

CuO Nanoparticles/polyaniline/CNT fiber 유연 전극 기반의 H₂O₂ 검출용 비효소적 전기화학 센서

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2022년 11월 17일 접수, 2022년 12월 28일 수정본 접수, 2023년 1월 13일 채택)

A Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Based on CuO Nanoparticles/polyaniline on Flexible CNT Fiber Electrode

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 17 November 2022; Received in revised form 28 December 2022; Accepted 13 January 2023)

요 약

우리는 금속 산화물 CuO nanoparticles (CuO NPs)과 전도성 고분자 Polyaniline (PANI)가 접목된 CNT fiber 유연 전극(CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극)을 개발하여 H₂O₂ 검출용 비효소적 전기화학센서에 적용하였다. CNT fiber 표면 위에 PANI와 CuO NPs를 전기화학적 합성/증착을 통해 제작된 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 주사전자 현미경(SEM)과 에너지분산형 분광분석법(EDS)을 통해 표면 분석이 수행되었으며, 순환전압 전류법(CV)과 전기화학 임피던스법(EIS), 시간대전류법(CA)을 이용하여 전기화학적 특성 및 H₂O₂ 센싱 성능이 분석되었다. CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 대조군인 bare CNT fiber 전극과 비교하여 약 4.78배의 유효 표면적 증가를 보였으며, 약 8.33배의 전자 전달 저항(R_{ct}) 감소로 인한 우수한 전기 전도성 및 효율적인 전자전달 등의 전기화학적 특성을 나타냈다. 이런 향상된 전극 특성은 CuO NPs와 PANI의 접목을 통한 시너지 효과에 기인한 것으로, 결과적으로 H₂O₂ 검출에 대한 센싱 성능이 개선되었다.

Abstract – In this study, a CNT fiber flexible electrode grafted with CuO nanoparticles (CuO NPs) and polyaniline (PANI) was developed and applied to a nonenzymatic electrochemical sensor for H₂O₂ detection. CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode was fabricated through the synthesis and deposition of PANI and CuO NPs on the CNT fiber surface using an electrochemical method. Surface morphology and elemental composition of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode were characterized by scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectrometry. And its electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry (CA). Compared with a bare CNT fiber as a control group, the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode showed a 4.78-fold increase in effective surface area and a 8.33-fold decrease in electron transfer resistance, which leads to excellent electrochemical properties such as a good electrical conductivity and an efficient electron transfer. These improved characteristics were due to the synergistic effect through the grafting of CNT fiber, PANI and CuO NPs. As a result, this electrode enhanced the H₂O₂ sensing performance.

Key words: Flexible electrode, Non-enzymatic sensor, Hydrogen peroxide (H₂O₂), CNT fiber, CuO nanoparticles, Polyaniline (PANI)

1. 서 론

과산화수소(H₂O₂)는 노화 및 발암을 포함한 다양한 생물학적 과정의 조절에서 신호 분자로서 중요한 기능을 하기 때문에 H₂O₂의 정확한 검출은 임상 및 식품, 환경 등 다양한 분야에서 필수적이다. 특히, urine에서의 H₂O₂ 농도는 신기능 조절 및 여러 질병의 진단을 위한 전신 산화 스트레스(whole-body oxidative stress)의 지표로 상

[†] 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.

용될 수 있다[1,2].

H₂O₂의 농도는 분광 광도법, 적정법, 화학적 발광법, 크로마토그래피 및 전기화학적 방법 등 다양한 방법을 통해 검출 가능하며, 전기화학적 센서는 측정이 간단하고 높은 감도 및 정확도, 안정성, 재현성, 빠른 반응 등의 장점 덕분에 H₂O₂ 검출에 주로 이용되고 있다. 대부분의 전기화학센서들은 효소 기반으로 검출하는 방식이 주류를 이루고 있으며, 이런 효소 기반 센서들은 빠르고 정확한 검출이 가능하다는 장점이 있다. 이런 효소 센서의 성능은 고정화된 효소의 활성에 크게 의존하며, 일반적으로 효소는 열적, 화학적으로 매우 불안정하고 쉽게 변성되어 활성이 저하되기 때문에 센서의 성능 저하를 야기시킨다. 따라서, 고성능의 비효소적 센서를 개발하고자 많은 연구들이 이루어지고 있다[3]. 기존의 개발된 비효소적 H₂O₂ 센서들은 대부분 Au나 Ag, Pt, Pd 등 고가의 귀금속을 기반으로 하고 있기 때문에, 최근에는 전이금속(ex. Ni, Cu, Ti)이나 금속 산화물(ex. NiO, CuO, TiO₂)을 기반으로 하는 비효소적 H₂O₂ 센서를 개발하기 위해 노력하고 있다[2].

