

탄소섬유 토우의 전처리 효과와 비효소적 포도당 센싱 성능 평가

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2023년 9월 6일 접수, 2023년 9월 20일 수정본 접수, 2023년 11월 14일 채택)

Evaluation of Pretreatment Effect and Non-enzymatic Glucose Sensing Performance of Carbon Fibers Tow Electrode

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 6 September 2023; Received in revised form 20 September 2023; Accepted 14 November 2023)

요 약

웨어러블 디바이스용 유연 전극 소재 개발을 위해 탄소섬유 토우(carbon fibers tow)의 전처리에 따른 전기화학적 특성을 조사하고, 이를 활용하여 포도당을 타겟으로 전기화학적 비효소 센서를 제작하였다. 탄소섬유 토우는 탈사이징(desizing)과 활성화(activation) 공정을 통해 전처리 되었으며, 활성화는 화학적 산화와 전기화학적 산화의 두 가지 방법으로 이루어졌다. 전처리된 샘플은 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 표면 분석되었으며, 전기화학적 특성 및 센싱 성능 분석은 시간대전류법과 순환전압 전류법, 전기화학 임피던스 분석법을 이용하여 수행되었다. 탄소섬유 토우는 전처리를 통해 감소된 R_{ct} 와 ΔE_p , 증가된 I_p 등 향상된 전기화학적 특성을 보였으며, 두 활성화 방법에서는 유사한 전기화학적 특성이 얻어졌다. 본 연구에서는 전기화학센서 적용을 위해 전기화학적으로 활성화된 탄소섬유 토우를 최종 전극 물질로 선정하였다. 이 전극을 기반으로 제작된 비효소적 포도당 검출 센서는 0.09899~3.754 mM과 3.754~50 mM의 선형 구간에서 각각 0.744 mA/mM과 0.330 mA/mM 정도의 향상된 감도를 보였다. 본 연구를 통해 탄소섬유 토우의 전극 소재로서 사용 가능성을 확인했으며, 고성능 유연 전극 소재 개발에 기초 연구로 활용 가능할 것으로 기대된다.

Abstract – To develop flexible electrode materials for wearable devices, we investigated the electrochemical characteristics of carbon fibers tow according to pretreatment. And an electrochemical non-enzymatic sensor was fabricated using glucose as a target. The carbon fibers tow was pretreated through desizing and activation processes, and activation was performed in two ways: chemical oxidation and electrochemical oxidation. Surface morphology of carbon fibers tow samples was observed by SEM and their electrochemical characteristics and sensing performance were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. Carbon fibers tow samples showed improved electrochemical properties such as reduced R_{ct} , ΔE_p , and increased I_p through pretreatment. And similar electrochemical properties were obtained with both activation methods. We selected electrochemically activated carbon fibers tow as the final electrode material for application of electrochemical sensor. The non-enzymatic glucose sensor based on this electrode has an enhanced sensitivity of 0.744 A/mM (in a linear range of 0.09899~3.75423 mM) and 0.330 mA/mM (3.75423~50 mM), respectively. Through this study, the possibility of using carbon fibers tow was confirmed as an electrode material. It is expected to be used as basic research for development of high-performance flexible electrode materials.

Key words: Carbon fibers tow, Desizing, Activation, Electrochemical property, Non-enzymatic sensor, Glucose, Flexible electrode

1. 서 론

최근 웨어러블 디바이스에 대한 수요가 높아지면서 고성능의 유연 전극 소재 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 탄소 원사(carbon yarn)는 섬유의 장축에 평행하게 정렬된 결정과 함께 결합된 탄소 원자를 가진 소재로, 높은 강도 대 부피 비율과 유연성을

[†]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.

갖는다. 또한, 이런 섬유 재료는 고유 캐리어 모빌리티와 전기 전도도, 환경 안정성, 우수한 기계적 특성 및 경량성, 고내열성, 낮은 생산 비용 덕분에 전기화학 및 복합 재료 분야에서 널리 적용되고 있다[1]. 이것을 웨어러블 센서에 적용하기 위해서는 토우(tow)나 페브릭(fabric), 텍스처(textiles) 형태의 탄소섬유 로빙(carbon fibre rovings) 소재가 필요하다. 그러나, 대부분의 상용화된 탄소섬유 로빙들은 제조 공정에서 섬유 보호 및 정렬, 필라멘트 간 접촉력 향상, 직물 가공을 위한 섬유 윤활, 정전기 분산 등을 목적으로 에폭시, 폴리에스터, 우레탄과 같은 폴리머와 윤활제, 습윤제 및 정전기 방지제 등의 복합 고분자 층으로 코팅되어 있기 때문에(이를 “사이징(sizing)”이라 함), 이를 전극 물질로 사용하기 위해서는 전처리 공정이 필요하다[2].

