

## Polyaniline을 이용한 CNT fiber 유연 전극 기반의 비효소적 글루코스 검출

송민정<sup>†</sup>

서경대학교 나노융합공학과  
02713 서울시 성북구 서경로 124  
(2021년 7월 28일 접수, 2021년 8월 17일 수정본 접수, 2021년 8월 30일 채택)

## Enzyme-Free Glucose Sensing with Polyaniline-Decorated Flexible CNT Fiber Electrode

Min-Jung Song<sup>†</sup>

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea  
(Received 28 July 2021; Received in revised from 17 August 2021; Accepted 30 August 2021)

### 요 약

최근 웨어러블 디바이스에 대한 수요가 증가하면서 유연 전극 소재 개발에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 특히, 헬스케어용 웨어러블 센서들은 체온이나 심장 박동, 혈당, 혈중 산소 농도 등 신체 정보들의 실시간·지속적인 모니터링과 정확한 진단, 검출이 가능해야 하기 때문에 고성능 유연 전극 소재의 개발이 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 탄소나노튜브 섬유(carbon nanotube fiber; CNT fiber) 기반의 유연 전극 소재의 성능을 개선시키기 위해 CNT fiber 위에 전기화학적 중합(electrochemical polymerization) 공정을 통해 polyaniline (PANI) layer를 합성하고, 이에 대한 전기화학적 특성 분석과 비효소적 글루코스(glucose) 검출 특성을 확인하였다. 제작된 PANI/CNT fiber 전극의 표면 분석은 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 진행되었으며, 전극의 전기화학적 특성 및 글루코스에 대한 센싱 성능은 시간대전류법(CA)과 순환전압 전류법(CV), 전기화학 임피던스법(EIS)을 이용하여 분석되었다. PANI/CNT fiber 전극의 전기화학적 특성은 bare CNT fiber 전극에 비해 작은 electron transfer resistance와 낮은 peak separation potential, 증가된 전극 면적을 나타내며, 이런 향상된 특성들 덕분에 글루코스 검출에 대한 센싱 성능이 개선되었다. 따라서, 본 연구를 기반으로 다양한 나노구조체를 도입하고 접목을 통해 고성능 CNT fiber 기반의 유연 전극 소재 개발이 가능할 것으로 기대된다.

**Abstract** – As the demand for wearable devices increases, many studies have been studied on the development of flexible electrode materials recently. In particular, the development of high-performance flexible electrode materials is very important for wearable sensors for healthcare because it is necessary to continuously monitor and accurately detect body information such as body temperature, heart rate, blood glucose, and oxygen concentration in real time. In this study, we fabricated the nonenzymatic glucose sensor based on polyaniline/carbon nanotube fiber (PANI/CNT fiber) electrode. PANI layer was synthesized on the flexible CNT fiber electrode through electrochemical polymerization process in order to improve the performance of a flexible CNT fiber based electrode material. Surface morphology of the PANI/CNT fiber electrode was observed by scanning electron microscopy. And its electrochemical characteristics were investigated by chronoamperometry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy. Compared to bare CNT fiber electrode, this PANI/CNT fiber electrode exhibited small electron transfer resistance, low peak separation potential and large surface area, resulting in enhanced sensing properties for glucose such as wide linear range (0.024~0.39 and 1.56~50 mM), high sensitivity (52.91 and 2.24  $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ ), low detection limit (2  $\mu\text{M}$ ) and good selectivity. Therefore, it is expected that it will be possible to develop high performance CNT fiber based flexible electrode materials using various nanomaterials.

Key words: Flexible electrode, Non-enzymatic sensor, Glucose, CNT fibers, Polyaniline

### 1. 서 론

<sup>†</sup>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.

ICT 기술의 급속한 발전과 현대인들의 건강에 대한 높은 관심으로 모바일 헬스케어 시대가 도래하면서 다양한 웨어러블 디바이스를 활용한 디지털 헬스케어의 시장 확대와 더불어 웨어러블 센서 개발

기술도 함께 발전하고 있다[1]. 특히, 생체 신호 모니터링 및 진단용 웨어러블 센서 개발에 있어 정확한 검출과 편안한 착용감을 갖기 위해서는 고성능 유연 전극 물질에 대한 연구가 무엇보다 중요하다[2]. 최근에는 패브릭(fabric)이나 텍스처(textiles) 타입의 고성능 유연 전극 소재를 이용한 웨어러블 센싱 시스템을 개발하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다[3-6].

