

CNT Fibers의 전기화학적 특성 및 비효소적 글루코스 검출 성능 고찰

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
2713 서울시 성북구 서경로 124
(2020년 8월 19일 접수, 2020년 9월 15일 수정본 접수, 2020년 9월 21일 채택)

Investigation on Electrochemical Property of CNT Fibers and its Non-enzymatic Sensing Performance for Glucose Detection

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124 Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 19 August 2020; Received in revised from 15 September 2020; Accepted 21 September 2020)

요 약

부착형(attachable) 타입의 웨어러블 디바이스 적용을 위한 패브릭(fabric)이나 텍스처(textiles) 타입의 고성능 전극 소재 개발에 대한 필요성이 부각되고 있다. 본 연구에서는 유연 전극 소재로 탄소나노튜브 섬유(CNT fibers)를 응용하고, CNT fibers의 전기화학적 특성과 이를 적용한 비효소적 글루코스 센싱 성능을 확인하였다. CNT fibers의 표면 구조는 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, 전기화학적 특성 및 센싱 성능 분석은 시간대전류법과 순환전압 전류법, 전기화학 임피던스 분석법을 이용하여 수행되었다. CNT fibers 전극은 낮은 capacitive current와 산화-환원 화학종과 전극 계면 간의 효율적인 direct electron transfer에 의한 우수한 electrochemical activity 등 향상된 전기화학적 특성으로 인해 높은 감도와 넓은 선형 농도 범위, 그리고 낮은 검출 한계 등 우수한 센싱 특성을 보였다. 따라서, 본 연구는 CNT fibers 기반의 고성능 유연 전극 소재 개발을 위한 기초 연구로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – As the attachable-type wearable devices have received considerable interests, the need for the development of high-performance electrode materials of fabric or textiles type is emerging. In this study, we demonstrated the electrochemical property of CNT fibers electrode as a flexible electrode material and its non-enzymatic glucose sensing performance. Surface morphology of CNT fibers was observed by SEM. And the electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. The CNT fibers based sensor exhibited improved sensing performances such as high sensitivity, a wide linear range, and low detection limit due to improved electrochemical properties such as low capacitive current, good electrochemical activity by efficient direct electron transfer between the redox species and the electrode interface. Therefore, this study is expected to be used as a basic research for the development of high performance flexible electrode materials based on CNT fibers.

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

1. 서 론

현대인들이 삶의 질 및 건강에 대한 관심이 높아지고, 질병 치료에서 예방 중심으로 의료 서비스의 패러다임이 변하면서 헬스케어 웨어러블 디바이스에 대한 수요가 급속도로 증가하는 추세이다. 개인 스스로 심박수, 체온, 혈압, 혈당 등 자신의 신체 정보를 모니터링하고 관리함으로써 개인 맞춤형 의료가 이루어질 수 있다. 특히,

당뇨 질환이 있는 환자의 경우에는 지속적으로 혈당을 관리하는 것이 무엇보다 중요하지만, 기존의 자가혈당 검사로는 환자의 24시간 변화하는 혈당 수치를 파악하기 어렵기 때문에 지속적으로 실시간 모니터링이 가능하고 휴대가 용이한 웨어러블 센서가 필요하다 [1,2]. 최근 일부의 연구팀에 의해 실시간 연속 모니터링이 가능하고 의류나 피부 등에 부착할 수 있는 형태(attachable-type)의 혈당 센서들이 개발되고 있다. H. Peng 교수의 연구팀에서는 건강 상태를 실시간 모니터링할 수 있는 웨어러블 플랫폼으로 적용할 수 있는 integrated electrochemical fabric를 개발하였으며[3], 또한 Q. Liu 교수 연구팀에 의해 battery-free, wireless, and epidermal electrochemical system 개발에 대한 연구 결과가 발표되었다[4]. 이렇게 개발된 대부분은 효소 기반의 센싱 시스템으로, 바이오 물질의 열적·화학적

[†]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.

불안정성과 변성 및 활성 문제에 따른 짧은 life time 등으로 인해 센서의 성능 저하를 야기시킨다. 이런 한계를 극복하기 위해 많은 연구팀에서는 부착형 타입의 비효소적 웨어러블 센싱 시스템 개발과 더불어 패브릭(fabric)이나 텍스처(textiles) 타입의 고성능 유연 전극 소재 개발을 위해 노력하고 있다[5-8].