탄소섬유 로빙의 전처리 공정은 사이징 제거(desizing)와 표면 활성화(activation)의 두 단계로 이루어지며[2-3], 열처리(thermal treatment)[4-5]나 전기화학적 산화(electrochemical oxidation)[6-8], 화학적 산화(chemical oxidation)[9-10], 플라즈마 처리(plasma treatment)[11], nanomaterials를 이용한 decoration[12-13] 등의 방법들이 있다.

전기화학센서는 의료 및 환경, 군사, 식품 등의 다양한 분야에서 널리 사용되며, 그 중에서도 특히 의료 분야에서 진단용 센서로 많이 활용되고 있다. 이런 진단용 센서들은 심장 박동이나 체온, 혈압, 포도당 수치 등 신체 정보의 연속적이고 실시간 모니터링이 중요하기 때문에 웨어러블 센서 적용이 필요하다. 기존의 대부분 진단용 센서는 효소 기반의 전기화학센서가 주류를 이루고 있지만, 이런 효소 기반 센서는 효소의 변이 및 활성 저하, 보관상의 어려움, 센서의 불안정성 등의 문제들을 야기할 수 있어 웨어러블 센서로의 적용이 쉽지 않기 때문에 비효소적 웨어러블 센서 개발이 필요하다.

본 연구에서는 전처리 여부 및 단계별 탄소섬유 토우(carbon fibers tow) 전극 샘플에 대한 전기화학적 특성과 이를 활용한 비효소적 포도당 센싱 성능을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 사용된 탄소섬유 토우(T700SC 12K)는 도레이첨단소재(Toray Advanced Materials Korea Inc., Seoul, Korea)로부터 공급받은 것으로, 4900 MPa의 인장강도와 230 GPa의 인장 탄성률, 2.1%의 연신율, 1.80 g/cm³의 밀도를 갖는 고강도형 탄소섬유(high tensile type CFs)이다. D-glucose는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였으며, Sodium hydroxide (NaOH)와 acetone (CH₃COCH₃), ethanol (C₂H₅OH), sulfuric acid (H₂SO₄, 98 wt%), ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈), potassium ferrocyanide (K₄Fe(CN)₆), potassium ferricyanide (K₃Fe(CN)₆)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)으로부터 공급받았다.

탄소섬유 토우는 두 단계의 전처리 공정을 통해 준비되었다. 1단계는 사이징 제거 공정으로, 공기 중 400°C에서 20분 동안 열처리하여 annealing을 통해 샘플 표면의 rubber를 제거하고 증류수와 acetone, ethanol에서 순차적으로 10분 동안 초음파 처리를 진행하여 유분을 제거한 후 세척과 상온 건조를 통해 탈사이징 샘플(desized sample)을 얻었다. 2단계는 표면 활성화 공정으로, 화학적 산화 처리와 전기화학적 산화 처리의 두 가지 방법으로 진행하였다. 첫 번째 방법은 H₂SO₄/(NH₄)₂S₂O₈에 의한 화학적 산화공정으로, 열처리된 샘플을 100 mL/L H₂SO₄와 200 g/L (NH₄)₂S₂O₈가 포함된 40 mL

혼합용액에서 교반하면서 기포가 나타나지 않을 때까지 산화시킨 다음 산화된 샘플을 10% (w/w) NaOH 용액으로 중성이 될 때까지 세척한 후 heat oven에서 건조시켜 제작하였으며[3], 이렇게 얻어진 샘플을 화학적 활성화 샘플(chemically activated (CA) sample)이라고 표기한다. 두 번째 방법은 시간대전류법(chronoamperometry)을 통해 0.1 M NaOH 용액에서 90 s 동안 +1.8 V의 전압을 가함으로써 전기화학적으로 산화시켜 전기화학적 활성화 샘플(electrochemically activated (EA) sample)을 제작하였다[2].