탄소나노튜브(CNTs)는  $sp^2$  C-C 결합의 그래핀 시트를 말아서 만든 실린더 형태로[7], 우수한 물리적 특성과 높은 전기 전도성, 우수한 화학적 안정성, 결점(defect)이 없는 완벽한 결정구조를 갖는 유연 전극 소재이다. 더불어 이를 기반으로 한 1차원 어셈블리 CNT fiber는 유연성이 좋으며 carbon fiber보다 기계적 강도가 높고 거친 표면에 의해 전기 활성 영역을 크게 증가시킬 수 있다[8]. 이런 두드러진 장점들 덕분에 CNT fiber는 다양한 개질(modification)을 통해 웨어러블 디바이스 활용을 위한 유연 전극 소재로 많이 연구되고 있다[9-11].

Polyaniline (PANI)은 전기화학 센서의 감도를 향상시키기 위해 주로 널리 사용되는 전도성 고분자(conducting polymer) 중 하나로, 높은 conductivity와 structural flexibility, 무독성, 다양한 물질에 대한 높은 접착력, 가속화된 electron transfer, 향상된 electrocatalytic activity와 안정성 등 우수한 화학적, 전기적 특성을 보인다. 이런 고유의 특징들은 PANI의 화학구조와 연관이 있으며, PANI의 일반적인 화학구조식은 Fig. 1(a)에 나타냈다[12]. 이는 산화상태에 따라 3가지 형태-완전 산화형(pernigraniline base; PB,  $x=0$  &  $y=1$ ), 부분 산화형(emeraldine,  $x=y=0.5$ ), 완전 환원형(leucoemeraldine base; LB,  $x=1$  &  $y=0$ )를 갖는다. 여기서, emeraldine는 emeraldine base (EB; blue color)와 emeraldine salt (ES; green color)으로 tunable state이기 때문에 매우 attractive한 형태이다. ES는 acid doping에 의해 생성된 형태로, PANI의 여러 형태들 가운데 오직 conducting state이다. 다시 말해, LB와 PB는 poor conductor이며, EB는

deprotonated form로, ES와 EB의 transition은 pH control에 의해 이루어진다[7,12]. 이런 PANI의 우수한 전기적, 화학적 특징들과 전극 표면적 증가, 낮은 cost, 쉬운 합성 공정 덕분에 다양한 전기화학 센서 개발에 활용되고 있다[12]. 특히, 2000년대 들어 CNT와 PANI의 시너지 효과에 대한 가능성을 기대하며 CNT-PANI composites에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[7].

본 연구에서는 웨어러블 센서 적용을 위한 CNT fiber와 PANI가 접목된 유연 전극 소재를 합성하고, 이 전극에 대한 전기화학 특성 및 비효소적 글루코스 센싱 성능을 확인하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2-1. 재료

본 연구에서는 유연 전극 소재 물질로 아텍 시스템(A-Tech System Co., Ltd, Incheon, Korea)에서 제공한 대략  $160 \mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 CNT fiber를 사용하였으며, D-glucose와 aniline는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였다. 또한, sodium hydroxide (NaOH)와 sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), potassium ferricyanide ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), potassium hexacyanoferrate (III) ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)으로부터 공급받았다.

### 2-2. 실험 방법

PANI/CNT fiber 전극은 전기화학적 중합 공정을 이용하여 제작되었다. 우선 전극을 제작하기에 앞서 CNT fiber의 표면을 친수성으로 개질하기 위해, CNT fiber는 sulfuric acid와 nitric acid 혼합 용액(3:1 v/v)에 넣고 35분 동안 acid treatment를 진행하여 사용하였다[13]. 이런 표면 개질은 glucose oxidation 반응에서 CNTs를 통한 더 빠른 전자전달을 촉진시킨다[14]. 전도성 고분자 PANI 층은  $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 와  $0.1 \text{ M aniline}$  혼합 용액에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)에 의해 개질된 CNT fiber 표면 위에 합성되었다. 이 때, 전기화학적 합성은 scan rate  $50 \text{ mV/s}$ ; cycle number = 20 cycles; potential range =  $-0.4 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ 의 조건 하에서 수행되었다(Fig. 1(b)). 이렇게 합성된 샘플은 증류수로 세척하고  $40^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 동안 건조하여 최종 PANI/CNT fiber 전극 물질을 제작하였다.

제작된 PANI/CNT fiber 전극 물질은 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 표면 분석을 하였으며, 전기화학적 실험 및 측정을 위해 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands)와 전기화학적 3전극 셀 시스템(Pt wire 상대전극; Ag/AgCl 기준전극; PANI/CNT fiber 작업전극)을 이용해서 시간대전류법(chronoamperometry; CA)과 순환전압전류법(CV), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 등 전기화학 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(b)는 CNT fiber 표면 위에 aniline monomer의 전기화학적 중합에 대한 순환전류법(CV) 그래프이다. Fig. 1(b)에서 보여지는 것처럼, 두 쌍의 명확한 산화-환원 피크(redox peaks)가 관찰되어진

