

## 유연한 CNT Nanosheet 기판을 이용한 생체연료전지 Roll 제작

성중우 · 임근배<sup>+</sup>

### Fabrication of Biofuel Cell Roll Using Flexible CNT Nanosheet Substrate

Jungwoo Sung and Geunbae Lim<sup>+</sup>

#### Abstract

The most promising application of the biofuel cells is implantable devices, so the biofuel cells should have an appropriate shape for the vascular vessel. We demonstrated the biofuel cell roll for using in tubes. MWNTs were aggregated by vacuum filtration on a nitrocellulose membrane filter, which was biocompatible and flexible. The MWNT aggregated nitrocellulose membrane used the electrodes of the biofuel cells because it was conductive as well as nanostructured. Then, the membrane was rolled into the roll shape. The maximum power density of the biofuel cell roll was  $7.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  at 153 mV and 50 mM glucose. Also, the power density is expected to increase in its practical application if there is flow in the tube, which makes the transportation of fuel easy. The biofuel cell roll contacts with the wall of the tube, so flow in the tube does not disturb. Also, the biofuel cell roll has multi-layers offering more electroactive area.

**Keywords:** Biofuel cells, CNT, Glucose

#### 1. 서 론

생체연료전지(biofuel cell)는 연료를 바이오 물질을 이용하거나 아니면 연료를 산화시키는데 바이오 촉매를 이용하는 연료 전지의 한 종류이다. 생체연료전지는 바이오 물질에서 전력을 발생시키기 때문에 지속가능한 에너지원으로 주목받고 있다. 또한 생체연료전지는 혈액이나 나무 수액과 같은 생체 액체에 포함된 포도당을 이용해 발전할 수 있기 때문에 이식기구나 환경 탐지 센서의 영구 에너지원으로도 촉망받고 있다[1-4].

많은 연구진들은 이러한 생체연료전지의 단위면적당 생산전력을 늘리기 위해서 CNT, Silicon nanowire 등의 나노구조를 응용한 다양한 연구가 진행하였다[5-10]. 생체연료전지에 나노구조를 이용하면 넓은 전기활성 영역(electroactive site)을 제공하여 물질과 전자전달에 유리하여 전력생산량이 올라가게 된다. 그리고 전기활성 영역에 전자전달을 빠르게 하여 전력생산량을 올리는 Mediator에 관한 연구도 되고 있다[10-12].

하지만 기존의 생체연료전지 연구는 평면형태의 단단한 전극을 기반으로 제작되었다. 많은 연구들이 전력 생산량 증가에 초점을 맞추고 있지만, 생체연료전지 응용을 위해서는 전극의 형태에 대한 연구도 필요하다. 생체연료전지는 이식기구의 전원으로써 각광받고 있다. 이러한 이식기구에 이용하기 위해서는 채널형태에서 생체연료전지를 이용해야 하는데, 평면형태의 전극은 이러한 채널에 삽입하게 되면 혈액이나 수액의 유체흐름을 막기 때문에 좋지 않은 선택이 될 것이다.

본 연구에서는 CNT Nanosheet를 이용해서 roll 형태의 생체연료전지로 만들었다. roll로 만든 생체연료전지는 채널내의 벽면에 붙여 사용할 수 있어서 유체흐름의 방해줄 수 있다는 장점이 있다. roll에 이용된 CNT는 나노구조로 넓은 전기활성 영역을 제공하고, 이에 더해서 여러층으로 말아진 roll은 평면전극이 한겹의 표면만 갖는 것에 비해 여러겹의 전극 표면을 가져 더 많은 전기활성 영역을 제공하여 전력생산량을 늘게 한다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 재료

생체연료전지에 사용되는 효소로 Glucose oxidase (GOx), Laccase (Lac)를 사용했다. Mediator로는 음극에는 Potassium ferricyanide ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )를 사용했고, 양극에는 2,2'-azino-bis(3-

포항공과대학교 기계공학과(Department of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Technology)  
77 Cheongam-Ro. Nam-Gu. Pohang. Gyeongbuk, 790-784, Korea  
<sup>+</sup>Corresponding author: limmens@postech.ac.kr  
(Received: Oct. 10, 2014, Accepted: Nov. 17, 2014)

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.