1차원 구조의 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 defect이 없는 완벽한 결정구조를 가지며 넓은 specific area과 화학적 안정성, 뛰어난 biocompatibility, 높은 electron mobility와 electrical/thermal conductivity, tensile strength (> 150 GPa), modulus (1 TPa) 등 우수한 전기적, 화학적 및 기계적 특성에 기인하여 다양한 전기화학 센서 적용에서 우수한 electrochemical property 및 sensing performance를 보인다[9]. CNTs를 활용한 고성능 인텔리전트 패브릭(intelligent fabric)이나 스마트 텍스처(smart textiles) 타입의 전극 소재를 개발하기 위해서는 fiber나 yarn 형태의 섬유화가 필요지만, CNTs의 거시적 1차원 어셈블리인 탄소나노튜브 섬유(CNT fibers)는 individual CNTs보다 낮은 기계적 물성을 갖는다. CNT fibers의 강도(strength)는 CNT에 비해 몇 %에 불과하다. 이는 CNT fibers의 특성이 CNT 내 sp^2 C-C 결합의 성질에 의한 것이 아니라, 주로 CNT 간의 상호작용에 의해 결정되기 때문이다[8]. 기존 CNT fibers가 갖는 기계적 물성의 한계를 개선시킨 고성능 CNT fibers를 개발하기 위해 다양한 연구들이 진행되고 있다[10-14]. 더 나아가, 최근에는 대표적인 유연 전극 소재인 carbon fibers의 자리를 CNT fibers로 대체하려는 연구들이 시도되고 있다[12,15].

본 연구는 웨어러블 전기화학 센서에 활용하기 위한 기초 연구로, CNT fibers의 전기화학적 특성을 확인하고 이를 비효소적 전기화학 글루코스 센서에 적용하였다. CNT fibers의 전기화학적 특성 및 센싱 성능을 확인하기 위해 선행 연구의 탄소 섬유(carbon fibers)를 대조군으로 사용하여 비교 분석하였다[16].

2. 실험

본 연구에서 사용한 carbon nanotube 섬유(CNT fibers)는 아텍 시스템(A-Tech System Co., Ltd., Incheon, Korea)으로부터 공급받았으며, D-글루코스는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였으며, sodium hydroxide (NaOH)와 sulfuric acid (H_2SO_4), potassium ferricyanide ($K_3Fe(CN)_6$), potassium hexacyanoferrate (III) ($K_4Fe(CN)_6$)은 삼전순약(Samchun Chemical, Gyeonggi-do, Korea)으

로부터 공급받았다. CNT fibers는 sulfuric acid와 nitric acid 혼합 용액(3:1 v/v)에서 35분 동안 acid treatment를 통해 표면을 친수성으로 개질하여 사용되었다[17].

CNT fibers의 표면 분석을 위해 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하였으며, 전기화학적 특성 분석은 Fig. 1과 같이 CompactStat instrument (Ivium technologies, Eindhoven, Netherlands)와 전기화학적 3전극 셀 시스템(백금 와이어 상대전극; Ag/AgCl 기준전극; CNT fibers 작업전극)을 사용해서 시간대전류법(chronoamperometry, CA)과 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행되었다. 그리고, 선행 연구에서의 탄소 섬유(carbon fibers; Asbury Graphite Mills, Inc., New Jersey, USA)는 지름이 대략 $200\ \mu m$ 이고, fiber의 한 가닥 두께는 약 $5\ \mu m$ 정도인 샘플을 사용하였다[16].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 CNT fibers에 대한 SEM 이미지들이다. Fig. 1에서 CNT fibers의 지름은 대략 $250\ \mu m$ 정도이며, Fig. 1에 삽입된 이미지에서 보듯이 수십 만개의 CNT fibers로 이루어진 aligned structure임을 확인할 수 있다.