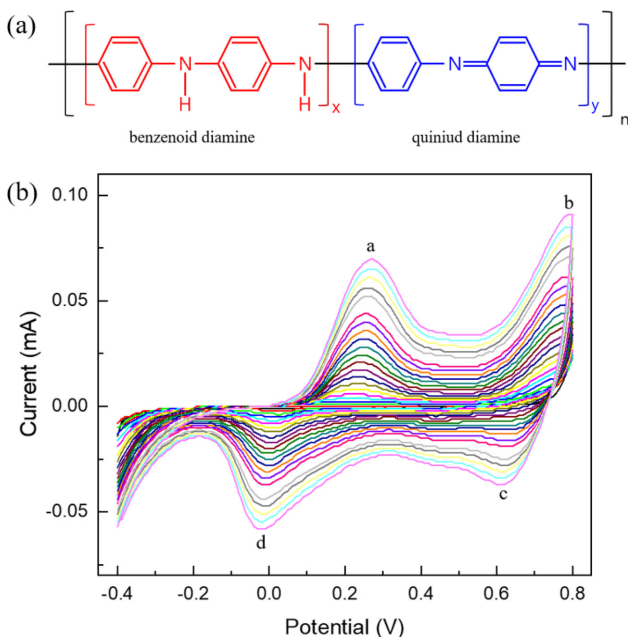


Fig. 1. (a) General scheme of polyaniline [11,15]. (b) Electrochemical synthesis of polyaniline at CNT fiber electrode by cyclic voltammetry from  $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  containing  $0.1 \text{ M aniline}$ .

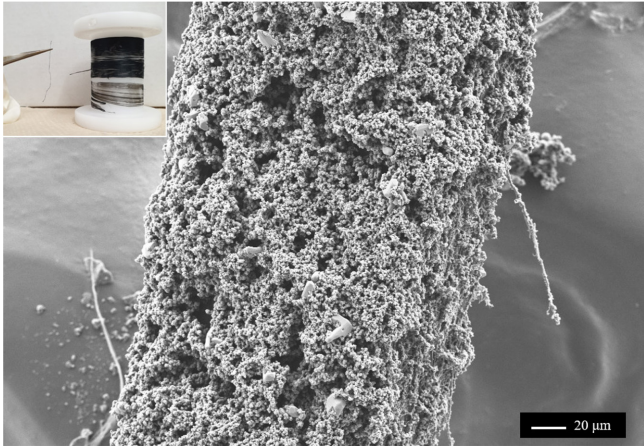


Fig. 2. SEM image of the PANI/CNT fiber composite. Inset: optical photograph of CNT fiber.

다. 첫 번째 redox peaks (a와 d)는 ES에 기인하고, 두 번째 redox peaks (b와 c)는 pernigraniline forms의 redox를 나타낸다. 다시 말해, 대략 0.25 V 부근에서 보이는 첫 번째 anodic peak (a)는 LB에서 ES으로의 형질 전환을 특징으로 하는 도핑을 나타내고, potential이 점차 증가하다가 0.8 V에서 또 다른 anodic peak는 완전 산화된 PS의 형성을 의미한다[15,16].

Fig. 2에서는 합성된 PANI/CNT fiber 전극에 대한 SEM 이미지와 광학 사진(삽입)을 보여준다. 본 연구에서 PANI/CNT fiber composite는 supporting material 없이 직접 sensing electrode로 사용되었으며, CNT fiber 표면 위에 전체적으로 조밀하게 PANI 층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 합성된 PANI/CNT fiber composite의 두께는 약 200 μm 정도이다.

일반적으로 CV는 electroactive species의 연구를 위해 가장 유용하게 사용되는 전기화학 분석 기법으로, 전극 표면의 electrochemical evolution에서 제일 먼저 수행되는 분석 방법이다[17]. Fig. 3은

PANI/CNT fiber 전극에 대한 전도성 고분자 PANI의 효과를 조사하기 위해 측정된 PANI layer 형성 전과 후 CNT fiber 전극의 CV diagrams이다. Fig. 3(a)는 0.1 M NaOH 수용액에서 5 mV/s scan rate의 조건 하에서 측정된 것으로, PANI/CNT fiber 전극에서의 current level이 bare CNT fiber 전극에 비해 훨씬 높게 나타났다. 이는 전도성 고분자 PANI 층에 의한 것으로, CNT fiber 표면 위에 PANI 층이 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있다[18,19].