전처리된 탄소섬유 토우는 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)으로 표면 morphology를 관찰하였으며, 전기화학적 특성은 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands) 장치와 전기화학적 3전극 셀 시스템을 이용하여 시간대전류법과 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (a) 전기화학적 활성화된 탄소섬유 토우에 대한 SEM 이미지와 (b) EDS 스펙트럼 데이터이다. Fig. 1(a)에 삽입된 사진은 본 실험에 사용된 탄소섬유 토우의 광학 이미지를 보여주며, 이 샘플은 12,000개의 탄소섬유로 이루어졌다. 활성화된 샘플에서의 탄소섬유 한 가닥의 지름은 약 6.8 μm 정도이며, 전처리에 의해 표면의 roughness가 증가되었다. 이는 탄소섬유 표면에 oxygen functional groups (OFGs)이 도입에 따른 표면 개질이 이루어진 것으로 보이며, 이런 OFGs는 알칼리 전해질에서 두드러진 pseudo-capacitance를 제공하고, 전극 계면에서의 OFGs의 전기화학적 반응은 다음과 같다.



알칼리 용액에서 반응 (1)은 준가역(quasi-reversible) 또는 비가역적(irreversible) 특징을 보이며, pseudo-capacitance는 주로 카르보닐기(>C=O)가 이온교환 없이 전자를 저장하고 방출하는 반응(2)에서 파생되는 것으로 여겨진다[14]. 또한, 이 OFGs는 Fig. 1(b)에서의 EDS 스펙트럼 데이터에서도 확인되었다.

탄소섬유 토우 샘플들에 대한 전극 계면에서의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석이 진행되었다. 전형적인 Nyquist plot에서 높은 주파수 영역인 반원(semi-circle) 구역은 전극 계면에서의 ferri/ferrocyanide 화학종의 산화-환원 반응에 의한 electron-transfer kinetics에 관여하고, 낮은 주파수 영역에서의 직선은 Warburg diffusion 구간으로 전극 내부로의 전해질 이온의 diffusive resistance와 연관되는 diffusion limited process를 나타낸다. 일반적으로 Electron transfer resistance (R_{et})는 전극의 electrochemical activity에 반비례하며 반원의 지름(diameter)을 통해 구할 수 있으며[15], R_{et} 값이 작을수록 효율적인 electron transfer가 이루어지는 것을 의미하기도 한다. 탄소섬유 토우 샘플들에 대한 EIS 분석 실험은 5 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]을 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 0.25 V의 formal potential과 5 mV의 applied amplitude, 0.02~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. Fig. 2는 전처리에 따른 샘플들(untreated, desized, CA and EA samples)에 대한 EIS diagram이다. 전처리 되지 않은 샘플(untreated sample)은