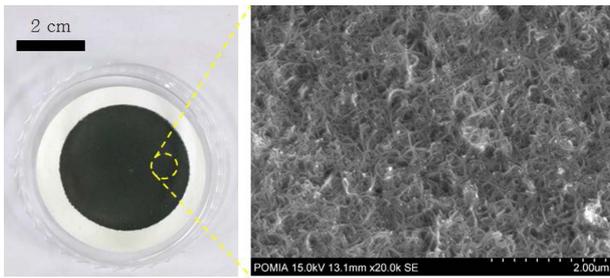


Fig. 1. CNT nanosheet on nitrocellulose membrane filter.

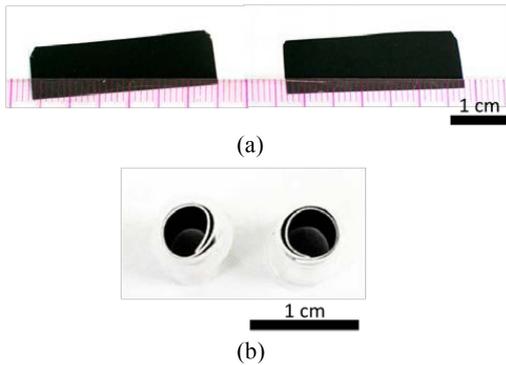


Fig. 2. MWNT-aggregated CNT nanosheet (a) and CNT nanosheet roll (b).

ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS)를 사용했다.

그리고 음극의 완충액으로는 Citric acid monohydrate, Citric acid trisodium salt를 사용하여 pH3, 0.1 M의 Citrate buffer를 만들어 이용했고, 양극의 완충액은 Potassium phosphate monobasic, Potassium phosphate dibasic으로 pH7, 0.1 M의 Phosphate buffer를 만들어 이용했다.

음극과 양극의 완충액을 연결하는 염다리는 DI water 50 ml에 Potassium chloride (KCl)을 10 g, Agar를 1.5 g 넣어서 끓인 뒤에 관에 넣어서 굳혀 이용했다.

화학약품 중 GOx, Lac, ABTS, citric acid trisodium salt, potassium phosphate monobasic은 Sigma-aldrich의 제품을 이용하였고, Potassium ferricyanide, Citric acid monohydrate은 Junsei 제품을, Potassium phosphate dibasic, Agar는 삼전화학 제품을 이용하였다.

CNT Nanosheet roll 전극을 만들기 위한 multi-walled nanotubes (MWNT)는 Iljin nanotech 제품을, 220 nm pore size nitrocellulose membrane filters는 Milipore 제품을 이용했다.

**2.2 CNT nanosheet roll electrode 제작**

CNT는 전도성이 좋아 pH, 유기인 센서나 ECG의 전극물질로 이용된다[13-15]. MWNT는 금속성질을 띄어 높은 전도도를 나타내기 때문에 전극재료로 적합하여 이를 생체연료전



Fig. 3. Experimental setup of CNT nanosheet roll biofuel cell in dynamic flow.

지 roll의 재료로 이용하였다. MWNT는 1.3 wt.%의 Triton X-100 용액 안에 40 mg/l의 비율로 균일하게 분산시켰다[16]. 이렇게 CNT가 분산된 용액 10 ml를 필터 전체에 균등한 양이 도포될 수 있도록 충분한 양의 DI water와 잘 혼합하여서 Nitrocellulose membrane 필터에 Vacuum filtration하였다. 이때 CNT가 필터에 걸러져서 뭉쳐지게 된다. 추가의 DI water를 부어서 Vacuum filtration하여 CNT가 뭉쳐진 필터를 린싱하였다. Nitrocellulose membrane은 생적합성 한 것으로 알려져 있어 체내에 적합할 것이다[17]. CNT가 필터에 도포된 모습은 Fig. 1과 같고, 전자현미경을 통해 CNT가 필터위에서 나노구조를 만드는 것이 확인됐다. MWNT가 쌓여서 전도성이 생겨 전극사용으로 적합하였다. 이러한 CNT nanosheet를 Fig. 2(a)와 같이 1 cm x 3 cm로 자르고 말아서 Fig. 2(b)와 같이 만들어서 CNT nanosheet roll을 제작하였다.

**2.3 정적 생체연료전지 발전 실험**

용액은 두개로 구성된다. 먼저 Anolyte는 GOx 5 mg와 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (10 mM)를 Phosphate buffer (pH 7, 0.1 M) 10 ml에 첨가하여 만든다. 그리고 Catholyte는 Lac 5 mg과 ABTS (5 mM)를 Citrate buffer (pH 3, 0.1 M)에 첨가하여 만들고 실험전 산소를 30초간 불어넣었다. 이 두 용액은 염다리로 연결하였다.