Fig. 3(b)는 PANI/CNT fiber 전극에 대한 전기화학적 특성 분석을 위한 CV diagrams으로, 5 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]를 포함한 0.1 M KCl 수용액에서 50 mV/s scan rate 조건 하에서 수행되었다. Fig. 3(b)의 voltammograms로부터 얻어진 bare CNT fiber 전극과 PANI/CNT fiber 전극에 대한 peak potentials와 currents에 대한 electrochemical parameters은 Table 1에 정리하였다. PANI/CNT fiber 전극은 bare CNT fiber 전극에 비해 훨씬 더 뚜렷하고 높은 한 쌍의 준가역 산화-환원 피크(quasi-reversible redox peaks)를 보이며, 더 작은 ΔE<sub>p</sub> 값을 나타냈다. 일반적으로 ΔE<sub>p</sub>는 전기화학 반응의 가역성(reversibility) 정도를 나타내는 것으로, ΔE<sub>p</sub>가 높을수록 비가역 반응(irreversible reaction)임을 나타낸다. 또한, I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> ≈ 1에 근접하는 것은 전극에서 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> 산화-환원 반응(redox reaction)이 준가역 반응(quasi-reversible reaction)이고 다른 부반응이 복잡하지 않는다는 것을 의미한다[17]. 다시 말해, bare CNT fiber 전극과 PANI/CNT fiber 전극 모두 준가역 반응을 보이지만, PANI/CNT fiber 전극이 bare CNT fiber 전극에 비해 전극과 산화 화학종 간의 더 효율적인 direct electron transfer가 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 결과적으로, PANI/CNT fiber 전극은 향상된 전자 전달 속도에 의해 빠른 감응시간을 야기할 수 있다[20].

Fig. 4(a)는 PANI/CNT fiber 전극에 대한 주사속도(scan rate; ν)에 따른 anodic peak current (I<sub>pa</sub>)를 plot한 결과이다. 이 실험은 10 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>를 함유한 3 M KCl 수용액에서 다양한 주사속도 조건 하에서 CV를 측정되었다(Fig. 4(a) 삽입 그래프). Fig. 4(a)에서 보듯이, PANI/CNT fiber 전극에 대한 anodic peak current (I<sub>pa</sub>)는

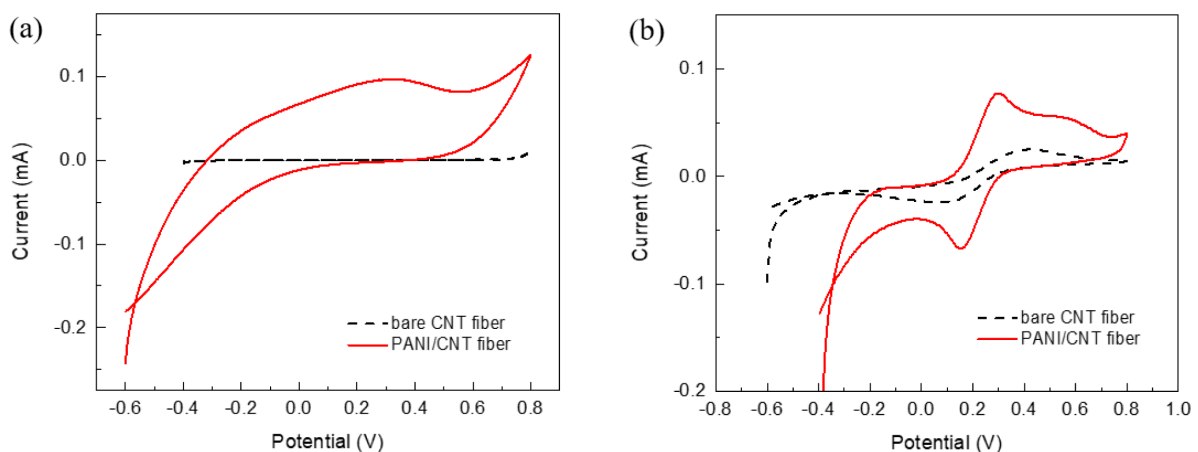


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the CNT fiber based electrodes in (a) 0.1 M NaOH solution and (b) 3 M KCl solution containing 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> at a scan rate of 50 mV/s.

Table 1. Parameters of peak potentials and currents for the modified CNT fiber electrodes in Fig. 3(b)

Electrode	E <sub>pa</sub> [V]	E <sub>pc</sub> [V]	ΔE <sub>p</sub> [V]	I <sub>pa</sub> [mA]	I <sub>pc</sub> [mA]	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
Bare CNT fiber	0.42	0.059	0.361	0.0262	-0.0289	0.907
PANI/CNT fiber	0.3	0.16	0.14	0.0776	-0.0654	1.187

