

유/무기 나노 복합체를 이용한 PAN계 탄소섬유 토우 유연 전극의 전기화학적 특성 평가 및 비효소 전기화학 센서의 활용

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2024년 5월 17일 접수, 2024년 7월 8일 수정본 접수, 2024년 7월 8일 채택)

Electrochemical Properties of PAN-based Carbon Fibers Tow Electrode Using Organic/inorganic Nanocomposite and Its Application of Non-enzymatic Sensor

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 17 May 2024; Received in revised from 8 July 2024; Accepted 8 July 2024)

요 약

본 연구는 유/무기 나노복합체를 이용한 PAN계 탄소섬유 토우(PAN-based carbon fibers tow) 기반의 유연 전극 제작 및 이를 활용한 비효소 전기화학 센서 개발에 대한 것으로, 전도성 고분자 polyaniline (PANI)와 금속 산화물 CuO를 유/무기 나노복합체 소재로 사용하였으며 글루코스를 전기화학 센서 타겟으로 적용하였다. 전극 제작을 위해 시판된 CFT는 열처리를 통한 사이징(sizing) 제거와 전기화학적 산화에 의한 표면 활성화의 전처리 공정을 거쳐 사용되었다. 유/무기 나노복합체는 전기화학적 중합 및 증착법을 통해 전처리된 CFT 표면 위에 순차적으로 합성되어 최종 CFT/PANI/CuO NPs 전극이 제작되었다. CFT/PANI/CuO NPs 전극의 전기화학적 특성 및 센싱 성능은 시간대전류법과 순환전압 전류법, 전기화학 임피던스 분광법을 이용하여 분석되었다. CFT/PANI/CuO NPs 전극은 전도성 고분자와 금속 산화물의 접목에 의해 전기 전도도 향상 및 우수한 전자 전달, 감응시간 단축, 비표면적 증가 등 개선된 전기화학적 특성과 증가된 감도, 넓은 선형 농도 구간, 높은 선택도 등 향상된 글루코스 센싱 성능을 보였다.

Abstract – This study is about the fabrication of a flexible electrode based on PAN-based carbon fibers tow using organic/inorganic nanocomposite and its application of non-enzymatic sensor. The organic/inorganic nanocomposite was composed of the conductive polymer polyaniline (PANI) and the metal oxide CuO. And glucose was used as the target of the electrochemical sensor. Commercialized CFTs were pretreated through heat treatment for desizing and electrochemical oxidation for activation. This nanocomposite was sequentially synthesized on the pretreated CFT surface using electrochemical polymerization and electrochemical deposition. Finally, the CFT/PANI/CuO NPs electrode was obtained. The electrochemical properties and sensing performance of the CFT/PANI/CuO NPs electrode were analyzed using chronoamperometry (CA), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The sensitivity of the CFT/PANI/CuO NPs electrode was about 8.352 mA/mM (in a linear range of 0.445~6.674 mM) and 3.369 mA/mM (in a linear range of 6.674~50 mM), respectively. So, the CFT/PANI/CuO NPs electrode exhibited the enhanced sensing performances due to unique properties such as small peak potential separation, low electron transfer resistance, and large specific surface area.

Key words: Carbon fibers tow, Organic/inorganic nanocomposite, Electrochemical property, Non-enzymatic sensor, Flexible electrode

1. 서 론

90% 이상의 탄소 원자로 구성된 탄소섬유(carbon fibers; CFs)는 경량성, 내열성, 열전도성, 내약품성, 전기전도성, 저열팽창성, 저밀도, 내충격성, 유연성 등의 우수한 특징을 갖는 고강도/고탄성의 첨단 소재로, 항공우주나 방산 및 반도체 스포츠-레저, 토목-건축 등의

[†]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.

분야에 주로 이용되고 있다. 고강도형 탄소섬유(high tensile type CFs)는 220~260 GPa의 인장 탄성률과 3,000 MPa 이상의 인장 강도를 갖고 있으며, 아크릴로나이트릴(acrylonitrile)을 중합한 후 방사하여 얻은 PAN (poly-acrylonitrile) 전구체를 가열·탄소화 해서 만들어진다[1]. PAN계 탄소섬유는 비강도, 비탄성률이 매우 높아 금속을 대체할 수 있는 첨단 복합재료로서, 웨어러블 시스템을 적용을 위해 다수의 필라멘트로 구성된 토우(tow)를 활용한 다양한 유연 전극 소재 개발이 가능할 것으로 기대된다.