나노 구조에 따른 전력생산량 증가를 확인하기 위해서 Glassy carbon 전극과 Fig. 2(a)와 같은 CNT nanosheet를 말지 않고 이용해서 Linear sweep voltammetry를 측정하였다.

그리고 Fig. 2(b)와 같이 제작된 두개의 CNT nanosheet roll 전극을 Anolyte와 Catholyte에 넣고 주입하였다. 그리고 각 전극을 Potentiostat (Solartron Modulab)의 음극과 양극에 연결하였다. 그리고 Linear sweep voltammetry를 0 V에서 5 mV/s씩 증가시켜 전류가 음의 값을 갖는 지점까지 측정하여 Polarization curve를 그렸다. 그리고 이를 통해 Power curve를 계산할 수 있었다.

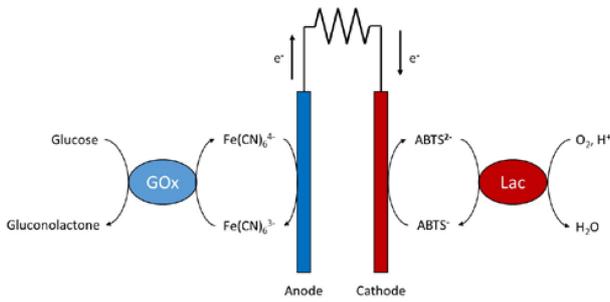


Fig. 4. Electron transfer way of the biofuel cells.

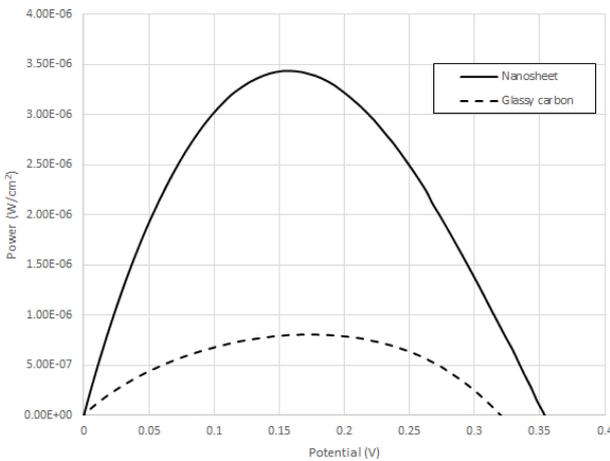


Fig. 5. Comparison between CNT nanosheet and glassy carbon electrode.

### 2.4 등적 생체연료전지 발전 실험

유량에 따른 전력 생산량 변화를 보기 위해서 Fig. 3과 같이 세팅하였다. 두개의 튜브 측면에 구멍을 내어 엮다리로 연결하고, 이 튜브에 유량을 넣어줄 수 있게 시린지 펌프(Harvard PHD 2000)를 연결하였다. 주사기에 앞선 실험과 똑같은 Anolyte와 Catholyte를 주입하였다. Fig. 2(a)와 같이 제작된 두개의 CNT nanosheet 전극을 튜브에 넣어 벽면에 한 층으로 밀착시켰다.

Chronoamperometry 방법으로 양극과 음극에 전압 0.16 V를 걸어주고, 전류를 측정했다. 시린지 펌프에서 1 ml/s의 유량을 7 초간 가한 뒤 정지시키면서 전류변화를 살폈다.

### 3. 결과 및 고찰

제작된 생체연료전지는 효소에서 생체연료를 분해하고 Mediator를 통해서 전자를 전극에 전달한다. 전자전달 경로는 Fig. 4와 같다. GOx 에서 Glucose를 분해해 Gluconolactone을 만들면서 Ferri/ferrocyanide ( $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ )를 통해 전자를 Anode로 전자를 전달한다. Cathode에서는 전자가 ABTS를 통해 Lac로 전달되어

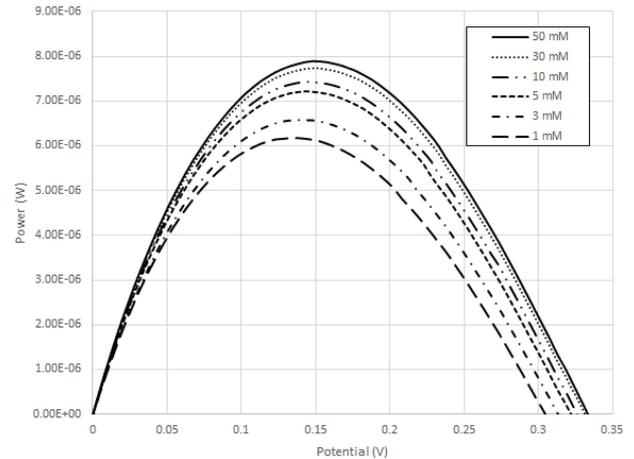


Fig. 6. Power density curve of the biofuel cells using the CNT nanosheet roll electrodes.