CNT fibers 전극에 대한 전기화학적 특성을 알아보기 위해, 0.1 M NaOH 수용액과 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 를 포함한 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 50 mV/s scan rate 하에서 각각 CV 측정을 수행하였다. Fig. 2에서는 앞에서 언급한 선행 연구의 carbon fibers 전극에 대한 결과[16]와 함께 비교 분석했다. Fig. 3(a)는 0.1 M NaOH 수용액에서 측정된 carbon fibers 전극과 CNT fibers 전극에 대한 CV diagrams이다. CNT fibers 전극은 carbon fibers 전극보다 조금 좁은 potential window를 보이지만, 상대적으로 낮은 capacitive current를 갖는다. 낮은 capacitive current는 signal-to-noise ratio (S/N)를 증가시켜 높은 감도(sensitivity) 및 낮은 검출한계(detection limit) 등의 센싱 특성을 향상시킨다[18]. Fig. 3(b)는 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 를 포함한 0.1 M KCl 수용액에서의 carbon fibers 전극과 CNT fibers 전극에 대한 CV diagrams를 나타낸다. 선행 결과에 따르면, carbon fibers 전극은 anodic peak potential (E_{pa}) = +0.617 V (anodic peak current i_{pa} = 0.0757 mA)와 cathodic peak potential (E_{pc}) = -0.18 V (cathodic peak current i_{pc} = -0.0592 mA)에서 산화-환원 피크(redox

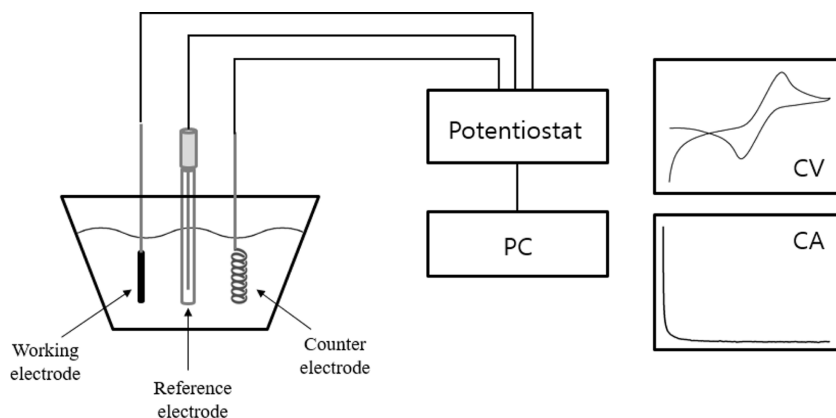


Fig. 1. Schematic of the three-electrode system.

