CuO Nanoparticles Composite Electrode for Highly Enhanced Nonenzymatic Glucose Detection," ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 12928-12934(2013).
- Liu, Y., Sun, G., Jiang, C., Zheng, X. T., Zheng, L. and Li, C. M., "Highly Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide at a Carbon Nanotube Fiber Microelectrode Coated with Palladium Nanoparticles," *Microchim. Acta*, 181, 63-70(2014).
- Wang, Joseph, Deo, R. P., Poulin, P. and Mangey, M., "Carbon Nanotube Fiber Microelectrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14706-14707(2003).
- Jiangtao, D., Zhang, X., Yong, Z., Zhang, Y., Li, D., Li, R. and Li, Q., "Carbon-nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles," Adv. Mater., 28, 10529-10538(2016).
- Jung, C., Liu, W., Hao, H., Wang, H., Meng, F. and Lau, D., "Regenerated and Rotation-induced Cellulose-wrapped Oriented CNT Fibers for Wearable Multifunctional Sensors," *Nanoscale*, 12, 16305-16314(2020).
- 19. Cho, S. Y., Yu, H., Choi, J., Kang, H., Park, S., Jang, J. S., Hong, H. J., Kim, I. D., Lee, S. K., Jeong, H. S. and Jung, H. T.,

- "Continuous Meter-scale Synthesis of Weavable Tunicate Cellulose/carbon Nanotube Fibers for High Performance Wearable Sensors," *ACS Nano*, **13**, 9332-9341(2019).
- Miao, X. M., Yuan, R., Chai, Y. Q., Shi, Y. T. and Yuan, Y. Y., "Direct Electocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide Based on Nafion and Copper Oxide Nanoparticles Modified Pt Electrode," *J. Electoanal. Chem.*, 612, 157-163(2008).
- 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).
- Singh, B., Bhatia, V. and Jain, V. K., "Electrostatically Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes Based Flexible and Non-enzymatic Biosensor for Glucose Detection," Sens. Transducers, 146, 69-77(2012).
- 23. Teo, W. Z., Ambrosi, A. and Pumera, M., "Direct Electrochemistry of Copper Oxide Nanoparticles in Alkaline Media," *Electrochem. Commun.*, **28**, 51-53(2013).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York(1980).
- 25. Upadhyay, S., Rao, G. R., Sharma, M. K., Bhattacharya, B. K., Rao, V. K., Vijayaraghavan, R., "Immobilization of Acetylcho-Lineesterase-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, 832-838(2009).
- Song, M. J., "Investigation on Electrochemical Property of CNT Fibers and Its Non-enzymatic Sensing Performance for Glucose Detection," *Korean Chem. Eng. Res.*, 59, 606-610(2021).
- Torz-Piotrowska, R., Wrzyszczyński, A., Paprocki, K., Szreiber, M., Uniszkiewicz, C. and Staryga, E., "The Application of CVD Diamond Films in Cyclic Voltammetry," J. Achiev. Mater. Manuf. Eng., 37, 486-491(2009).
- Wu, J. and Qu, Y., "Mediator-free Amperometeric Determination of Glucose Based on Direct Electron Transfer Between Glucose Oxidase and an Oxidized Boron-doped Diamond Electrode," Anal. Bioanal. Chem., 385, 1330-1335(2006).
- Meher, S. K. and Rao, G. R., "Archetypal Sandwich-structured CuO for High Performance Non-enzymatic Sensing of Glucose," *Nanoscale*, 5, 2089-2099(2013).
- Zhuang, Z., Su, X., Yuan, H., Sun, Q., Xiao, D. and Choi, M. M., "An Improved Sensitivity Non-enzymatic Glucose Sensor Based on a CuO Nanowire Modified Cu Electrode," *Analyst*, 133, 126-132(2008).

Authors

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