탄소나노튜브(CNTs)는 높은 전기 전도성과 화학적 안정성, 넓은 표면적, 높은 부피 대비 면적비와 기계적 강도, 화학적으로 변형 가능한 표면 등의 특유한 특징들을 보인다[4]. 이런 CNTs의 우수한 전기화학적 거동과 섬유형(fiber) 전극의 장점이 접목된 전극 물질 CNT fiber는 전기촉매적 반응에서 향상된 전자전달 활성과 유연성 덕분에 다양한 웨어러블 디바이스 개발을 위해 유연 전극 소재로 활용되고 있으며[5-7], 전도성 고분자 polyaniline (PANI)는 높은 전도성과 접착력, 가속화된 전자전달, 향상된 전기촉매적 활성, 구조적 유연성, 안정성 등 우수한 전기·화학적 특징들과 전극의 유효 표면적 증가, 저렴한 비용, 쉬운 합성으로 인해 전기화학 바이오센서 재료에 널리 사용되고 있다[8,9]. 또한, p-type 반도체인 산화구리(CuO)는 1.2 eV의 좁은 밴드갭을 가지며 개질된 전극에서의 효율적인 전하/전자 전달 등 우수한 전기촉매적 특성을 보인다[10]. 뿐만 아니라, 풍부한 천연 자원, 낮은 생산 비용, 높은 안정성, 낮은 독성 및 우수한 전기적 성질 등 유용한 특성들 덕분에 가스센서나 광촉매 및 전기화학 센서 등 다양한 센서들에 적용되고 있다[11-13]. 특히, 알칼리 상태에서 Cu(II)/Cu(III) redox couple 기반 복합 재료는 산화-환원 반응을 크게 촉진시키고 전자 전달이 우수하여 탁월한 촉매 성능을 갖기 때문에 비효소적 전기화학 H₂O₂ 센서 개발에 다양한 나노구조체 형태로 널리 응용되고 있다[14,15].

본 연구에서는 CNT fiber 유연 전극의 성능을 향상시키기 위해 CNT fiber 표면에 금속 산화물 CuO NPs와 전도성 고분자 PANI를 접목시켜 전극을 합성하고, 이를 H₂O₂ 검출을 위한 비효소적 전기화학 센서에 적용하여 센싱 성능을 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2-1. 재료

유연 전극 물질로 사용한 CNT fiber는 약 160 μm의 지름을 갖는 것으로 아텍 시스템(A-Tech System Co., Ltd, Incheon, Korea)에서 공급받았다. D-glucose와 ascorbic acid (AA), dopamine (DA), aniline는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)로부터 제공받았으며, hydrogen peroxide (H₂O₂, 30%)와 copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O), potassium nitrate (KNO₃), sodium hydroxide (NaOH)와 sulfuric acid (H₂SO₄), nitric acid (HNO₃), potassium ferricyanide (K₃Fe(CN)₆),

potassium hexacyanoferrate (III) (K₃Fe(CN)₆)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)에서 구매하였다.