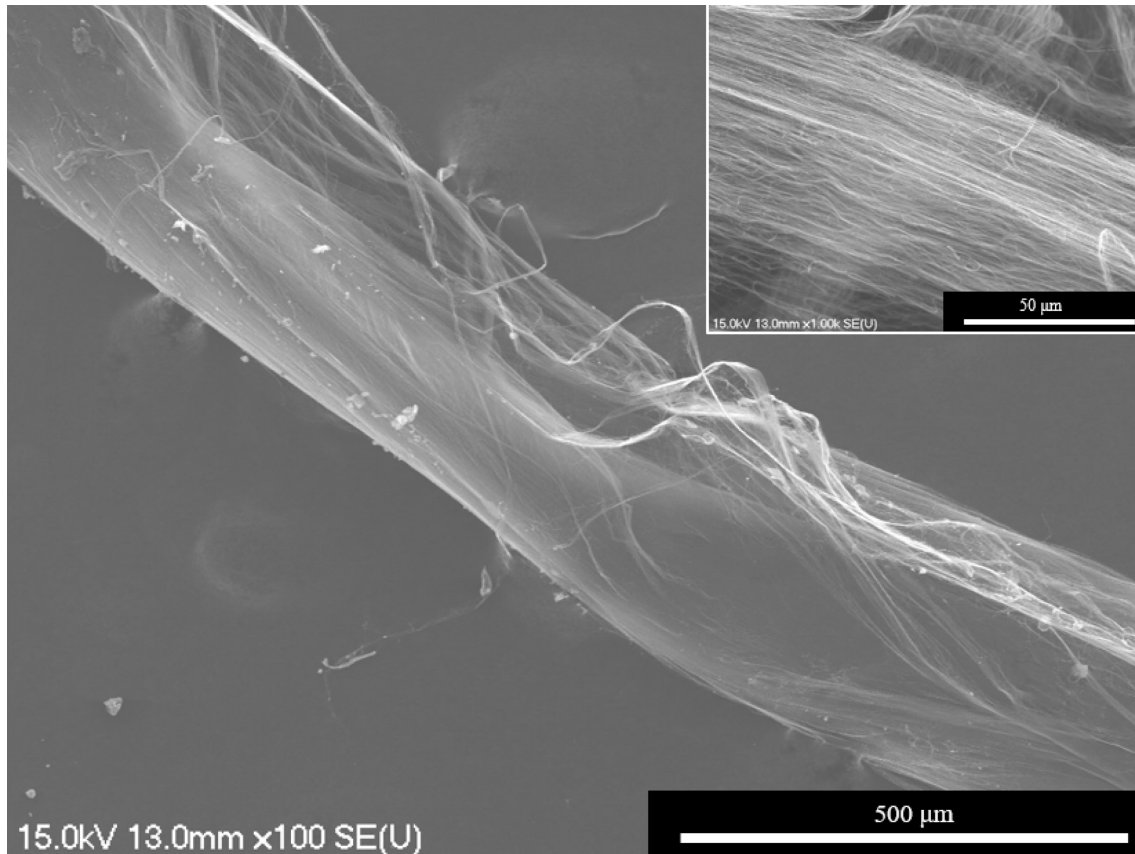


Fig. 2. SEM images of CNT fibers. Inset: high-resolution SEM image.

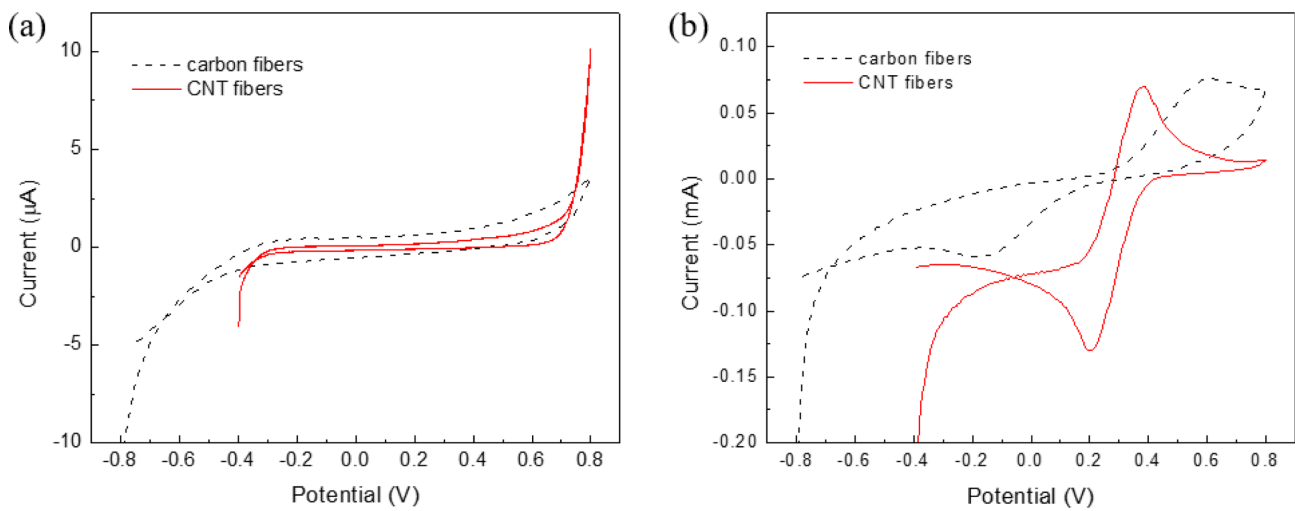


Fig. 3. Cyclic voltammograms of carbon fibers and CNT fibers electrodes in (a) a 0.1 M NaOH solution and (b) a 3 M KCl solution containing 5 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ at a scan rate of 50 mV/s. Data for the carbon fibers electrode were reproduced with permission from ref. [16]. Copyright © 2019 The Korean Institute of Chemical Engineers.

peaks)가 확인되었다[16]. 이 결과로부터 carbon fibers 전극의 peak potential separation (ΔE_p)는 0.797 V이고, anodic peak current와 cathodic peak current 간의 비(I_{pa}/I_{pc})는 약 2.6이라는 것을 알 수 있다. 반면에, CNT fibers 전극에서는 한 쌍의 준가역 산화-환원 피크(quasi-reversible redox peaks)이 뚜렷하게 관찰되며, 여기서 E_{pa} 와 E_{pc} 은 각각 +0.384 V (i_{pa} =+0.0703 mA)와 +0.21 V (i_{pc} =−0.1308 mA)