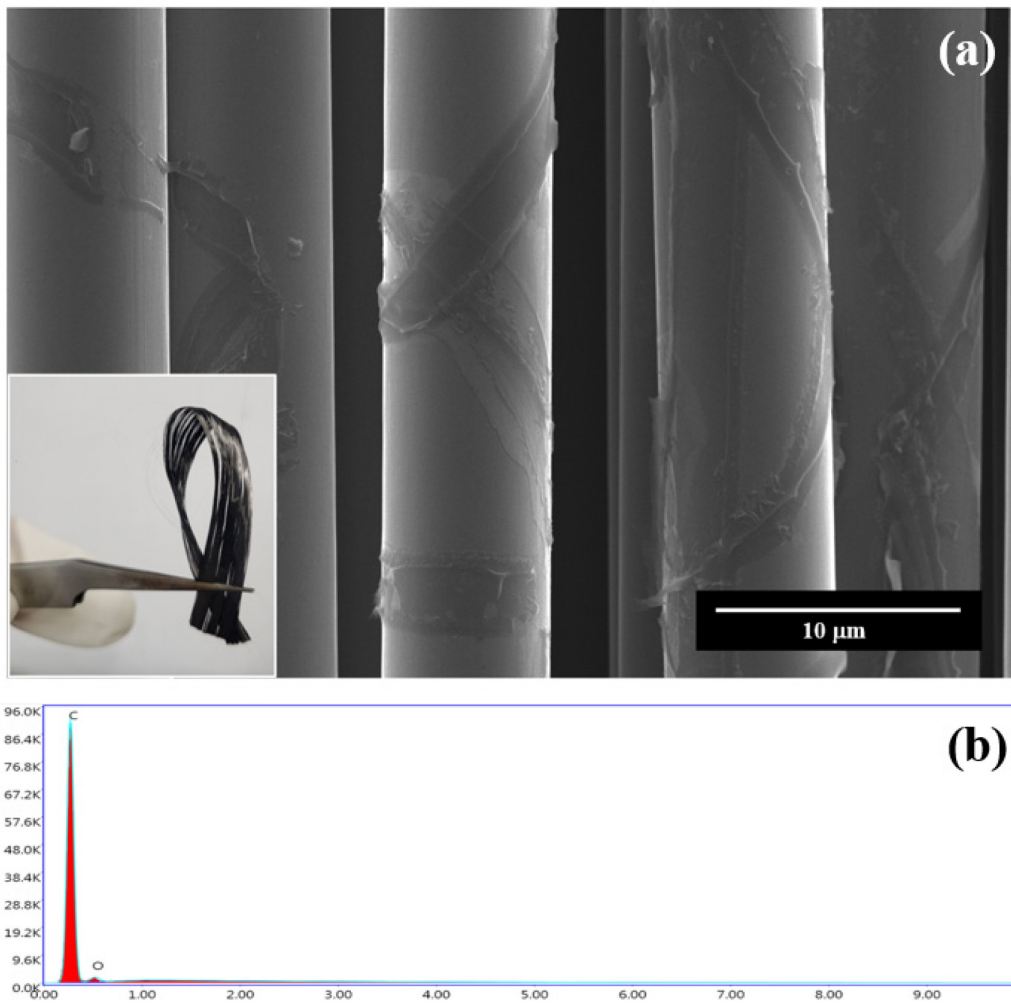


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS spectrum of electrochemically activated carbon fibers tow. Inset: its optical photograph.

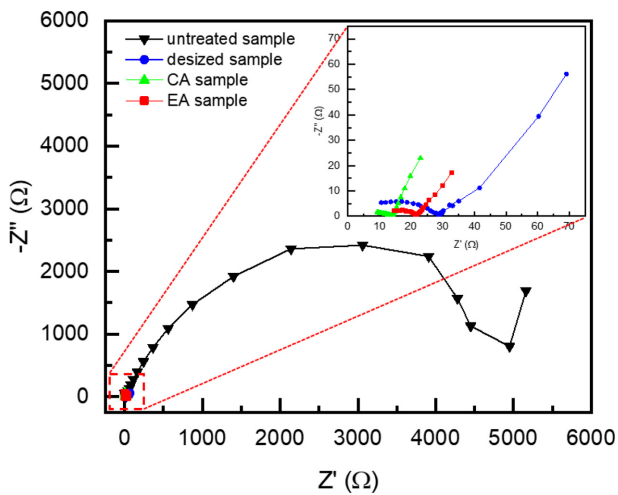


Fig. 2. Nyquist plot of the EIS for the modified carbon fibers tow samples in a 0.1 M KCl solution including 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a formal potential of 0.25 V. Inset: enlarged area of red dot line box.

표면의 고분자 코팅으로 인해 4.5 kΩ 이상의 큰 R_{ef} 값을 보인 반면, 1단계까지만 전처리된 탈사이징 샘플은 표면에 사이징이 제거됨으로써 약 30 Ω 이내로 급격하게 R_{ef} 값이 감소되었지만 아직까지 로

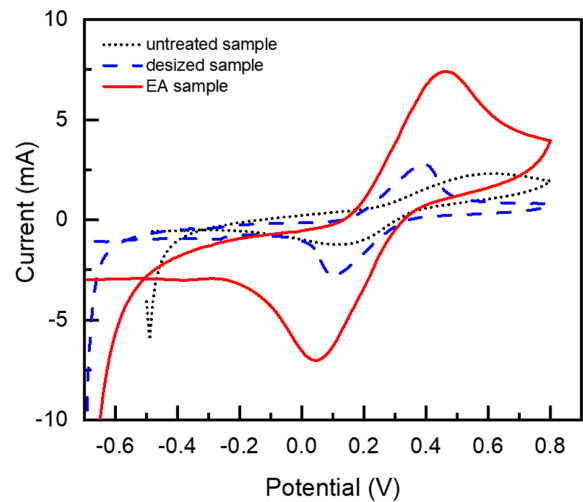


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the modified carbon fibers tow samples in a 3 M KCl solution containing 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at a scan rate of 50 mV/s.

빙 표면에는 작은 사이즈의 잔유물이 남아 있는 상태이다. 2단계 산화 공정을 통한 화학적/전기화학적 활성 샘플들(CA and EA samples) 모두 탈사이징 샘플보다 R_{ef} 이 감소됨을 확인할 수 있다.