2-2. 실험 방법

본 연구에서는 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 전기화학적 방법을 통하여 제작하였다. 전극 합성하기 전에 소수성의 CNT fiber는 H₂SO₄:HNO₃ (=3:1 v/v) 혼합 용액을 이용하여 35 min. 동안 산 처리(acid treatment)를 통하여 CNT fiber의 표면을 친수성으로 개질하여 사용되었다. 개질된 CNT fiber 표면에 전도성 고분자 PANI 층은 0.2 M H₂SO₄와 0.1 M aniline 혼합 용액에서 전기화학적 중합 공정인 시간대전류법(chronoamperometry; CA)을 이용하여 +1.5 V의 전압 하에서 30분 동안 합성되었으며, 이 샘플들은 증류수로 세척 후 40 °C 오븐에서 24시간 동안 건조되었다. PANI 층이 합성된 CNT fiber 전극은 전기화학적 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 Cu NPs의 합성과 CuO로의 산화 공정을 통해 최종 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극을 얻었다. 자세한 조건은 다음과 같다.

1) Cu NPs 합성

전압 범위 = -0.7 V~0.8 V; 사이클 횟수 = 40 cycles; 주사속도 = 25 mV/s; 0.01 M Cu(NO₃)₂와 0.1 M KNO₃를 포함한 수용액

2) CuO로의 산화

전압 범위 = 0 V~0.8 V; 사이클 횟수 = 40 cycles; 주사속도 = 100 mV/s; 0.05 M NaOH 용액

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

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 합성된 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에 대한 SEM 이미지와 EDS spectrum을 보여준다. 전도성 고분자 PANI와 CuO 나노구조체가 CNT fiber 표면 위에 전체적으로 고르게 합성되었으며, 오직 탄소(C)와 구리(Cu), 산소(O)만으로 구성되어 있음을 EDS 스펙트럼 결과를 통해 확인할 수 있다.

CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에 대하여 10 mM K₃Fe(CN)₆를 함유한 3 M KCl 수용액 내 다양한 주사속도에서 CVs를 측정하였다(Fig. 2(a)). Fig. 2(b)에서 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 주사속도가 증가할수록 anodic peak current (I_{pa})가 증가하면서 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$)과 선형적인 관계($I_{pa} [\text{mA}] = 0.02705 \times v^{1/2} - 0.00739$; $R^2 = 0.99883$)를 갖는다. 이런 I_{pa} 와 $v^{1/2}$ 간의 선형성은 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에서의 전기화학적 동역학은 전형적인 확산 제어 전기화학적 프로세스라는 것을 의미한다[9]. 또한, 이 선형 판