이다. 이 전극의 경우, ΔE_p 는 0.174 V이며, I_{pa}/I_{pc} 는 대략 0.98 정도로 1.0에 가까운 값을 얻었다. 일반적으로 ΔE_p 값이 작을수록 전극과 산화-환원 화학종 간의 효율적인 direct electron transfer가 이루어지는 것을 의미하고, I_{pa}/I_{pc} 값이 1에 근접하다는 것은 전극에서의 산화-환원 반응이 다른 부반응이 없는 quasi-reversible reaction(준가역 반응)이라는 것을 나타낸다[19]. 이렇듯, CNT fibers 전극은

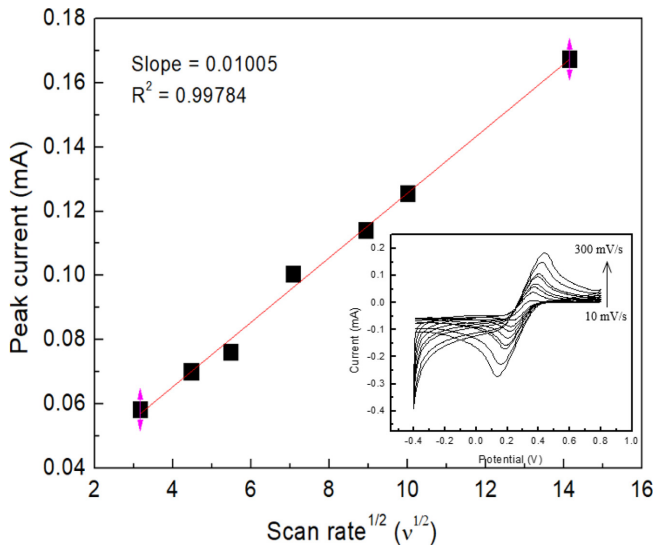


Fig. 4. I_p vs. $v^{1/2}$ plot for the CNT fibers electrodes. Inset: its CV diagram in a 3 M KCl solution containing 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ at various scan rates.

carbon fibers 전극에 비해 우수한 electrochemical activity를 가지므로 전자 전달 속도가 향상되어 빠른 response time을 보인다[20].

Fig. 4은 다양한 scan rate에서의 CNT fibers 전극에 대한 CV diagrams (삽입 그래프)과 그에 따른 scan rate (v)와 anodic peak current (I_{pa}) 간의 관계를 plot한 결과이다. 이 실험은 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ 를 함유한 3 M KCl 수용액에서 scan rate를 변화시키면서 CV를 측정했다. CNT fibers 전극의 경우, scan rate이 증가함에 따라 산화 피크는 양의 방향으로, 환원 피크는 음의 방향으로 점점 shift 되면서 ΔE_p 값이 커지는 것을 알 수 있다. ΔE_p 값이 높아질수록 점점 irreversible 반응이 되면서, CNT fibers 전극에서 quasi-reversible 반응이 나타난다[17]. Fig. 4에서 보는 것처럼, CNT fibers 전극에서의 anodic peak current (I_{pa})는 scan rate의 제곱근($v^{1/2}$)에 선형적으로 비례 관계에 있다. 이 결과는 CNT fibers 전극에서 전기 이중층에서의 물질 전달이 주로 표면 확산에 의해 이루어진다는 것을 내포한다[21]. 뿐만 아니라, 이 실험 결과로부터 전기화학 센서의 sensitivity에 영향을 미치는 중요한 인자인 전극의 effective surface area를 Randles-Sevcik equation을 이용하여 계산할 수 있다[22]. 전극의 effective surface area는 실제 전기화학 반응이 일어날 수 있는 면적으로, 이 값이 클수록 전기화학 센서에서의 향상된 sensitivity를 이룰 수 있다. Randles-Sevcik equation에서 effective surface area (A)는 $I_p/v^{1/2}$ 의 값에 비례하고, 이 값은 Fig. 3 그래프에서의 직선의 기울기(slope)에 해당된다. 결과적으로 Randles-Sevcik equation으로부터 계산된 CNT fibers 전극의 effective surface area는 약 0.0893 cm^2 이다.

