

젖산 연료전지용 효소전극 제작 및 특성 분석

장연청* · 김창준*,**,*†

*경상국립대학교 화학공학과 및 그린에너지 연구소

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

**경상국립대학교 나노신소재융합공학과

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2021년 4월 6일 접수, 2021년 4월 24일 수정본 접수, 2021년 5월 5일 채택)

Fabrication and Characterization of Enzyme Electrode for Lactate Fuel Cell

YanQing Zhang* and Chang-Joon Kim**,*†

*Department of Chemical Engineering and RIGET, Gyeongsang National University,

501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam, 52828, Korea

**Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University,

501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam, 52828, Korea

(Received 6 April 2021; Received in revised 24 April 2021; Accepted 5 May 2021)

요 약

본 연구는 땀에 존재하는 젖산을 연료로 사용하여 전기를 생산하는 웨어러블 연료전지용 고전력 젖산 산화효소 전극을 개발하는 데 그 목적이 있다. 유연성 있는 탄소종이 기반의 고정화효소 전극을 제작하고 평가하였다. 전해질 내 젖산농도 증가에 따라 젖산 산화효소(lactate oxidase, LOx)의 촉매작용으로 전류생성량이 증가하였다. 금 나노입자가 부착된 탄소종이에 고정화된 LOx가 탄소종이에 부착된 LOx보다 1.5배 많은 전류를 생성하였다. 빌리루빈 산화효소(bilirubin oxidase, BOD)가 고정화된 cathode는 질소로 퍼지(purge)된 전해질보다 산소로 포화된 전해질에서 높은 환원전류를 발생시켰다. 두 전극으로 구성된 연료전지를 제작하여 방전전류 변화에 따른 셀전압을 측정하였다. 방전 전류밀도 값이 $66.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 셀 전압은 $0.5 \pm 0.0 \text{ V}$ 였고, 셀 전력량은 최대치인 $33.8 \pm 2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

Abstract – The study aimed to develop a high-power enzymatic electrode for a wearable fuel cell that generates electricity utilizing lactate present in a sweat as fuel. Anode was fabricated by immobilizing lactate oxidase (LOx) on flexible carbon paper. As the lactate concentration in the electrolyte solution increased, the amount of current generated by catalysis of lactate oxidase increased. The immobilized LOx generated 1.5-times greater oxidation current density in the presence of gold nanoparticles than carbon paper only. Bilirubin oxidase (BOD)-immobilized cathode generated a larger amount of reduction current in the electrolyte saturated with oxygen than purged with nitrogen. A fuel cell composed of two electrodes was fabricated and cell voltage was measured under different discharge current. At the discharge current density of $66.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the cell voltage was $0.5 \pm 0.0 \text{ V}$ leading to maximum cell power density of $33.8 \pm 2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Key words: Lactate fuel cell, Carbon paper, Gold nanoparticles, Lactate oxidase, Bilirubin oxidase

1. 서 론

효소 연료전지는 당, 알코올, 유기산, 아미노산 등과 같은 다양한 생체물질들을 산화시켜 에너지를 생산한다[1]. 포도당을 연료로 사용하여 전기를 생산하는 포도당 연료전지 개발에 대한 연구가 가장

많이 이루어졌다[2]. 최근에는 스트레스 혹은 개인의 신체 건강상태를 나타내는 중요한 생체지표 물질인 젖산에 대한 관심이 증가하고 있다. 스트레스 상태에서 해당작용(glycolysis) 대사속도가 미토콘드리아 대사속도보다 빨라 인체 내 피루브산이 축적하게 되고 이는 젖산으로 전환되어 혈액으로 전달된다[3]. 혈액 내 젖산농도 증가는 체외로 분비되는 땀속의 젖산농도를 증가시킨다[3, 4]. 운동선수나 과도하게 운동하는 경우 혈중 젖산농도가 급격하게 증가하고 피로나 근육경직을 경험하게 된다[5]. 이러한 점에 착안하여 실시간으로 신체 내 젖산을 검출하여 스트레스 상태 또는 운동 중인 선수의 피로도를 알려주는 웨어러블(wearable) 젖산센서 개발에 대한

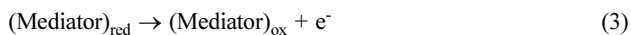
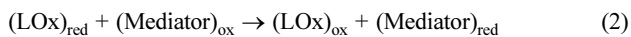
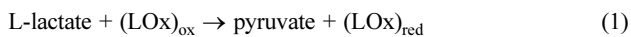
†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cj_kim@gnu.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.