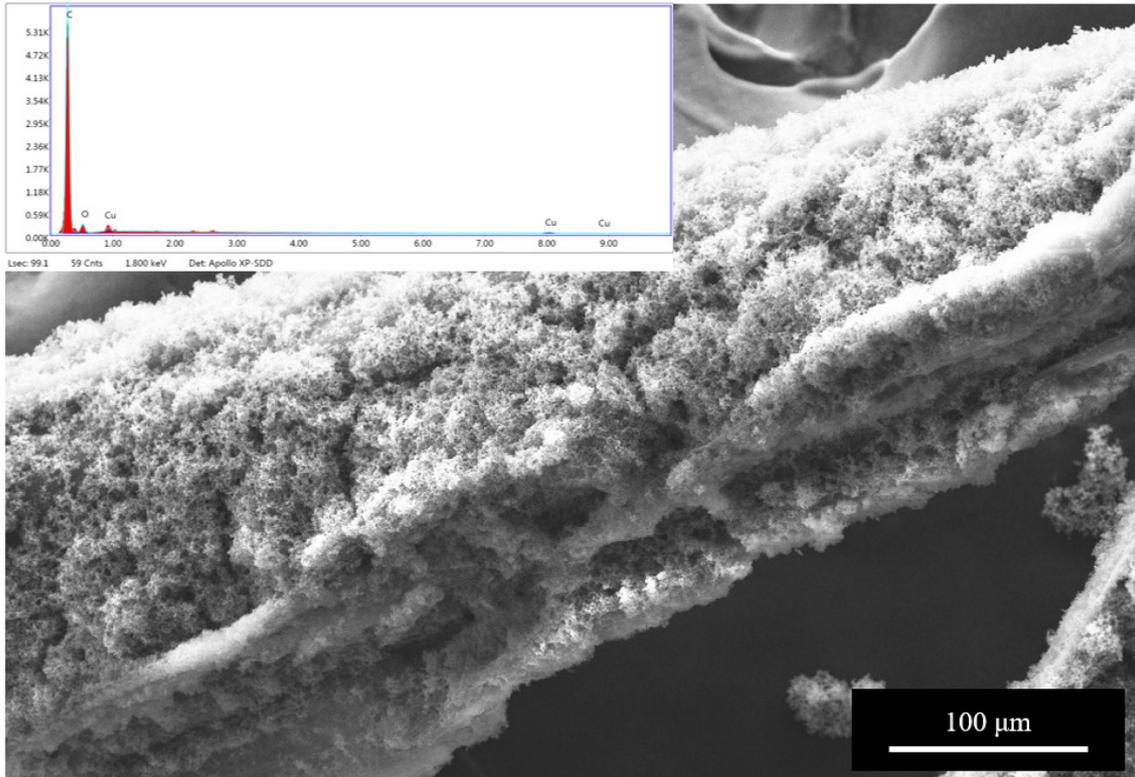


Fig. 1. SEM images of the CuO NPs/PANI/CNT fiber composite. Inset: its EDS spectrum.

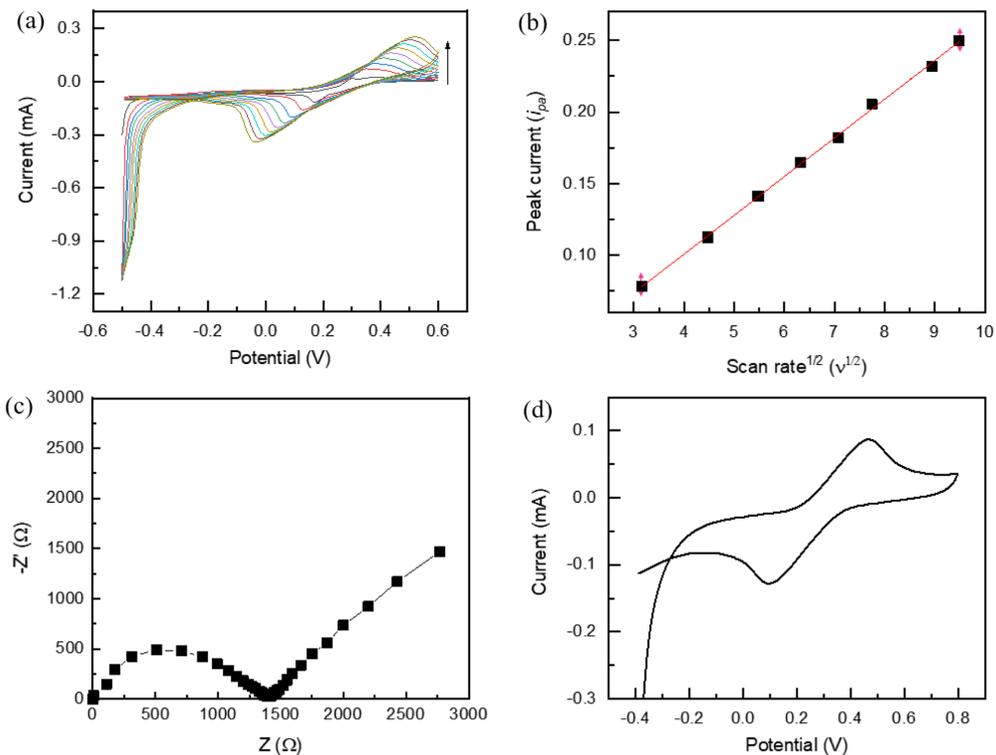


Fig. 2. (a) CV diagrams of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode in a 3 M KCl solution including 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ at various scan rates. (b) Its peak current as a function of scan rate. (c) Nyquist plot of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode in a 0.1 M KCl solution containing 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ at formal potential of 0.24 V. (d) Its CV diagram at scan rate of 50 mV/s.