전극에 대한 계면에서의 전기화학적 특성은 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석에 의해 수행되었다. Impedance spectra의 전형적인 Nyquist plot에서 x축은 cell impedance의 실수부(real impedance; Z_R)를, y축은 허수부(imaginary impedance; Z_i)를 나타낸다. 그리고, 높은 주파수 영역에서의 반원(semi-circle)과 낮은 주파수 영역에서의 선형(straight line)의 두 부분으로 구성된다. 반원 구역은 전극 계면에서 redox probe의 electron-transfer kinetics 제어 즉, ferri/ferrocyanide 화학종의 산화-환원 반응에 의한 전극에

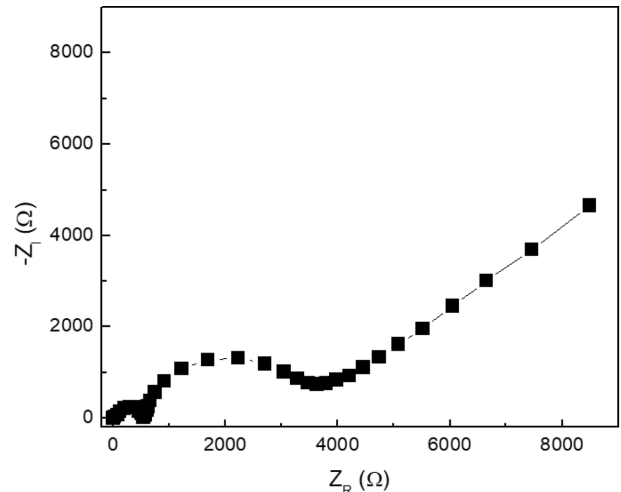


Fig. 5. Nyquist plot of the EIS for CNT fibers electrode in a 0.1 M KCl solution including 5 mM $Fe(CN)_6^{3/4-}$ at a formal potential of 0.23 V.

서 발생하는 electron transfer process에 관여한다. Electron transfer resistance (R_{et})는 전극의 electrochemical activity에 반비례하며, 이 값은 반원의 diameter로부터 구해진다. 반면, 선형 구역은 Warburg diffusion 구간으로, diffusion limited process 즉, 전극 내부로의 전해질 이온의 diffusive resistance와 연관된다[23]. Fig. 5는 CNT fibers 전극에 대한 EIS diagram을 나타낸다. 이 실험은 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 을 포함하는 0.1 M KCl 수용액을 이용하여 10^{-1} ~ 10^5 Hz의 주파수 범위 내에서 0.23 V의 formal potential과 5 mV의 applied amplitude 조건 하에 진행되었다. Fig. 5에서 CNT fibers 전극은 두 개의 semi-circles이 관찰되는데, 여기서 앞의 작은 semi-circle은 CNT fiber 간의 void에 의한 것이며, CNT fibers 전극의 R_{et} 는 두 번째 semi-circle로부터 약 $3.5 \text{ k}\Omega$ 이내인 것을 알 수 있다. 선행 연구에서의 carbon fibers 전극(R_{et} = 대략 $45 \text{ k}\Omega$ 정도[16])와 비교해서 CNT fibers 전극이 훨씬 작은 R_{et} 값을 갖으며, 보통 R_{et} 값이 작을수록 효율적인 electron transfer가 이루어지는 것을 의미한다. 이렇듯, CNT fibers의 우수한 electrical conductivity 덕분에 CNT fibers

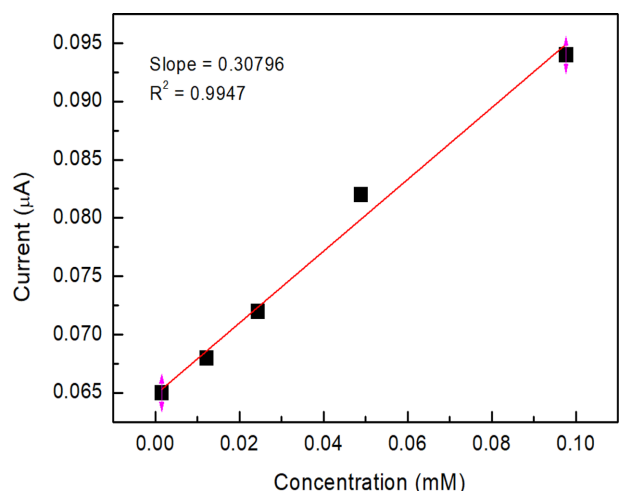


Fig. 6. Calibration curve of CNT fibers sensor for glucose concentrations.