연구가 활발히 진행되고 있다[6-8].

땀에는 나트륨 이온(~60 mM), 칼륨 이온(~7 mM), 염소이온(~50 mM), 및 젖산(~13 mM)이 주로 존재한다[9]. 땀속의 젖산을 연료로 사용하여 전기를 생산하는 연료전지를 개발하여 웨어러블 디바이스(센서, 전자소자, 소형 디스플레이 등)의 전원으로 사용할 수 있으면 그 활용도는 매우 높을 것이다. 일례로, 미래의 군복에는 다양한 전자장비가 부착될 것으로 예상된다[10]. 젖산 연료전지는 전투 중인 군인이 배출하는 땀으로 전기를 만들고, 생성된 전기는 군복에 부착된 전자장비에 전원으로 사용될 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 상가에서 언급한 운동선수의 피로도 모니터링 센서의 전원으로 사용이 가능할 것이다. 이러한 필요성을 인식한 선도적 연구자들이 젖산으로 전기를 생산하는 효소 연료전지 개발에 대한 연구를 꾸준히 수행하여 오고 있다. 이들은 금/탄소 기반의 유연성 있는 섬유, 탄소나노튜브 또는 Fe-N-C로 개질된 전극표면에 젖산 산화 효소(LOx)를 고정화한 anode를 개발함으로써 연료전지의 성능을 향상시켰다[11-13]. 고정화 젖산 산화효소는 전자전달체(electron transfer mediator) 존재하에 L-형 젖산(L-lactate)를 피루브산(pyruvate)으로 산화시킨다. 효소반응에서 생성된 전자를 받아 환원된 전자전달체는 전자를 전극으로 전달하며 산화된다. 재생된 전자전달체는 다시 효소반응에 전자수용체로 참여한다[14]. 젖산과 LOx를 이용한 전기화학적 산화-환원 반응 원리는 다음과 같다.



본 연구는 땀속에 존재하는 젖산을 연료로 사용하여 전기를 생산하는 웨어러블 연료전지용 고성능 효소전극을 개발하는 데 목적이 있다. 이를 위하여 유연성 있는 탄소종이를 기본전극으로 선정하였고 전극의 전자전달 성능을 높이기 위하여 전극표면에 금 나노입자를 부착하였다. 전극표면에 LOx를 고정화한 anode와 빌리루빈 산화효소(bilirubin oxidase, BOD)를 고정화한 cathode를 제작하고 순환전류법(cyclic voltammetry, CV)과 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)로 전극성능을 평

가하였다. 두 전극으로 구성된 연료전지를 제작하여 성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

Aerococcus viridans 유래 LOx, *Myrothecium verrucaria* 유래 BOD, 5 nm 금 나노입자 용액(제품번호 741949), phenazine methosulfate (PMS), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS), sodium-L-lactate 및 기타 염류들을 Sigma-Aldrich 사 (St. Louis, USA)에서 구입하였다. 탄소종이(HCP-020N)는 (주)위즈맥(Seoul, Korea)에서, PVC 필름(두께, 200 μm)을 오피스디포(Seoul, Korea)에서 구입하였다. Nafion™ 117(두께, 183 μm)을 Chemours 사(Wilmington, USA)에서 구입하였다. 양면테이프를 3M 사(St. Paul, USA)에서 구입하였다.