좁은 밴드갭(1.2 eV)의 p-타입 금속 산화물 CuO 나노구조체는 높은 비표면적과 화학적 안정성, 우수한 전기화학적 활성, 낮은 전위에서 효율적인 전자 전달 특징들 덕분에 비효소적 글루코스 센서 개발에 자주 활용되고 있지만[2], 전기 전도도가 낮고 심각한 응집으로 인해 cycling 동안 구조적 안정성이 좋지 않은 단점이 있다[3]. 전도성 고분자는 전극 표면과 접촉력이 강하고 증착된 표면이 균일하며 화학적으로 안정할 뿐 아니라, 특히 polyaniline (PANI)는 중합 효율이 높고 conductivity 및 redox reversibility이 우수하다는 특징이 있다[2]. 따라서, CuO 나노 구조체와 PANI의 접목은 무기물과 유기물 장점의 결합으로 CuO 나노 구조체의 문제점을 해결함과 동시에 시너지 효과를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유 토우를 기반으로 PANI와 CuO NPs의 유/무기 나노복합체를 접목한 전극을 제작하여 전기화학적 특성을 조사하고 이를 글루코스 검출용 비효소적 전기화학 센서에 활용하여 센싱 성능을 확인하였다.

2. 실험

본 연구에서는 도레이첨단소재(Toray Advanced Materials Korea Inc., Seoul, Korea) 사에서 공급받은 고강도형 CFT인 T700SC 12K를 전극 물질로 사용하였다. 아닐린(aniline)과 D-글루코스(D-glucose), 아스코르브산(ascorbic acid), 도파민(dopamine), 락토오스(lactose), L-시스테인(L-cysteine)는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였으며, Copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)와 potassium nitrate (KNO_3), potassium ferricyanide ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), potassium ferrocyanide ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), sodium hydroxide (NaOH), sulfuric acid (H_2SO_4)은 삼진순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)으로부터 공급받았다. 그리고, 전기화학적 실험은

CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands) 장치와 전기화학적 3전극 셀 시스템을 이용하여 수행하였다.

상용화된 CFT는 제조 과정에서 표면처리 및 사이징(sizing) 공정을 거쳐 생산되기 때문에 이것을 전극 물질로 사용하기 위해서는 사이징 제거(desizing)와 표면 활성화(activation)를 위한 전처리 공정이 필요하다. 먼저 사이징 제거를 위해 준비된 CFT는 디지털 전기로(muffle furnace)를 이용하여 400 °C에서 20분 동안 열처리되었다. 열처리된 CFT는 0.1 M NaOH 용액에서 90초 동안 +1.8 V의 일정한 전압을 가하여 시간대전류법(chronoamperometry)에 의한 전기화학적 산화를 통해 표면 활성화되었다[4]. 이렇게 전처리된 CFT는 전기화학적 중합 및 증착법을 이용하여 표면 위에 전도성 고분자 PANI층과 금속 산화물 CuO NPs의 순차적 합성을 통해 CFT/PANI/CuO NPs 전극이 제작되었다. PANI 층은 0.2 M H_2SO_4 와 0.1 M 아닐린 혼합 용액에서 30분 동안 +1.5 V의 전압을 가함으로써 시간대전류법을 통해 CFT 표면에 합성되었으며, 증류수로 세척한 후 40 °C 오븐에서 24시간 동안 건조되었다. CuO NPs는 전기화학적 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 이용하여 2단계 공정(Cu NPs의 합성과 CuO로의 산화)을 통해 합성되었다. 우선 0.01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와 0.1 M KNO_3 를 포함한 수용액에서 -0.7 ~ +0.8 V의 범위 전압을 가하여 25 mV/s의 scan rate 하에서 40 cycles를 진행하여 Cu 나노입자를 합성한 후, 합성된 Cu 나노입자를 CuO로 산화시키기 위해 0.05 M NaOH 용액에서 0~0.8 V의 범위 전압을 가하여 25 mV/s의 scan rate 하에서 40 cycles를 수행하여 최종 CFT/PANI/CuO NPs 전극을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 를 포함한 0.1 M KCl 수용액에서의 CFT/PANI/CuO NPs 전극에 대한 CV diagram이다. 이 실험은 -0.5 V ~ 0.8 V의 전압 범위, 50 mV/s의 scan rate에서 측정되었다. CFT/PANI/CuO NPs 전극은 뚜렷한 한 쌍의 준가역 산화-환원 피크(quasi-reversible redox peaks)가 $E_{pa} = 0.38$ V ($i_{pa} = 7.472$ mA)와 $E_{pc} = 0.24$ V ($i_{pc} = -7.648$ mA)에서 관찰된다. 여기서 peak potential separation (ΔE_p)는 약 0.14 V의 작은 ΔE_p 를 갖으며, peak current ratio (i_{pa}/i_{pc})는 0.977 정도이다. 일반적으로 ΔE_p 값이 작을수록 전극과 산화-환원 화학종 간의 직접적인 전자 전달이 효율적으로 이