Table 1. Sensing performances of non-enzymatic glucose sensors based on CNTs

Electrode	Linear range	Sensitivity	Detection limit	Ref.
CuO/SWCNTs/ITO	0.05 ~ 1800 μ M	1610 μ A/mM \cdot cm ²	0.05 μ M	[24]
CuO nanoparticles/CNTs on Ta foil	Up to 1.2 mM	2596 μ A/mM \cdot cm ²	0.2 μ M	[25]
Au Cu alloy nanoparticles/CNTs on graphite substrate	0.08 ~ 9.26 mM	22 μ A/mM	4 μ M	[26]
SPES-SWCNTs/GCE	0.001 ~ 0.5 mM	855.4 μ A/mM \cdot cm ²	0.3 μ M	[27]
	1.0 ~ 7.0 mM	237.0 μ A/mM \cdot cm ²		
CNT fibers	0.0015 ~ 0.098 mM	0.308 μ A/mM	0.38 μ M	This work

가 carbon fiber에 비해 더 향상된 electron transport property를 보인다.

글루코스 농도에 대한 CNT fibers 전극에서의 sensing performance를 알아보기 위해, 0.1 M NaOH 용액 내에서 글루코스 농도를 변화시키면서 +0.6 V의 일정 전압을 100 s 동안 가하여 chronoamperometry (CA) 측정법을 이용하여 response 관찰하였다. Fig. 6는 CNT fibers 센서의 다양한 글루코스 농도에 대한 calibration curve를 나타낸다. CNT fibers 센서는 0.0015 ~ 0.098 mM의 선형 구간 내에서 $I[\mu\text{A}] = 0.06483 + 0.30796 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$ ($R^2 = 0.9947$)의 관계를 나타낸다. Table 1은 문헌에서 보고된 CNTs 기반의 비효소적 글루코스 센서들에 대한 센싱 성능을 비교한 것이다. 기존의 보고된 센서들은 우수한 sensing performance를 보이지만, 이들 대부분은 noble metal (Pt, Au)이나 transition metals (Cu, Ni), metal oxides (CuO, ZnO), metal alloys 등의 metal nanoparticles를 사용해서 개발되었다. 이런 metal nanoparticle 기반의 비효소적 센서에는 염화 이온 중독 및 반응 중간체의 흡착과 같은 몇 가지 잘 알려진 한계들로 인해 poor stability나 low reproducibility, slow turnaround times와 같은 특성들이 나타난다[27]. 또한, 이 센서들에서 사용된 전극들은 박막 형태로 유연 전극을 기반으로 하는 웨어러블 시스템에 적용이 어렵다. 한편, 유연 전극 소재로 잘 알려진 carbon fibers와의 글루코스에 대한 sensing performance를 비교한 결과, 선행 연구에서의 carbon fibers 센서는 21 ~ 50 mM의 선형 구간 내에서 대략 0.00625 μ A/mM ($R^2 = 0.9974$)의 감도를 보였다[16]. 결과에서 보는 것처럼, CNT fibers 센서는 carbon fibers 센서보다 높은 감도와 넓은 선형 구간, 그리고 낮은 검출 한계 등 우수한 센싱 특성을 보인다. 이러한 성능 향상은 CNT fibers가 갖는 우수한 electrical conductivity와 효율적인 direct electron transfer 등의 향상된 analytical property에 기인한 것이라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 CNT fibers를 유연 전극 소재로 활용하기 위해 소재에 대한 전기화학적 특성을 조사하고, 이를 적용한 비효소적 글루코스 센서를 개발하였다. CNT fibers 전극 물질은 선행 연구의 carbon fibers 전극 물질 비해 낮은 capacity current, 향상된 electrochemical activity, 효율적인 direct electron transport property 등 우수한 전기화학적 특성을 보였으며, 비효소적 글루코스 센서에서도 높은 감도와 넓은 선형 범위, 낮은 검출 한계 등 향상된 센싱 성능을 확인할 수 있었다. 따라서, CNT fibers 전극 물질은 다양한 방법을 이용한 modification을 통해 고성능 웨어러블 전기화학 센서 소재로 적용 가능하며, 이를 활용한 응용 범위는 크게 확대될 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2020년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