계로부터 Randles-Seveik equation (at 25 °C)을 적용하여 전극의 유효 표면적을 결정할 수 있다[16]. CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 약 0.2403 cm²의 유효 표면적을 가지며 bare CNT fiber 샘플의 겉

보기 면적(physical area)에 비해 약 4.78배 정도의 면적 증가 효과를 보였다. 이는 CNT fiber 표면에 증착된 PANI 층과 CuO NPs에 의한 roughness 증가에 기인된 것이라 할 수 있다. Fig. 2(a)에서

anodic peak potential과 cathodic peak potential이 각각 양과 음의 방향으로 이동되면서 peak potential separation (ΔE_p) 값이 점점 커지는 것을 통해 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에서 증가역 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다[17].

CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에 대한 전극 계면에서의 전기화학 특성 분석을 위해 5 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]을 포함하는 0.1 M KCl 수용액에서 frequency range = $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^7$ Hz; applied amplitude = 5 mV; formal potential = 0.24 V 조건 하에서 EIS 분석을 수행하였다. Nyquist plot에서 전자전달 제한 공정을 나타내는 반원 구간은 그것의 지름으로부터 전극 계면에서 전자전달 저항(R_{et})의 정보를 제공하며, 산화-환원 probe의 전자전달 동역학 제어에 관계되는 R_{et} 는 전극의 전기화학적 활성에 반비례한다. 다시 말해, 일반적으로 R_{et} 값이 작을수록 효율적인 전자전달이 이루어진다는 것을 내포한다[18]. Fig. 2(c)의 EIS diagram에서 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극의 전자전달 저항(R_{et})는 약 420 Ω 정도로, 선행 연구에서의 bare CNT fiber 전극(약 3500 Ω)에 비해[19] 약 8.33배의 감소 효과를 보인다. 이런 향상된 전자전달 특성은 전도성 고분자 PANI 층과 금속 산화물 CuO NPs이 EIS probe와 전극 간의 좋은 electron-transfer interface로 작용함으로써 전기 전도성을 향상시킨데 기인한 것으로 보인다. Fig. 2(d)는 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}를 포함한 0.1 M KCl 수용액 내 50 mV/s의 주사속도에서 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에 대한 CV diagram이다. CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 anodic peak potential (E_{pa}) = 0.465 V (anodic peak current i_{pa} = 0.0875 mA)와 cathodic peak potential (E_{pc}) = 0.0931 V (cathodic peak current i_{pc} = -0.1295 mA)에서 한 쌍의 증가역 산화-환원 피크가 뚜렷하게 보인다.

산화구리 기반의 전극에서의 전자전달 메커니즘은 Fig. 3(a)에서 보여준다. H₂O₂의 전기촉매 환원 과정에서 Cu(II)는 전자 전달 시

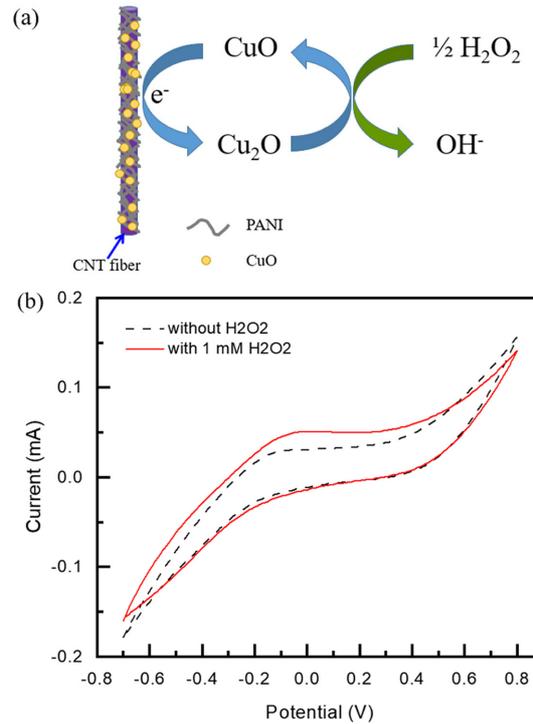


Fig. 3. (a) A schematic view of the electrocatalytic mechanism of the CuO NPs/PANI/CNT fiber for the reduction of H₂O₂. (b) Cyclic voltammograms of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode in the absence (dotted line) and presence (solid) of 1.0 mM H₂O₂ in 0.1 M NaOH solution at scan rate of 50 mV/s.