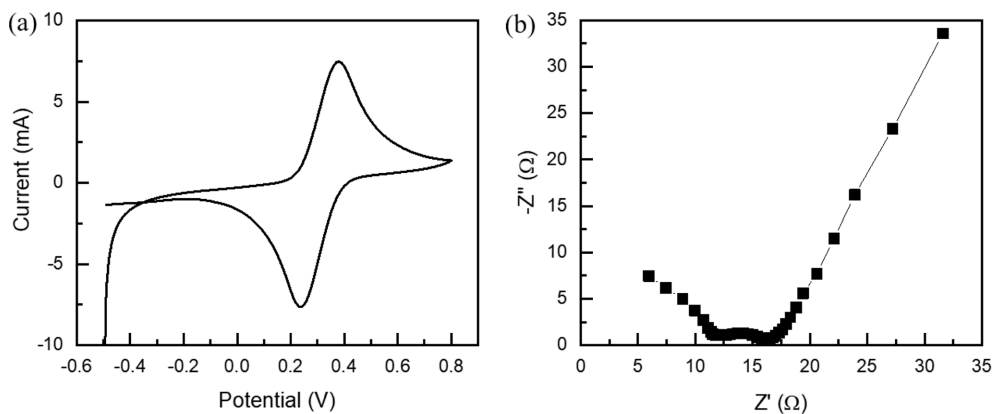


Fig. 1. (a) Cyclic voltammogram and (b) Nyquist plot of the EIS for the CFT/PANI/CuO NPs electrode in a 0.1 M KCl solution including 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

루어지고 있음을 의미하며, i_{pa}/i_{pc} 값이 거의 1에 가까울수록 전극에서 ferrocyanide redox 반응이 준가역이라는 것을 나타낸다[5]. 결과적으로, CFT/PANI/CuO NPs 전극은 향상된 전자 전달 속도 덕분에 센서의 감응시간 단축으로 빠른 검출이 가능해진다.

CFT/PANI/CuO NPs 전극에 대한 전극 계면에서의 전기화학적 특성은 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 이용하여 조사되었다(Fig. 1(b)). EIS 분석은 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 을 포함하는 0.1 M KCl 수용액에서 0.31 V의 formal potential과 5 mV의 applied amplitude, $2 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6$ Hz의 주파수 범위 조건으로 수행되었다. Nyquist plot에서 높은 주파수 영역대인 반원(semi-circle)은 전극 계면에서의 ferri/ferrocyanide 화학종의 산화/환원 반응에 의한 전자 전달 kinetics에 관여하며, 이 반원의 지름(diameter)으로부터 electron transfer resistance (R_{et})를 구할 수 있다. R_{et} 와 전극의 전기화학적 활성은 서로 반비례 관계에 있기 때문에, R_{et} 값이 작을수록 더 효율적인 전자 전달이 이루어진다는 것을 의미한다. 반면, 낮은 주파수 영역인 직선 형태의 Warburg diffusion 구간은 전해질 이온의 diffusive resistance와 연관되며 전극 내부로의 diffusion limited process을 나타낸다[6]. CFT/PANI/CuO NPs 전극의 R_{et} 는 약 5 Ω 정도로, 선행 연구에서의 활성화된 CFT 전극들(10 Ω 내외)보다 더 감소되었다[4]. 이는 CFT 표면에 접목된 PANI 층과 CuO NPs이 electron pathway 역할을 하면서 전기 전도도가 향상되었기 때문이라 사료되며, 결과적으로 CFT/PANI/CuO NPs 전극은 향상된 전자 전달 특성을 보인다.