이는 남아 있는 작은 잔유물들이 제거하고 표면이 활성화되면서 ferrocyanide redox system에 대한 효율적인 electron transfer에 의한 것으로, 화학적 활성 샘플과 전기화학적 활성 샘플에서 10 Ω 내외의 거의 유사한 R_{et} 값을 보였다. 활성화 방법에 따른 전기화학적 특성 차이가 크지 않았으며, 전기화학적 활성화 방법이 화학적 활성화에 비해 간단한 공정과 환경 및 안전적 측면 등을 고려하여 본 연구에서는 전기화학적 활성 샘플을 최종 전극 물질로 선택하고 이 전극에 대한 전기화학적 특성과 센싱 특성을 조사하였다.

탄소섬유 토우 샘플들에 대한 전기화학적 특성은 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}를 포함한 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 50 mV/s의 주사속도에서 CV 측정을 통해 조사되었다(Fig. 3). 전처리 되지 않은 샘플에 비해 전처리된 샘플들은 모두 뚜렷한 한 쌍의 증가역 산화-환원 피크(redox peaks)를 보인다. 각 샘플에 대한 전기화학적 parameters는 Table 1에 정리되었다. 일반적으로 ΔE_p 값이 작을수록 전극과 산화-환원 화학종 간의 효율적인 direct electron transfer가 이루어지는 것을 의미하며, I_{pa}/I_{pc} 의 값이 1에 가까울수록 전극에서 ferrocyanide redox 반응이 증가역이라는 것을 내포한다[16]. Fig. 3에서 보듯이, 전처리가 진행됨에 따라 샘플들의 electrochemical response가 증가되면서 활성 샘플이 가장 큰 peak current (I_p) 값을 갖는다. I_p 값이 클수록 전극의 conductivity의 향상을 뜻하며, 이 값은 전극의 유효 표면적(effective surface area)에 비례한다[15]. 즉, 전기화학적 활성 샘플은 높은 conductivity와 넓은 유효 표면적으로 향상된 전자 전달 속도 덕분에 빠른 response time을 갖는다는 것을 의미한다[17]. 따라서, 전처리를 통해 탄소섬유 토우의 전기화학적 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 4은 (a) 전기화학적 활성화된 탄소섬유 토우 전극의 다양한 scan rate에서 CV diagram과 (b) 그에 따른 scan rate (v)과 peak

current (I_p) 간의 관계를 plot한 결과이다. 이는 10 mM K₃Fe(CN)₆를 함유한 3 M KCl 수용액을 이용하여 scan rate 변화에 따른 CV 측정을 통해 얻어졌다. Fig. 4(a)에서 scan rate이 증가함에 따라 산화 피크와 환원 피크가 각각 (+) 방향과 (-) 방향으로 조금씩 이동하면서 ΔE_p 가 커지고 있다. 일반적으로 ΔE_p 값이 커질수록 irreversible 반응이 되므로, 이 전극은 quasi-reversible 반응을 보인다[18]. Fig. 4(b)에서 peak current (I_p)와 scan rate의 제곱근($v^{1/2}$)은 선형적 비례 관계에 있으며, 이는 전기 이중층에서 주로 표면 확산에 의한 물질 전달이 이루어짐을 의미한다[19]. 또한, 이 실험 결과는 Randles-Sevcik equation[20]으로부터 작업 전극의 유효 표면적(A)을 구하는데 이용될 수 있다. 식 (3)은 25°C에서의 Randles-Sevcik equation을 유효 표면적 A 에 대해 정리한 것으로, A 는 $I_p/v^{1/2}$ 의 값에 비례한다.

$$A = \frac{I_p v^{1/2}}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D_0^{1/2} C_0^*} \quad (3)$$

여기서 n = 산화-환원 반응에 참여하는 전자수; D_0 = 용액 내에서 분자의 확산계수; C_0^* = bulk solution에서 probe molecules 농도를 나타내며, $I_p/v^{1/2}$ 는 Fig. 4(b)에서 직선의 기울기(slope)에 해당된다. 여기서 Randles's slope는 1.904 (correlation coefficient, $R^2 = 0.998$)으로, 전기화학적 활성화된 전극의 유효 표면적은 대략 61.37 cm² 정도로 계산되었다.