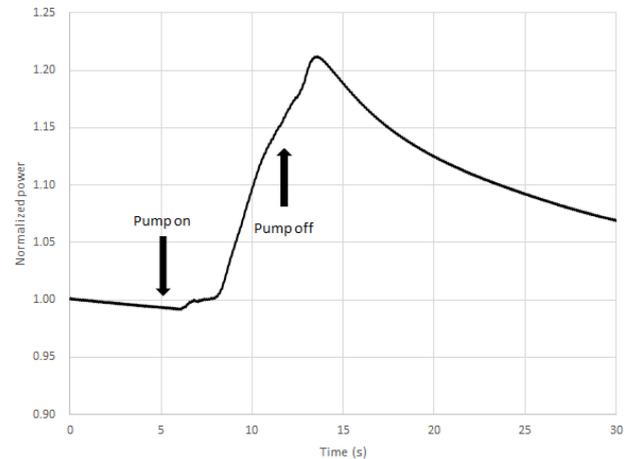


Fig. 7. Comparison between zero flow rate and 10 ul/min of flow rate.

산소를 물로 만든다.

먼저 CNT nanosheet roll을 전극으로 사용한 생체연료전지와 Glassy carbon 전극을 이용한 생체연료전지의 차이를 Linear sweep voltammetry를 통해서 확인하였다. Glassy carbon은 사용 전 연마를 통해서 표면을 깨끗이 만들고 실험하였다. Fig. 5과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 혈액의 Glucose 농도인 5 mM에서 nanosheet의 단위면적당 전력량은  $3.4 \mu W/cm^2$  Glassy carbon 전극의 단위면적당 전력량은  $0.8 \mu W/cm^2$ 에 비해서 4.3배 증가하는 것을 보였다. CNT nanosheet의 나노구조에 의해서 전력량이 증가하는 것이 확인되었다.

Fig. 2(b)와 같은 CNT nanosheet roll을 전극으로 이용해서 Glucose의 농도를 바꾸어 가며 Linear sweep voltammetry를 측정했다. CNT nanosheet는 유연한 성질 때문에 roll로 만들어 튜브내에서 이용이 가능했다. Fig. 6는 그 결과이다. Glucose의 농도가 증가할수록 전력량이 늘어나는 것이 확인되었다. 최대전력

은 Glucose 농도가 50 mM 일 때, 153 mV에서 7.9  $\mu$ W로 측정되었다. Glucose 농도가 혈중농도 수준인 5 mM일 때에는 143 mV에서 7.2  $\mu$ W가 측정되었고 이는 단위면적당 전력 생산량으로는 2.4  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>되었다. 앞선 실험과 전력밀도가 낮아졌다. 이는 Fig. 2(b)와 CNT Nanosheet roll은 여러층으로 겹쳐져 한층으로 된 CNT nanosheet와 비교해서 물질전달이 불리하기 때문이다. CNT nanosheet는 유연한 성질 때문에 roll로 만들어도 부서지거나 전극의 특성을 잃지 않고 발전이 가능했다.

그리고 Chronoamperometry를 통해서 유체 흐름에 따른 전력량을 비교하였다. 결과는 Fig. 7과 같았다. 5초째 시린지 펌프를 작동시켜 1 ml/s의 유동을 가하였고, 12초에 시린지 펌프를 멈추었다. 유체가 흐르게 되면서 물질전달이 활발하게 일어나서 전력 생산량이 커지게 되었으며 약 20%의 전력 향상을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CNT를 생적합성을 갖는 Nitrocellulose membrane에 직접하여 CNT nanosheet를 만들고, 이를 말아서 roll로 만들어 생체연료전지를 제작하였다. 제작된 생체연료전지는 나노구조에 의해서 평탄한 전극에 비해서 전력량이 컸다. 그리고 생체연료전지 roll은 튜브의 벽면에 붙여도 유체의 흐름을 적게 방해하는 구조이기 때문에 튜브에서 사용하기 용이하다. 곧 혈관과 같은 곳에서 사용하였을 때, 혈관의 벽면에 붙여서 전력을 생산해 내면서도 혈류를 방해하지 않으면서, 혈류에 의한 활발한 물질전달로 더 높은 전력량을 보일 것으로 기대된다. 그리고 농도에 따라 발전전력량이 달라지는 성질을 이용해서 자가전력 혈당센서로도 이용이 가능할 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (No. 2012R1A1A2007580) 이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2012R1A2A2A06047424).