References

- Lu, F., Bo, L., Guang, Y., Yi, C. H., Qin, Z. and Xue, S. Y., "A Needle-type Glucose Biosensor Based on PANI Nanofibers and PU/E-PU Membrane for Long-term Invasive Continuous Monitoring," *Biosens. Bioelectron.*, **97**, 196-202(2017).
- Lee, S. J., Yoon, H. S., Xuan, X. and Park, J. Y., "A Patch Type Non-enzymatic Biosensor Based on 3D SUS Micro-needle Electrode Array for Minimally Invasive Continuous Glucose Monitoring," *Sens. Actuators B*, **222**, 1144-1151(2016).
- Wang, L., Wang, L., Zhang, Ye, Pan, J., Li, S., Sun, X., Zhang, B. and Peng, H., "Weaving Sensing Fibers into Electrochemical Fabric for Real-time Health Monitoring," *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1804456(2018).
- Xu, G., Cheng, .C., Liu, Z., Yuan, W., Wu, X., Lu, Y., Low, S. S., Liu, J., Zhu, L., Ji, D., Li, S., Chen, Z., Wang, L., Yang, Q., Cui, Z. and Liu, Q., "Battery-free and Wireless Epidermal Electrochemical System with All-printed Stretchable Electrode Array for Multiplexed in situ Sweat Analysis," *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1800658(2019).
- 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).
- Singha, K., Kumar, J. and Pandit, P., "Recent Advancements in Wearable & Smart Textiles: An Overview," *Mater. Today Proc.*, **16**, 1518-1523(2019).
- 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).
- 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).
- Hu, C. and Hu, S., "Carbon Nanotubes-based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems," *J. Sens.*, **2009**, 187615(2009).
- Lee, J., Lee, D. M., Jung, Y., Park, J., Lee, H. S., Kim, Y. K., Park, C. R., Jeong, H. S. and Kim, S. M., "Direct Spinning and Densification Method for High-performance Carbon Nanotube Fibers,"

- Nat. Commun.*, **10**, 2962(2019).
11. Koziol, K., Vilatela, J., Moisala, A., Motta, M., Cuniff, P., Senne, M. and Windle, A., "High-performance Carbon Nanotube Fiber," *Science*, **318**, 1892-1895(2007).
 12. Bai, Y., Zhang, R., Ye, X., Zhu, Z., Xie, H., Shen, B., Cai, D., Liu, B., Zhang, C., Jia, Z., Zhang, S., Li, X. and Wei, F., "Carbon Nanotube Bundles with Tensile Strength over 80 GPa," *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 589-595(2018).
 13. Wu, A. S. and Chou, T. W., "Carbon Nanotube Fibers for Advanced Composites," *Mater. Today*, **15**, 302-310(2012).
 14. Behabtu, N., Young, C. C., Tsentlovich, D. E., Kleinerman, O., Wang, X., Ma, A. W. K., Bengio, E. A., Waarbeek, R. F., Jong, J. J., Hoogerwerf, R. E., Fairchild, S. B., Ferguson, J. B., Marutama, B., Kono, J., Talmon, Y., Cohen, Y., Otto, M. J. and Pasquali, M., "Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity," *Science*, **339**, 182-186(2013).
 15. Hiremath, N., Mays, J. and Bhat, G., "Recent Developments in Carbon Fibers and Carbon Nanotube-based Fibers: A Review," *Polym. Rev.*, **57**, 339-368(2017).
 16. 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).
 17. 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).
 18. Song, M. J., Kim, J. H., Lee, S. K., Lee, J. H., Lim, D. S., Hwang, S. W. and Whang, D., "Pt-polyaniline Nanocomposite on Boron-doped Diamond Electrode for Amperometric Biosensor with Low Detection Limit," *Microchim. Acta*, **171**, 249-255(2010).
 19. 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).
 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. Dung, N. Q., Patil, D., Jung, H. and Kim, D., "A High-performance Nonenzymatic Glucose Sensor Made of CuO-SWCNT Nanocomposites," *Biosens. Bioelectron.*, **42**, 280-286(2013).
 25. Jiang, L. C. and Zhang, W. D., "A High Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor Based on CuO Nanoparticles-modified Carbon Nanotube Electrode," *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 1402-1407(2010).
 26. Chen, J., Zhang, W. D. and Ye, J. S., "Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on MnO₂/MWNTs Nanocomposite," *Electrochem. Commun.*, **10**, 1268-1271(2008).
 27. 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).