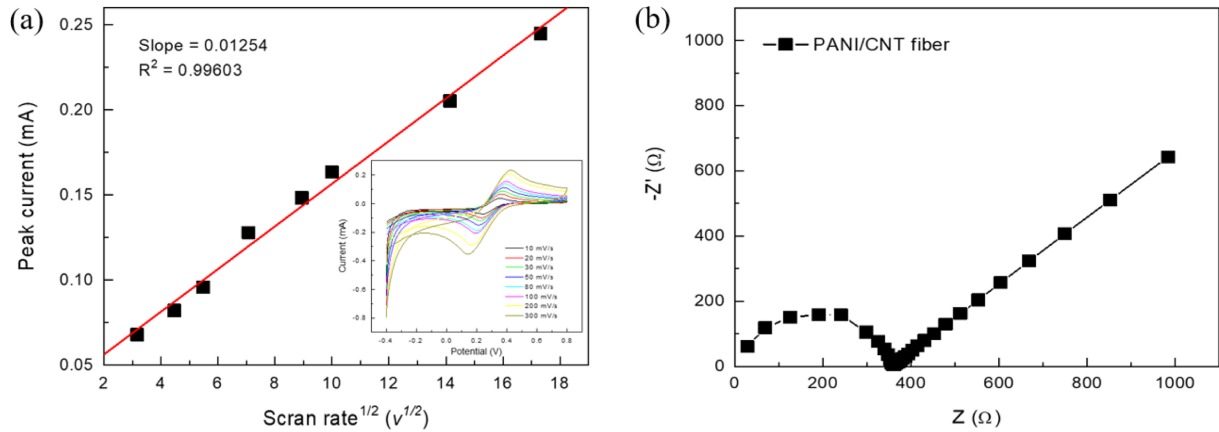


Fig. 4. (a)  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  plot for the PANI/CNT fiber electrode. Inset: its CV diagrams in a 3 M KCl solution including 10 mM  $K_3Fe(CN)_6$  at various scan rates. (b) Nyquist plot of the EIS for PANI/CNT fiber electrode in a 0.1 M KCl solution containing 5 mM  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  at a formal potential of 0.228 V.

주사속도의 제곱근( $v^{1/2}$ )에 선형적으로 비례한다( $I_{pa}$  [mA] =  $0.01254 \times v^{1/2} + 0.0313$ ;  $R^2 = 0.99603$ ). 이는 PANI/CNT fiber 전극에서의 전기화학 반응은 거의 가역적이며, 반응속도는 주로 표면 확산에 의해 제어되는 것을 의미한다[21]. 또한, 이 결과로부터 Randles-Seveik equation (식 1)을 이용해서 전극의 유효표면적(effective surface area)를 계산할 수 있다[22].

$$I_p = kn^{3/2}A(D_0v)^{1/2}C_0 \quad (1)$$

용액의 온도를 상온(25 °C)으로 가정하면,  $k = 2.69 \times 10^5$ ;  $n$  = 산화-환원쌍(redox couple)에 대한 반쪽반응(half-reaction)에 참여하는 전자수;  $I_p$  = 산화-환원쌍의 peak current;  $A$  = 전극의 유효표면적 [ $cm^2$ ];  $D_0$  = 용액 내에서 분자 확산계수 [ $cm^2/s$ ];  $v$  = 주사속도 [V/s];  $C_0$  = 벌크 용액에서 probe molecules의 농도 [ $mol/cm^3$ ]이다. 이 식에서 전극의 유효표면적( $A$ )는 Fig. 4(a)에서 그래프의 직선 기울기 (slope)로, peak current와 scan rate의 제곱근 간의 비( $I_p/v^{1/2}$ )에 비례한다. 이 기울기 값으로부터 계산된 PANI/CNT fiber 전극의 유효표면적은 대략  $0.1114 \text{ cm}^2$ 이다. 반면에 실험에 사용된 CNT fiber 샘플의 겉보기 면적(physical area)은 대략  $0.05027 \text{ cm}^2$  ( $\phi$  160  $\mu\text{m} \times 1 \text{ cm}$ )으로, PANI/CNT fiber 전극이 약 2.22배 정도의 면적 증가 효과가 있었다. 이는 CNT fiber 표면에 합성된 PANI 층에 의한 roughness 증가에 기인한 것이라 할 수 있다.

PANI/CNT fiber 전극 계면에서의 전기화학적 특성을 조사하기 위해, 5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 을 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용해서 EIS 분석을 수행하였다. EIS 분석 조건은 Frequency range =  $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^6$  Hz; applied amplitude = 5 mV; formal potential = 0.228 V이다. 일반적으로 Nyquist plot은 2개 부분(semicircular portion과 Warburg-like linear portion)으로 이루어져 있다. 높은 주

파수 영역인 semicircular portion은 electron-transfer limited process를 나타내고, 이 반원의 직경은 전극 계면에서 redox probe의 electron-transfer kinetics을 제어하는 electron transfer resistance ( $R_{et}$ )와 같다. 반면에 낮은 주파수 영역인 linear portion은 mass transfer control 구간으로 diffusion limited process와 연관된다[23]. Fig. 4(b)는 PANI/CNT fiber 전극에 대한 EIS diagram이다. 선행 연구에서 bare CNT fiber 전극의  $R_{et}$ 가 약 3500  $\Omega$  인 것에 반해[24], PANI/CNT fiber 전극은 대략 380  $\Omega$  정도의 훨씬 작은  $R_{et}$  값을 보이면서 향상된 electron transport property를 갖는다. 이는 전도성 고분자인 PANI 층이 EIS probe와 전극 간의 좋은 electron-transfer interface로 작용함으로써, electrical conductivity가 높아졌기 때문이다.