스텝으로 작용하여 전기화학적으로 Cu(I)으로 환원되며, 이는 H₂O₂와 화학적으로 반응하여 촉매의 재생과 함께 H₂O₂가 OH⁻로 되돌아

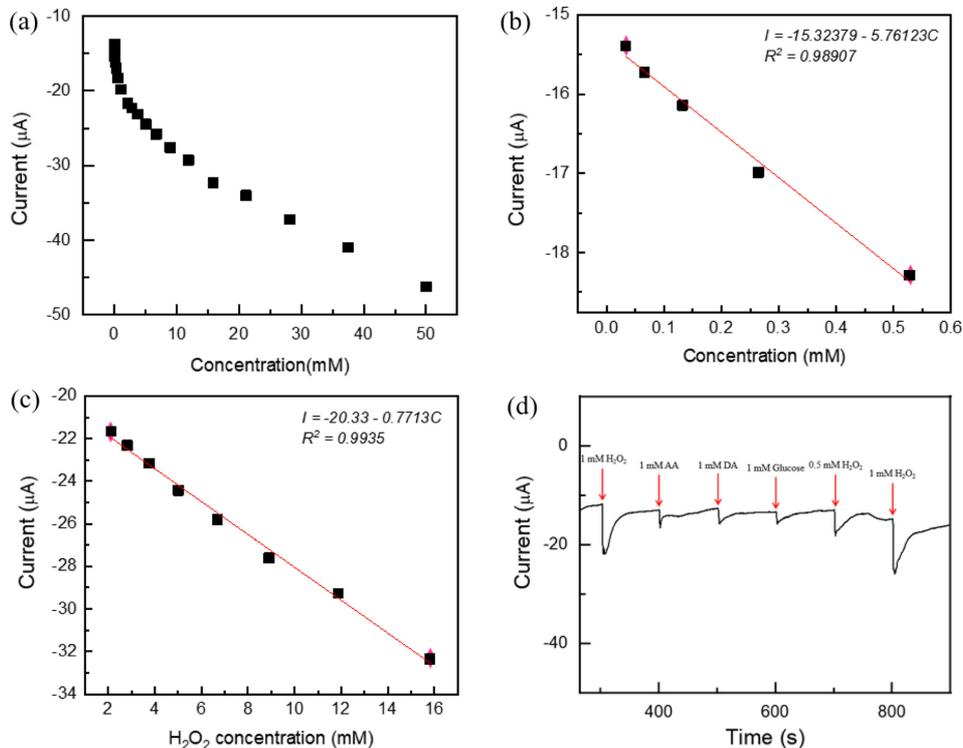


Fig. 4. (a) Response curve of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode for H₂O₂ concentrations. Its calibration plots: (b) at low concentrations and (c) at high concentrations. (d) Interference test of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode in 0.1 M NaOH solution at -0.4 V.

Table 1. Comparison of the H₂O₂ sensing performances to various carbon electrodes.

Electrode material	Linear range	Sensitivity	Detection limit	Reference
RuO ₂ nanorod/carbon fiber	0.5 ~ 10 mM	0.042 $\mu\text{A}/\text{mM}$	2.3 μA	[23]
Nitrogen-doped CNT cups	0.1 ~ 10 mM	0.19 $\mu\text{A}/\text{mM}$	N/A	[24]
CuO NPs/carbon ionic liquid	0.001 ~ 2.5 mM	11.3333 $\mu\text{A}/\text{mM}$	0.5 μA	[25]
Nitrogen-doped CNT fiber	1 ~ 7 mM	1 $\mu\text{A}/\text{mM}$	N/A	[26]
CuO NPs/PANI/CNT fiber	2.11 ~ 15.82 mM 0.033 ~ 0.528 mM	15.344 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ 114.23 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$	0.52 μA	This work

Table 2. RSD values of the CuO NPs/PANI/CNT fiber electrode at various concentrations

Concentration (mM)	Response current (μA)			Mean	R.S.D (%)
	Sensor #1	Sensor #2	Sensor #3		
2.82	-21.13	-21.666	-23.176	-21.990	4.822
5.01	-23.588	-23.187	-24.675	-23.817	3.233
8.90	-27.111	-27.183	-28.226	-26.884	5.461
11.87	-28.998	-28.405	-29.809	-28.663	4.691
21.09	-33.542	-31.858	-34.637	-33.346	4.198

간다[20,21].