#### REFERENCES

- [1] E. Katz, I. Willner, and A. B. Kotlyar, "A non-compartmentalized glucose | O<sub>2</sub> biofuel cell by bioengineered electrode surfaces", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 479, No. 1, pp. 64-68, 1999.
- [2] I. Willner, "Biomaterials for sensors, fuel cells, and circuitry", *Science*, Vol. 298, No. 5602, pp. 2407-2408, 2002.
- [3] N. Mano, F. Mao, and A. Heller, "Characteristics of a miniature compartment-less glucose-O<sub>2</sub> biofuel cell and its operation in a living plant", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, No. 21, pp. 6588-6594, 2003.
- [4] S. Calabrese Barton, J. Gallaway, and P. Atanassov, "Enzymatic biofuel cells for implantable and microscale devices", *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 10, pp. 4867-4886, 2004.
- [5] Y. Yan, W. Zheng, L. Su, and L. Mao, "Carbon-nanotube-based glucose/O<sub>2</sub> biofuel cells", *Adv. Mater.*, Vol. 18, No. 19, pp. 2639-2643, 2006.
- [6] Y. Liu, Y. Du, and C. M. Li, "Direct electrochemistry based biosensors and biofuel cells enabled with nanostructured materials", *Electroanalysis*, Vol. 25, No. 4, pp. 815-831, 2013.
- [7] F. Gao, L. Viry, M. Maugey, P. Poulin, and N. Mano, "Engineering hybrid nanotube wires for high-power biofuel cells", *Nat. Commun.*, Vol. 1, p. 2, 2010.
- [8] T. Miyake, S. Yoshino, T. Yamada, K. Hata, and M. Nishizawa, "Self-regulating enzymenanostructure ensemble films and their application as flexible electrodes for biofuel cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, No. 13, pp. 5129-5134, 2011.
- [9] M. G. Bellino and G. J. A. A. Soler-Illia, "Nano-designed enzyme-functionalized hierarchical metal-oxide mesoporous thin films: En route to versatile biofuel cells", *Small*, Vol. 10, No. 14, pp. 2834-2839, 2014.
- [10] S. C. Wang, F. Yang, M. Silva, A. Zarow, Y. Wang, and Z. Iqbal, "Membrane-less and mediator-free enzymatic biofuel cell using carbon nanotube/porous silicon electrodes", *Electrochem. Commun.*, Vol. 11, No. 1, pp. 34-37, 2009.
- [11] F. P. Cardoso, S. A. Neto, L. B. Crepaldi, S. Nikolaou, V. P. Barros, and A. R. D. Andrade, "Biocathodes for enzymatic biofuel cells using laccase and different redox mediators entrapped in polypyrrole matrix", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 161, No. 4, pp. F445-F450, 2014.
- [12] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, F. Pichot, R. Ferrigno, and S. Tingry, "Electrochemical performance of a glucose/oxygen microfluidic biofuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 193, No. 2, pp. 602-606, 2009.
- [13] H. Ryu, W. Choi, T. An, J. Heo, and G. Lim, "Fabrication and calibration of pH sensor using suspended CNT nanosheet", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 22, No. 3, pp. 207-211, 2013.
- [14] I. Kim, T. An, and G. Lim, "Organophosphorus compounds detection using suspended SWNT films", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 22, No. 5, pp. 346-351, 2013.
- [15] J. H. Lee, Y. W. Nam, H. C. Jung, D. H. Baek, S. H. Lee, and J. S. Hong, "Shear induced CNT/PDMS conducting thin film for electrode cardiogram (ECG) electrode", *Bio-Chip J.*, Vol. 6, No. 1, pp. 91-98, 2012.
- [16] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 328, No. 2, pp. 421-428, 2008.
- [17] Y. Zhong and R. V. Bellamkonda, "Controlled release of anti-inflammatory agent  $\alpha$ -MSH from neural implants", *J. Control. Release*, Vol. 106, No. 3, pp. 309-318, 2005.