Fig. 5(a-c)는 PANI/CNT fiber 전극에서의 다양한 글루코스 농도에 대한 response curve와 그에 따른 calibration plots을 보여준다. 이 실험은 +0.6 V의 일정한 전압 하에서 시간대전류법(CA)으로 측정하였다. Fig. 5(a)에서 보여지는 것처럼, PANI/CNT fiber 전극은 2개의 선형 구간을 갖는다. 저농도 영역인 Fig. 5(b)에서 0.024 ~ 0.39 mM의 선형 구간을 보이며,  $I[\mu\text{A}] = 4.60662 + 3.32421 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$  ( $R^2 = 0.9814$ )인 관계를 나타낸다. 또한, 고농도 영역인 1.56 ~ 50 mM 내 선형 구간에서는  $I[\mu\text{A}] = 6.05758 + 0.14071 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$  ( $R^2 = 0.997$ )를 보인다(Fig. 5(c)). 이 때, 감응시간은 5초 이내로 짧게 나타났다. PANI/CNT fiber 전극에 대한 센싱 성능 (sensing performance)은 문헌에 보고된 몇 가지 유연 전극 기반의 비효소적 글루코스 센서들과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 정리된 문헌의 센서들은 대부분 noble metals이나 transition metals, metal oxides, metal alloys 등을 기반으로 개발된 것들로, 우수한 센싱 성능을 보인다. 그러나, 이런 metal materials을 이용한 전기화학 적 글루코스 센서들은 대부분 chloride ions의 중독으로 인해 쉽게 활성을 잃거나 센서의 안정성 및 재현성을 저하시키기도 한다

Table 2. Performance comparison of non-enzymatic glucose sensor based on flexible electrodes

Electrode	Linear range [mM]	Sensitivity [ $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ ]	Detection limit [ $\mu\text{M}$ ]	Ref.
AuNPs/PANI/Carbon cloth	0.0126 - 10.0	150	3.08	[25]
PtCo/NPG/GP	0.035 - 30	7.84	5	[26]
PtAu/rGO-CNT-IL/GP	0.1 - 11.6	190	8	[27]
PANI/CNT fiber	0.024 - 0.39	52.91	2	This work
	1.56 - 50	2.24		