Fig. 3(b)는 0.1 M NaOH 수용액에서 1.0 mM H₂O₂ 존재 여부에 따른 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극의 CV diagrams으로, 전극에 대한 H₂O₂ 센싱 특성을 보여준다. H₂O₂가 존재할 경우, CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극의 환원 피크 전류는 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 H₂O₂의 촉매 환원의 전형적인 특성을 나타낸다[22].

다양한 H₂O₂ 농도에서 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극의 감응은 -0.4 V의 일정한 전압에서 시간대전류법(CA)을 이용하여 측정하였다. Fig. 4(a-c)는 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에 대한 response curve와 농도 구간에 따른 calibration plots을 나타낸다. CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 0.033~0.53 mM의 저농도 선형 구간과 2.11~15.82 mM의 고농도 선형 구간을 갖으며, 각 구간에서의 감도는 각 114.231 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ (저농도 구간; Fig. 4(b))과 15.3437 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ (고농도 구간; Fig. 4(c))이다. Table 1은 본 연구에서의 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극과 기존 문헌에 보고된 탄소 기반 전극에 대한 비효소적 H₂O₂ 검출 성능을 비교하여 보여준다. 특히, CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극은 선행 연구에서의 PANI/CNT fiber 전극이 1.2~21.1 mM ($R^2 = 0.9919$)의 선형 구간 내에서 2.134 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$ 의 감도(data not shown)를 보인 것에 비해 약 7.2배의 감도 향상 효과를 보였다. 이는 CuO NPs에 의한 표면적 증가와 전자 전달 향상에 기인한 결과라 할 것이다.

CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극에서의 H₂O₂에 대한 선별성을 조사하기 위해 간섭 물질들을 이용하여 조사하였다(Fig. 4(d)). 0.1 M NaOH 수용액 내에서 H₂O₂를 비롯하여 AA, DA, glucose를 각각 첨가하면서 -0.4 V 조건 하에서 측정된 결과, H₂O₂의 response가 AA나 DA, glucose 등 다른 간섭 물질들보다 훨씬 높게 나타났으며, 이는 CuO NPs/PANI/CNT fiber 전극이 H₂O₂에 대한 좋은 선택도를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

CuO NPs/PANI/CNT fiber 센서의 재현성 테스트를 위해 3개의 센서 샘플을 준비하여 서로 다른 5개의 H₂O₂ 농도에서 측정하였으며, 테스트 결과와 계산된 평균(mean) 및 상대표준편차(relative standard deviation; RSD)는 Table 2에 정리하였다. 일반적으로 재현성은 RSD를 이용하여 나타내며, 개발된 센서에 대한 계산된 RSD value는 각 농도에 대해 6% 이내로 좋은 재현성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT fiber 표면에 전기화학적 중합 및 증착을 통해 전도성 고분자 PANI와 금속 산화물 CuO NPs가 접목된 CNT fiber 기반의 유연 전극 물질을 합성하고, 이를 이용한 H₂O₂ 검출용 비효소적 전기화학 센서를 개발하였다. 제작된 H₂O₂ 센서는 CuO NPs와 PANI의 접목을 통해 향상된 전기촉매적 활성화와 효율적인 직접 전자 전달 특성, 증가된 유효 표면적 등의 시너지 효과에 의해 CNT fiber 기반 전기화학 센서의 성능 개선을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 합성된 CuO NPs/PANI/CNT fiber 유연 전극 물질은 고성능 웨어러블 센서 소재로 활용 가능할 것이며, 전극 제작 기술을 토대로 다양한 나노 물질 및 구조체 합성에도 응용될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2022년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

References

- Silva, R. A. B., Montes, R. H. O., Richter, E. M. and Munoz, R. A. A., "Rapid and Selective Determination of Hydrogen Peroxide Residues in Milk by Batch Injection Analysis with Amperometric Detection," *Food Chem.*, **133**, 200-204(2012).
- Othmani, A., Kouki, Z., Kouass, S., Touati, F. and Dhaouadi, H., "A Highly Sensitive Hydrazine and Hydrogen Peroxide Non-enzymatic Sensor Based on CuO Nanoplatelets," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **32**, 3566-3576(2021).
- Song, M. J., Hwang, S. W. and Whang, D., "Non-enzymatic Electrochemical CuO Nanoflowers Sensor for Hydrogen Peroxide Detection," *Talanta*, **80**, 1648-1652(2010).
- 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).