전기화학적 활성화된 탄소섬유 토우 전극의 전기화학 센서 활용을 위해 포도당을 타겟으로 비효소적 검출 테스트를 수행하였다. Fig. 5(a)는 0.1 M NaOH 용액에서 1 mM glucose의 유무에 따른 50 mV/s의 scan rate에서의 전기화학적 활성화된 전극에 대한 CV diagram이다. 1 mM glucose 첨가되었을 때 +0.6 V 부근에서 포도당의 산화에 의한 작은 oxidation peak가 관찰되는 반면, 포도당이 없는 경우에

Table 1. List of peak potentials and currents obtained from CV curves shown in Fig. 3

	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	I_{pa} [mA]	I_{pc} [mA]	ΔE_p [V]	I_{pa}/I_{pc}
Untreated sample	+0.62	+0.12	+2.302	-1.229	0.5	1.873
Desized sample	+0.39	+0.1	+2.772	-2.764	0.29	1.00
EA sample	+0.46	+0.05	+7.397	-7.015	0.41	1.05

Abbreviations: E_{pa} , anodic peak potential; E_{pc} , cathodic peak potential; i_{pa} , anodic peak current; i_{pc} , cathodic peak current; ΔE_p , peak potential separation; I_{pa}/I_{pc} , the ratio of anodic peak current to cathodic peak current.

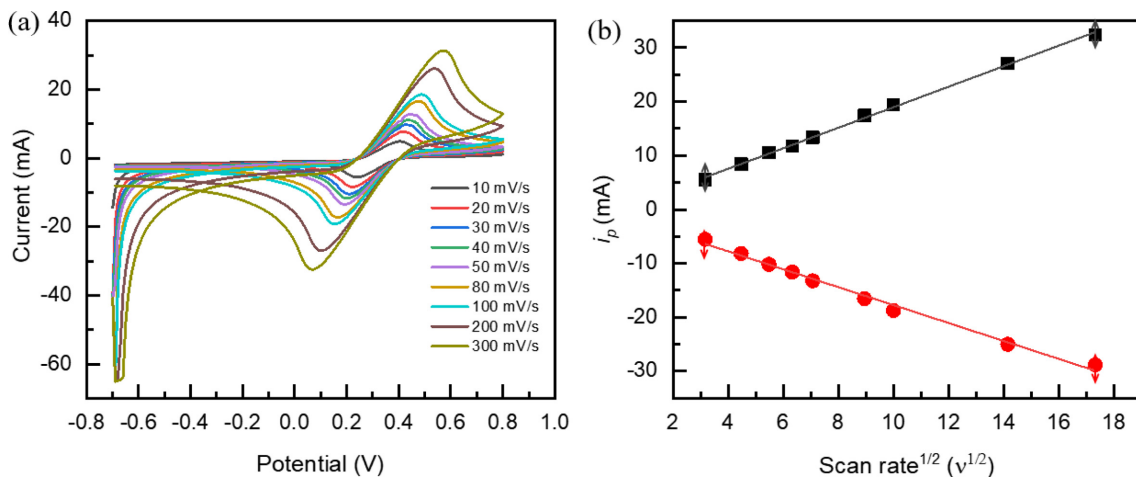


Fig. 4. (a) CV diagrams of the electrochemically activated carbon fibers tow electrode in a 3 M KCl solution containing 10 mM K₃Fe(CN)₆ at various scan rates. (b) Peak currents as a function of scan rate for the determination of the effective surface area.