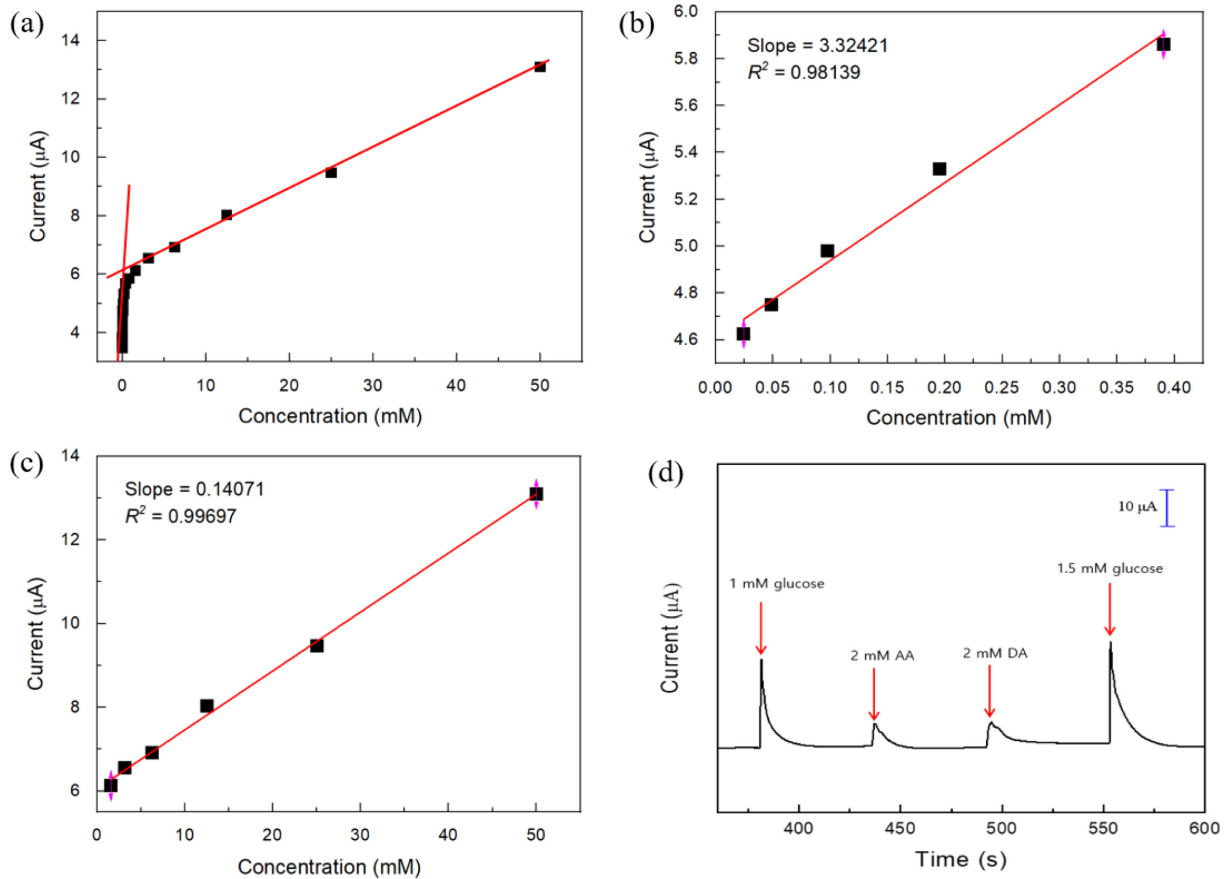


Fig. 5. (a) Amperometric current response of the PANI/CNT fiber electrode for glucose concentrations. Its calibration curves: (b) at low concentrations and (c) at high concentrations. (d) Selectivity profile of the PANI/CNT fiber electrode over the interfering agents of DA, AA and glucose in 0.1 M NaOH solution at +0.6 V.

[14,28]. 본 연구에서의 PANI/CNT fiber 전극은 향상된 감도와 넓은 선형 농도 구간, 낮은 검출한계, 빠른 감응시간 등 개선된 센싱 특성을 보인다. 이러한 성능 향상은 3차원 구조의 전도성 고분자 PANI의 도입에 의한 effective surface area 증가와 direct electron-transport property 향상에 기인한 것으로, CNT fiber과 전도성 고분자 PANI의 접목에 의한 시너지 효과라 할 수 있다.

비효소적 전기화학센서에서 선택도는 중요한 성능 요소 중 하나이기 때문에, 0.1 M NaOH 수용액에서 글루코스와 도파민(dopamine; DA), 아스코르브산(ascorbic acid; AA)를 각각 첨가함으로써 PANI/CNT fiber 전극 기반의 글루코스 센서에 대한 selectivity test를 수행하였다. Fig. 5(d)에서 보는 것처럼, glucose에 대한 response는 도파민이나 아스코르브산보다 훨씬 높게 나타났다. 이는 혈액에 존재하는 도파민이나 아스코르브산과 같은 이런 간섭 성분들이 알칼리 용액에서 쉽게 산화되는 것에 기인한 것으로, 결과적으로 PANI/CNT fiber 전극 기반 센서는 글루코스에 대한 좋은 선택도를 갖는다.

#### 4. 결 론

우리는 PANI/CNT fiber 유연 전극 물질을 합성하고, 이를 적용한 비효소적 전기화학센서를 제작하여 글루코스 센싱 성능을 조사하였다. PANI 층은 aniline monomer의 전기화학적 중합 공정을 통

해 유연 CNT fiber 위에 성공적으로 합성되었다. 이렇게 제작된 PANI/CNT fiber 전극은 CNT fiber와 전도성 고분자 PANI 층의 접목에 의한 시너지 효과 덕분에 efficient electron transport property와 enhanced electrocatalytic activity, good selectivity 등 우수한 전기화학적 특성을 보인다. 이를 기반으로 개발된 비효소적 글루코스 센서는 빠른 감응시간(< 5 s)과 높은 감도(52.91 μA/mM·cm²와 2.24 μA/mM·cm²), 넓은 선형 농도 범위(0.024 ~ 0.39 mM와 1.56 ~ 50 mM), 낮은 검출한계(2 μM), 높은 선택도 등 향상된 전기화학적 센싱 성능을 갖는다. 본 연구에서 개발된 PANI/CNT fiber 유연 전극 물질은 다양한 분야의 센서 소재, 특히 웨어러블 센서 소재로 활용 가능할 것으로 기대된다.

#### 감 사

본 연구는 2021년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

#### References

1. Lee, S. M. and Lee, D., "Healthcare Wearable Devices: An Analysis of Key Factors for Continuous Use Intention," *Serv. Bus.*, **14**, 503-531(2020).