5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. Liu, T., Guo, Y., Zhang, Z., Miao, Z., Zhang, X. and Su, Z., "Fabrication of Hollow CuO/PANI Hybrid Nanofibers for Non-enzymatic Electrochemical Detection of H₂O₂ and Glucose," *Sens. Actuators B*, **286**, 370-376(2019).
10. Huang, J., Zhu, Y., Zhong, H., Yang, X. and Li, C., "Dispersed CuO Nanoparticles on a Silicon Nanowire for Improved Performance of Nonenzymatic H₂O₂ Detection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 7055-7062(2014).
11. 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).
12. 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. Electroanal. Chem.*, **835**, 161-169(2019).
13. Miao, X. M., Yuan, R., Chai, Y. Q., Shi, Y. T. and Yuan, Y. Y., "Direct Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide Based on Nafion and Copper Oxide Nanoparticles Modified Pt Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 157-163(2008).
14. 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).
15. Ma, X., Tang, K., Yang, M., Shi, W. and Zhao, W., "A Controllable Synthesis of Hollow Pumpkin-like CuO/Cu₂O Composites for Ultrasensitive Non-enzymatic Glucose and Hydrogen Peroxide Biosensors," *New J. Chem.*, **44**, 20411-20418(2020).
16. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (1980).
17. Torz-Piotrowska, R., Wrzyszczyński, A., Paprocki, K., Szeiber, M., Uniszkievicz, C. and Staryga, E., "The Application of CVD Diamond Films in Cyclic Voltammetry," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **37**, 486-491(2009).
18. 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).
19. 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).
20. Miao, X. M., Yuan, R., Chai, Y. Q., Shi, Y. T. and Yuan, Y. Y., "Direct Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide Based on Nafion and Copper Oxide Nanoparticles Modified Pt Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 157-163(2008).
21. Chakraborty, P., Dhar, S., Debnath, K. and Mondal, S. P., "Glucose and Hydrogen Peroxide Dual-mode Electrochemical Sensing Using Hydrothermally Grown CuO Nanorods," *J. Electroanal. Chem.*, **833**, 213-220(2019).
22. Wang, M., Ma, J., Guan, X., Peng, W., Fan, X., Zhang, G., Zhang, F. and Li, Y., "A Novel H₂O₂ Electrochemical Sensor Based on NiCo₂S₄ Functionalized Reduced Graphene Oxide," *J. Alloys Compd.*, **784**, 827-833(2019).
23. Kang, M., Lee, Y., Jung, H., Shim, J. H., Lee, N. S., Baik, J. M., Lee, S. C., Lee, C. and Kim, M. H., "Single Carbon Fiber Decorated with RuO₂ Nanorods as a Highly Electrocatalytic Sensing Element," *Anal. Chem.*, **84**, 9485-9491(2012).
24. Tang, Y., Allen, B. L., Kauffman, D. R. and Star, A., "Electrocatalytic Activity of Nitrogen-doped Carbon Nanotube Cups," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13200-13201(2009).
25. Ping, J., Ru, S., Fan, K., Wu, J. and Ying, Y., "Copper Oxide Nanoparticles and Ionic Liquid Modified Carbon Electrode for the Non-enzymatic Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide," *Microchim. Acta*, **171**, 117-123(2010).
26. Chen, T., Cai, Z., Yang, Z., Li, L., Sun, X., Huang, T., Yu, A., Kia, H. G. and Peng, H., "Nitrogen-doped Carbon Nanotube Composite Fiber with a Core-sheath Structure for Novel Electrodes," *Adv. Mater.*, **23**, 4620-4625(2011).

Authors

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