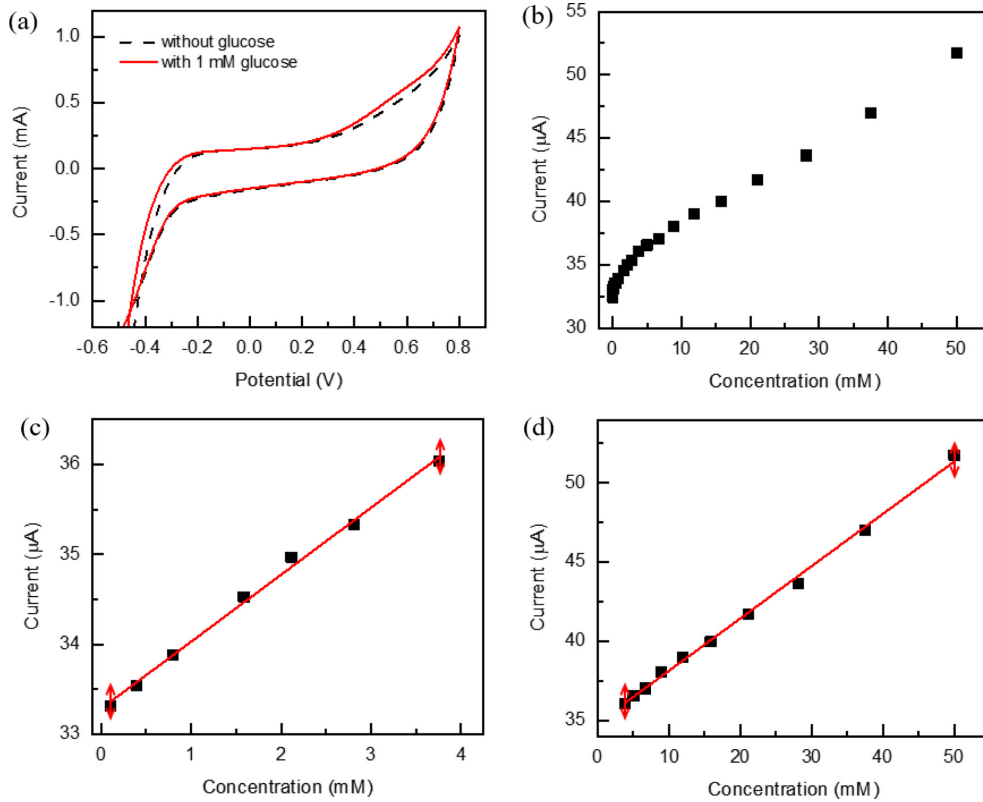


Fig. 5. (a) CV diagrams of the electrochemically activated carbon fibers tow electrode in 0.1 M NaOH solution without (dash line) and with 1 mM glucose (solid line) at a scan rate of 50 mV/s. (b) Amperometric current response of the electrochemically activated carbon fibers tow electrode for glucose concentrations. Its calibration curves; (c) at low concentrations and (d) at high concentrations.

Table 2. Sensing performances for the proposed electrode compared to the filament yarn electrodes in previous study

Electrode	Linear range [mM]	Sensitivity [$\mu\text{A}/\text{mM}$]	Detection limit [μM]	Ref.
Carbon fibers filament yarn	21 ~ 50	0.00625	-	[21]
CNT fibers filament yarn	0.0015 ~ 0.098	0.308	0.38	[22]
Activated carbon fibers tow	0.09899 ~ 3.75423	0.74386	12.37	This work
	3.75423 ~ 50	0.33019		

서는 보이지 않는다. 그리고, 전기화학적 활성화된 전극의 포도당에 대한 감도(sensitivity) 테스트는 0.1 M NaOH 용액 내에서 +0.6 V의 일정 전압 하 chronoamperometry 측정법을 이용하여 포도당 농도를 변화시키면서 진행되었다. Fig. 5(b)는 전기화학적 활성화된 전극에서의 포도당 농도에 대한 amperometric current response이다. 전기화학적 활성화된 전극은 2개의 선형 구간을 갖으며, 각 구간에서의 calibration curve를 Fig. 5(c)와 5(d)에 각각 나타내었다. 저농도 구간(0.09899~3.75423 mM)에서 $I[\mu\text{A}] = 33.28634 + 0.74386 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$ ($R^2 = 0.99491$)의 선형 관계를 보이며(Fig. 5(c)), 고농도 선형 구간(3.75423~50 mM)에서는 $I[\mu\text{A}] = 34.83978 + 0.33019 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$ ($R^2 = 0.99705$)의 관계를 갖는다(Fig. 5(d)). 이 전극의 포도당에 대한 센싱 성능을 비교를 위해 선행 연구에서의 탄소섬유 및 CNT 필라멘트사 전극의 결과들과 함께 Table 2에 정리하였다[21,22]. 전기화학적 활성화된 전극은 탄소섬유 필라멘트사 전극과 CNT 필라멘트사 전극에 비해 더 넓은 선형 구간에서 각각 약 117.7배와 2.4 배 정도의 높은 감도를 보였다. 이 결과들로부터 웨어러블 센서 적용을 위한 유연 전극 소재 물질로 탄소섬유 토우의 활용 가능성을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 탄소섬유 토우의 웨어러블 디바이스 전극 소재 활용을 위한 기초 연구로, 탄소섬유 토우의 전처리 여부 및 단계별 전기화학적 특성을 조사함으로써 전처리 효과를 확인하고 이를 적용한 비효소적 포도당 검출 센서의 센싱 성능을 평가하였다. 전처리를 통해 R_{et} 의 감소와 I_p 의 증가, ΔE_p 의 감소 등 탄소섬유 토우의 전기화학적 특성이 크게 개선되었으며, 활성화 방법에 따른 전기화학적 특성 차이는 크지 않았다. 전기화학적 활성화 전극을 기반으로 제작된 비효소적 포도당 검출 센서는 선행 연구에서의 센서들보다 높은 감도와 넓은 선형 범위 등 향상된 센싱 성능을 확인할 수 있었다. 따라서, 활성화된 탄소섬유 토우 전극 물질을 기반으로 다양한 방법을 이용한 modification을 통해 고성능 전극 소재들을 개발할 수 있을 것이라 기대된다.