Fig. 2은 다양한 scan rate 조건에서의 CFT/PANI/CuO NPs 전극에 대한 CV diagrams(삽입 그래프)로부터 scan rate (v)와 peak current (I_p) 간의 관계를 plot한 그래프이다. 이 실험은 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ 를 함유한 3 M KCl 수용액에서 10~100 mV/s의 scan rate를 변화시키면서 CV 측정을 수행하였다. Fig. 2 삽입 그래프에서 scan rate이 증가함에 따라 산화 피크는 양(+)의 방향으로, 환원 피크는 음(-)의 방향으로 조금씩 옮겨지고 ΔE_p 가 증가되면서 CFT/PANI/CuO NPs 전극에서는 준가역 반응이 일어난다[7]. Fig. 2에서 peak current (I_p)는 scan rate의 제곱근($v^{1/2}$)과 선형적 비례 관계($I_p = 0.48782 \times v^{1/2} + 0.11116$, correlation coefficient $R^2 = 0.992$)에 있다는 것으로부터 CFT/PANI/CuO NPs 전극은 전기 이중층에서 주로 표면 확산에 의한 물질 전달이 이루어지고 있다는 것을 알 수 있다[8]. 또

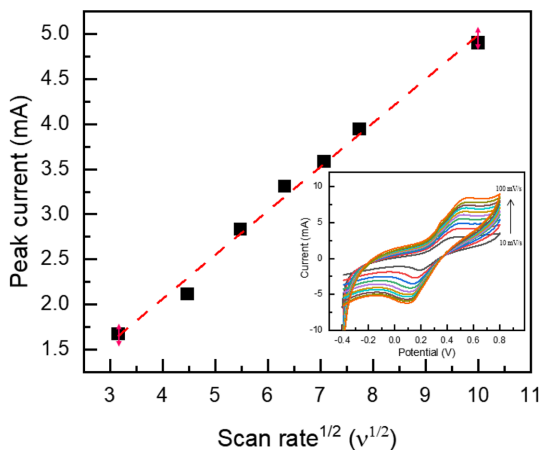


Fig. 2. Peak currents as a function of scan rate for CFT/PANI/CuO NPs electrode. Inset: its CVs in a 3 M KCl solution containing 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ at various scan rates.

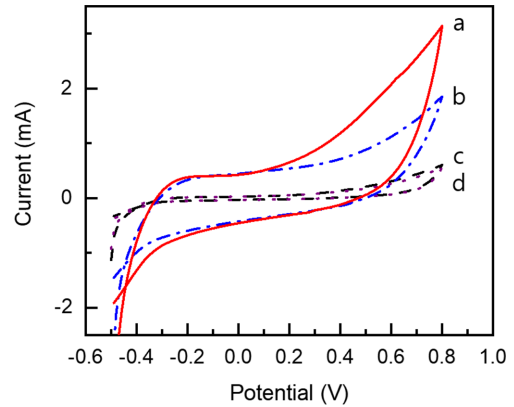


Fig. 3. Cyclic voltammograms of CFT/PANI/CuO NPs electrode (a, b) and bare CFT electrode (c, d) in the presence and absence of 1 mM glucose in 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV/s.

한, Fig. 2 그래프에서 직선의 기울기(slope)와 Randles-Sevcik equation[9]을 통해 작업 전극의 유효 표면적(A)을 계산할 수 있다. 그래프에서 직선의 기울기는 약 0.48782으로, 이 값은 Randles-Sevcik equation에서 Randles's slope ($I_p/v^{1/2}$)에 해당되며 이로부터 계산된 CFT/PANI/CuO NPs 전극의 유효 표면적은 대략 15.72 cm^2 정도이다.

CFT/PANI/CuO NPs 전극에서의 글루코스에 대한 비효소적 검출 성능 확인을 위해 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 50 mV/s의 주사 속도에서 1 mM 글루코스의 유무에 따른 CV 측정을 수행하고 (Fig. 3), 이에 대한 성능 비교를 위해 대조군으로 전기화학적 활성화된 CFT 전극을 사용하였다. Fig. 3에서 보여지듯, 대조군(c와 d)에서는 글루코스 유무에 따라 오직 미미한 전류 변화가 보였지만 CFT/PANI/CuO NPs 전극에서는 글루코스의 산화에 의해 두드러진 전류 신호 증가와 +0.6 V 부근에서 작은 산화 피크가 관찰되었다.