2. Liu, J., Liu, M., Bai, Y., Zhang, J. Liu, H. and Zhu, W., "Recent Progress in Flexible Wearable Sensors for Vital Sign Monitoring," *Sensors*, **20**, 4009(2020).
3. Lian, Y., Wang, M., Yang, X., Li, Z., Yang, F., Wang, Y., Tai, H., Liao, Y., Wu, J., Wang, X., Jiang, Y. and Tao, G., "A Multifunctional Wearable E-textile via Integrated Nanowire-coated Fabrics," *J. Mater. Chem. C*, **8**, 8399-8409(2020).
4. Singha, K., Kumar, J. and Pandit, P., "Recent Advancements in Wearable & Smart Textiles: An Overview," *Mater. Today Proc.*, **16**, 1518-1523(2019).
5. Hatamie, A., Angizi, S., Kumar, S., Pandey, C. M., Simchi, A., Willander, M. and Malhotra, B. D., "Review – Textile Based Chemical and Physical Sensors for Healthcare Monitoring," *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037546(2020).
6. Chuang, M. C., Windmiller, J. R., Santhosh, P., Pamírez, G. V., Galik, M., Chou, T. Y. and Wang, J., "Textile-based Electrochemical Sensing: Effect of Fabric Substrate and Detection of Nitroaromatic Explosives," *Electroanalysis*, **22**, 2511-2518(2010).
7. Oueiny, C., Berlioz, S. and Perrin, F. X., "Carbon Nanotube-polyaniline Composites," *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 707-748(2014).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. Shoaie, N., Daneshpour, M., Azimzadeh, M., Mahshid, S., Khoshfetrat, S. M., Jahanpeyma, F., Gholaminejad, A., Omidfar, K. and Foruzandeh, M., "Electrochemical Sensors and Biosensors Based on the Use of Polyaniline and Its Nanocomposites: a Review on Recent Advances," *Microchim. Acta*, **186**, 465(2019).
13. Misak, H. E., Asmatulu, R., O'Malley, M., Jurak, E. and Mall, S., "Functionalization of Carbon Nanotube Yarn by Acid Treatment," *Int. J. Smart Nano Mater.*, **5**, 34-43(2014).
14. 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).
15. Jugović, Gvozdrenović, M., Stevanović, J., Trišović, T. and Grgur, B., "Characterization of Electrochemically Synthesized PANI on Graphite Electrode for Potential Use in Electrochemical Power Sources," *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 939-942(2009).
16. Gvozdrenović, M. M., Jugović, B. Z., Stevanović, J. S. and Grgur, B. N., "Electrochemical Synthesis of Electroconducting Polymers," *Hem. Ind.*, **68**, 673-684(2014).
17. Torz-Piotrowska, R., Wrzyszczyński, A., Paprocki, K., Szreiber, M., Uniszkievicz, C. and Stryga, E., "The Application of CVD Diamond Films in Cyclic Voltammetry," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **37**, 486-491(2009).
18. Du, J., Yue, R., Yao, Z., Jiang, F., Du, Y., Yang, P. and Wang, C., "Nonenzymatic Uric Acid Electrochemical Sensor Based on Grapheme-modified Carbon Fiber Electrode," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **419**, 94-99(2013).
19. Song, M. J., "Nonenzymatic Sensor Based on a Carbon Fiber Electrode Modified with Boron-doped Diamond for Detection of Glucose," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 606-610(2019).
20. Wu, J. and Qu, Y., "Mediator-free Amperometric 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).
21. 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).
22. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York(1980).
23. Upadhyay, S., Rao, G. R., Sharma, M. K., Bhattacharya, B. K., Rao, V. K. and Vijayaraghavan, R., "Immobilization of Acetylcholinesterase-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).
24. 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).
25. Xu, M., Song, Y., Ye, Y., Gong, C., Shen, Y., Wang, L. and Wang, L., "A Novel Flexible Electrochemical Glucose Sensor Based on Gold Nanoparticles/polyaniline Arrays/carbon Cloth Electrode," *Sens. Actuators B*, **252**, 1187-1193(2017).
26. Zhao, A., Zhang, Z., Zhang, P., Xiao, S., Wang, L., Dong, Y., Yuan H., Li, P., Sun, Y., Jiang, X. and Xiao, F., "3D Nanoporous Gold Scaffold Supported on Grapheme Paper: Freestanding and Flexible Electrode with High Loading of Ultrafine PtCo Alloy Nanoparticles for Electrochemical Glucose Sensing," *Anal. Chim. Acta*, **938**, 63-71(2016).
27. He, W., Sun, Y., Xi, J., Abdurhman, A. A. M., Ren, J. and Duan, H., "Printing Grapheme-carbon Nanotube-ionic Liquid Gel on Grapheme Paper: Towards Flexible Electrodes with Efficient Loading of PtAu Alloy Nanoparticles for Electrochemical Sensing of Blood Glucose," *Anal. Chim. Acta*, **903**, 61-68(2016).
28. Thirumalai, D., Subramani, D., Shin, B., Park, H. and Chang, S. C., "A Metal-free, Non-enzymatic Electrochemical Glucose Sensor with a De-bundled Single-walled Carbon Nanotube-modified Electrode," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **39**, 141-145(2018).

#### Authors

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