감 사

본 연구는 2023년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

Reference

1. Sekar, M., Pandiaraj, M., Bhansali, S., Ponpandian, N. and Viswanathan, C., "Carbon Fiber Based Electrochemical Sensor for Sweat Cortisol Measurement," *Sci. Rep.*, **9**, 403(2019).
2. Schröder, P., Aguiló-Aguayo, N., Auer, A., Griebler, C., Kunze-Liebhäuser, J., Ma, Y., Hummel, M., Obendorf, D. and Bechtold, T., "Activation of Carbon Tow Electrodes for Use in Iron Aqueous Redox Systems for Electrochemical Applications," *J. Mater. Chem. C*, **8**, 7755-7764(2020).
3. Gao, L., Li, X., Li, X., Cheng, J., Wang, B., Wang, Z. and Li, C., "A Coaxial Yarn Electrode Based on Hierarchical MoS₂ Nanosheets/carbon Fiber Tows for Flexible Solid-state Supercapacitors," *RSC Adv.*, **6**, 57190-57198(2016).
4. Pezeshki, A. M., Clement, J. T., Veith, G. M., Zawodzinski, T. A. and Mench, M. M., "High Performance Electrodes in Vanadium Redox Flow Batteries Through Oxygen-enriched Thermal Activation," *J. Power Sources*, **294**, 333-338(2015).
5. Maruyama, J., Maruyama, S., Fukuhara, T. and Hanafusa, K., "Efficient Edge Plane Exposure on Graphitic Carbon Fiber for Enhanced Flow-battery Reactions," *J. Phys. Chem. C*, **121**, 24425-24433(2017).
6. Engstrom, R. C., "Electrochemical Pretreatment of Glassy Carbon Electrode," *Anal. Chem.*, **54**, 2310-2314(1982).
7. Dekanski, A., Stevanović, J., Stevanović, R., Nikolić, B. Ž. and Jovanović, V., "Glassy Carbon Electrodes: I. Characterization and Electrochemical Activation," *Carbon*, **39**, 1195-1205(2001).
8. Pumera, M., Sasaki, T. and Iwai, H., "Relationship Between Carbon Nanotube Structure and Electrochemical Behavior: Heterogeneous Electron Transfer at Electrochemically Activated Carbon Nanotubes," *Chem. - Asian J.*, **3**, 2046-2055(2008).
9. Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. and Xing, L., "Highly Hydroxylated Carbon Fibres as Electrode Materials of All-vanadium Redox Flow Battery," *Carbon*, **48**, 3079-3090(2010).
10. Sun, B. and Kazacos, M. S., "Chemical Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery Application-part II. Acid Treatments," *Electrochem. Acta*, **37**, 2459-2465(1992).
11. Peebles, L. H., "Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties," 1st ed., CRC Press, Boca Raton(1995).
12. Li, W., Liu, J. and Yan, C., "Multi-walled Carbon Nanotubes Used as An Electrode Reaction Catalyst for VO₂⁺/VO²⁺ for a Vanadium Redox Flow Battery," *Carbon*, **49**, 3463-3470(2011).
13. Friedl, J., Bauer, C. M., Rinaldi, A. and Stimming, U., "Electron Transfer Kinetics for the VO₂⁺/VO²⁺ Reaction on Multi-walled Carbon Nanotubes," *Carbon*, **63**, 228-239(2013).
14. Ruan, C., Li, P., Xu, J., Chen, Y. and Xie, Y., "Activation of Carbon Fiber for Enhancing Electrochemical Performance," *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 3583-3597(2019).
15. 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).
16. Torz-Piotrowska, R., Wrzyszczyński, A., Paprocki, K., Szeiber, M., Uniszkievicz, C. and Saryga, E., "The Application of CVD Diamond Films in Cyclic Voltammetry," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **37**, 486-491(2009).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," 2nd ed., John Wiley and Sons, New York(1980).
21. 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).
22. 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).

Authors

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