글루코스에 대한 CFT/PANI/CuO NPs 전극의 감도(sensitivity)는 시간대전류법을 이용하여 측정되었다. CFT/PANI/CuO NPs 전극에서의 다양한 글루코스 농도에 따른 current response (Fig. 4(a))와 그에 대한 저농도 구간(Fig. 4(b))와 고농도 구간(Fig. 4(c))에서 각각의 calibration curve를 보여준다. CFT/PANI/CuO NPs 전극의 글루코스에 대한 센싱 성능은 선행 연구에서의 탄소섬유 기반의 전극들과 함께 Table 1에 정리하였다. 토우(tow) 형태의 전극들이 필라멘트(filament) 형태보다 더 넓은 선형 농도 구간과 증가된 감도를 나타내며, CFT/PANI/CuO NPs 전극은 CFT 전극의 감도 대비 약 10배 이상의 향상된 결과를 보였다.

전기화학 바이오센서의 성능에서 선택도(selectivity)는 중요한 평가 요소 중 하나로, 특히 비효소적 바이오센서는 고정화된 바이오 마커를 사용하지 않기 때문에 타겟 물질에 대한 높은 선택도는 무엇보다 중요하다. 실제 혈액에는 글루코스와 다양한 간섭 물질들(ex. 도파민, 아스코르브산, 요산)이 들어 있으며, 이런 간섭 물질들은 글루코스보다 약 30배 이상 높은 농도로 존재한다. 더욱이 식품 샘플에서는 글루코스 대비 간섭 물질의 비율이 더 높을 뿐 아니라, 이런 성분들이 글루코스와 유사한 전압에서 산화되기도 하기 때문에 글루코스 검출 시 간섭 효과를 야기할 수 있다[11]. Fig. 4(d)는 CFT/PANI/CuO NPs 전극에서의 글루코스에 대한 선택도 테스트 결과이다. 이 실험은 0.1 M NaOH 수용액에서 +0.6 V의 전압을 가

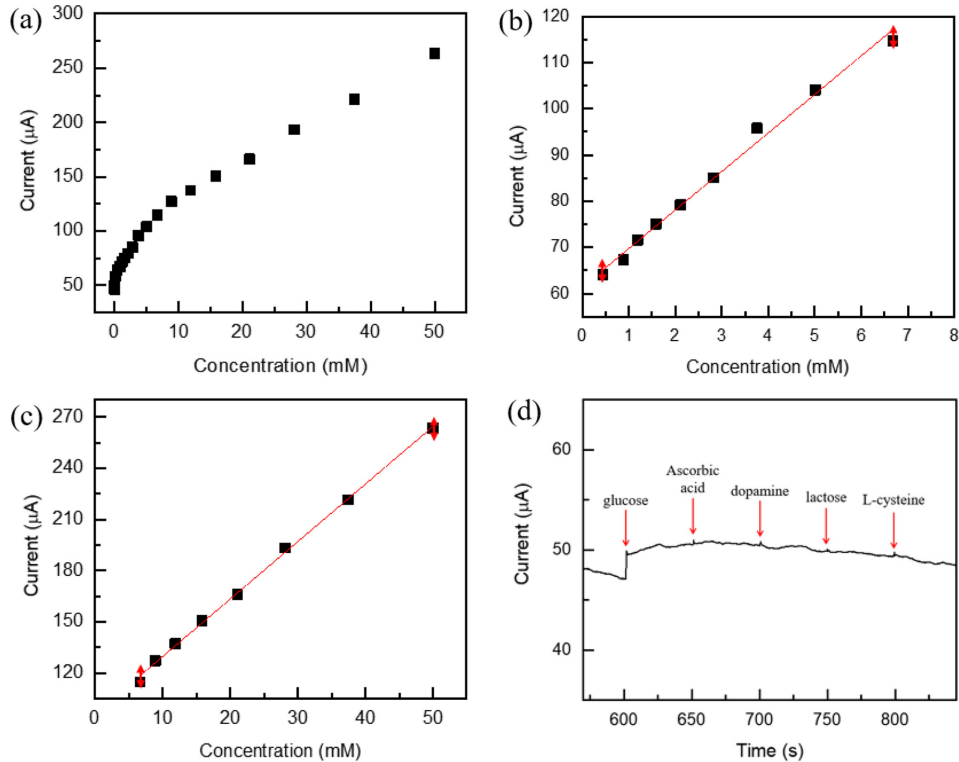


Fig. 4. (a) Amperometric current response of CFT/PANI/CuO NPs electrode for glucose concentrations. Its calibration plots: (b) at low concentrations and (c) at high concentrations. (d) Interference response of CFT/PANI/CuO NPs electrode in 0.1 M NaOH solution at +0.6 V.

Table 1. Sensing performances for the proposed electrode compared to carbon fibers based electrodes in previous study

Electrode	Linear range [mM]	Sensitivity [$\mu\text{A}/\text{mM}$]	Ref.
Carbon fibers filament	21 ~ 50	0.00625	[10]
Carbon fibers filament/BDD	3.75 ~ 50	0.389	[10]
Carbon fibers tow	0.09899 ~ 3.75423	0.744	[4]
	3.75423 ~ 50	0.330	
Carbon fibers tow/PANI/CuO NPs	0.445 ~ 6.674	8.352	This work
	6.674 ~ 50	3.369	

하여 시간대전류법을 이용해서 1 mM 글루코스와 동일 농도의 아스코르브산, 도파민, 락토오스, L-시스테인을 순차적 첨가를 통해 수행되었다. 동일 농도에서 글루코스는 다른 간섭 물질들보다 훨씬 높은 response를 보이면서 CFT/PANI/CuO NPs 전극의 글루코스 에 대한 높은 선택도를 확인할 수 있었다. 이는 알칼리 용액에서 간섭 물질들의 산화로 인해 CuO NPs과의 반응성이 낮아졌기 때문이라 사료된다[12].

4. 결 론

본 연구에서는 PAN계 CFT를 기반으로 유/무기 나노복합체인 전도성 고분자 PANI와 금속 산화물 CuO NPs를 전기화학적으로 합성하여 CFT/PANI/CuO NPs 전극을 제작하고, 이를 비효소적 글루코스 전기화학 센서에 적용하여 전기화학적 특성 및 센싱 성능을 조사하였다. 이렇게 개발된 센서는 작은 ΔE_p 와 거의 1에 가까운 i_{pd}/i_{pc} , 낮은 R_{et} 등 전기화학적 특성에 의해 우수한 전자 전달 성능과 글루코스 검출에 대한 높은 선택도와 감도, 그리고 넓은 선형 구간 등 향상된 센싱 특성을 보였다. 이것은 PANI와 CuO NPs의 접

목에 의한 시너지 효과에 기인한 것이라 할 수 있다. 이렇듯, CFT/PANI/CuO NPs 복합체는 높은 전기 전도도와 유연성, 넓은 비표면적 등 웨어러블 디바이스 전극 소재로서 큰 잠재력을 보이며, 산업적 응용을 위한 나노 스케일의 정밀한 제어와 대면적 제조 기술 개발 등이 함께 이루어진다면 다양한 분야에서 혁신적인 플랫폼으로 활용될 수 있을 것이다. 이 연구를 토대로 다양한 나노 물질 및 구조체들을 활용함으로써 고성능 유연 전극 소재를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2024년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

Reference

- Mulvihill, D. M., Smerdova, O. and Sutcliffe, M. P. F., "Friction of Carbon Fibre Tows", *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **93**,

- 185-198(2017).
- 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).
 - Gholivand, M. B., Heydari, H., Abdolmaleki, A. and Hosseini, H., "Nanostructured CuO/PANI Composite as Supercapacitor Electrode Material," *Mat. Sci. Semicond. Process.*, **30**, 157-161 (2015).
 - Song, M. J., "Evaluation of Pretreatment Effect and Non-enzymatic Glucose Sensing Performance of Carbon Fibers Tow Electrode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **62**, 1-6(2024).
 - Torz-Piotrowska, R., Wrzyszczyński, A., Paprocki, K., Szreiber, M., Uniszkievicz, C. and Staryga, E., "The Application of CVD Diamond Films in Cyclic Voltammetry," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **37**, 486-491(2009).
 - 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).
 - Misak, H. E., Asmatulu, R. A., 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).
 - 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*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (1980).
 - 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).
 - 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).
 - Song, M. J., "Electrochemical Sensor for Non-enzymatic Glucose Detection Based on Flexible CNT Fiber Electrode Dispersed with CuO Nanoparticles," *Korean Chem. Eng. Res.*, **61**, 52-57(2023).

Authors

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