2-2. 전극 제작 및 특성 분석

양면테이프의 한쪽 면에 PVC 필름을 부착하고 다른 면에는 적당한 크기로 자른 탄소종이(carbon paper, CP)를 부착하였다. 이렇게 제작된 전극은 탄소종이가 쉽게 부러지지 않고 유연성 있는 장점이 있다. 전극은 세 부분으로 구분되는데, 아랫부분(I, 0.5 cm \times 0.3 cm)은 효소고정화를 위해 탄소종이가 노출되었고, 중간 부분(II, 3 cm \times 0.3 cm)을 PVC 필름으로 감싸서 탄소종이가 용액과 접촉하는 것을 방지하였다. 윗부분(III)은 전위차계(potentiostat)의 연결부위로 사용되었다. 제작된 탄소종이 전극 사진을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 탄소종이 아랫부분(I) 표면에 10 μL 의 금 나노입자용액을 도포한 후 상온에서 건조시켜서 금 나노입자(AuNPs)가 부착된 탄소종이전극(CP-AuNPs)을 제작하였다. 이를 이용한 효소전극 제조방법은 다음과 같다. LOx를 10 mM phosphate buffer saline (PBS, pH 7.0) 용액에 잘 용해시켜 50 U/mL 효소용액을 제조하였다. 20 μL 의 효소용액을 CP 또는 CP-AuNPs 표면에 도포한 후 상온에서 건조시켜 anode를 제작하였다. Cathode 제작을 위하여 10 mM PBS (pH 7.0)에 잘 용해된 125 U/mL BOD 용액을 CP-AuNPs 표

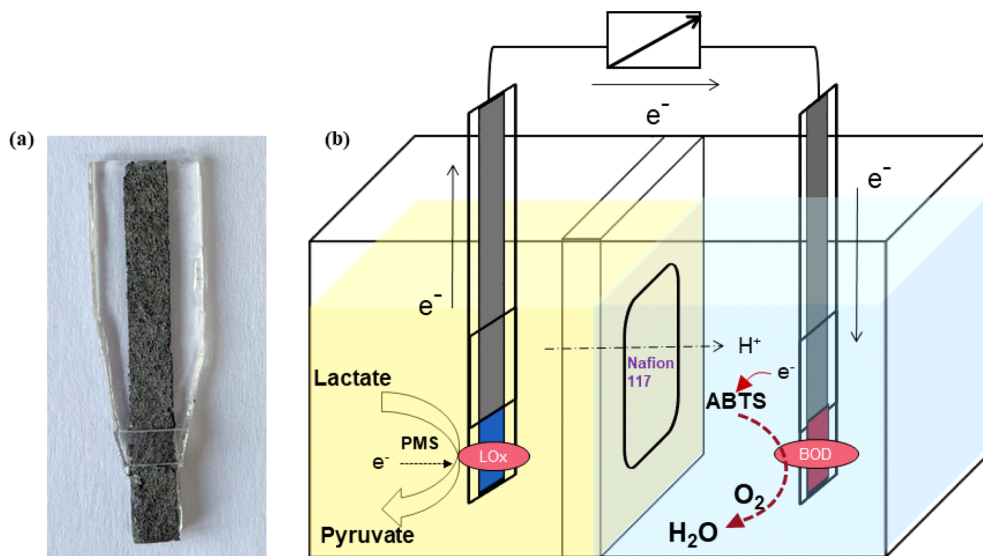


Fig. 1. (a) Fabricated carbon paper electrode and (b) schematic diagram of enzymatic fuel cell.

면에 도포한 후 상온에서 건조시켰다.

2-3. 연료전지 제작 및 특성 분석

연료전지는 LOx가 부착된 anode (CP-AuNPs-LOx)와 BOD가 부착된 cathode (CP-AuNPs-BOD), 각각 두 개의 전극이 담기는 anode 반응조와 cathode 반응조, 그리고 이들을 공간적으로 분리하여 구분시키는 분리막(Nafion™ 117)으로 구성되었다(Fig. 1(b)). Anode 반응조에는 PMS (1 mM)와 sodium-L-lactate (50 mM)가 첨가된 10 mM PBS (pH 7.0) 용액 8 mL를 채우고, cathode 반응조에는 ABTS (1 mM)가 첨가되고 산소로 포화된 100 mM citrate buffer (pH 5.0) 8 mL를 채웠다. 연료전지로부터 일정량의 전류를 방전시키며 셀 전압을 측정하여 I-V 곡선을 작성하였다.

2-4. 전극 특성 분석

전극 셀은 작업전극, 대전극, 기준전극으로 구성되었다. 작업전극은 효소전극, 대전극은 Pt wire, 기준전극은 Ag/AgCl (saturated KCl)이 사용되었다. 8 mL 전해질 용액에서 20 mV/s의 주사속도(scan rate)로 CV 분석을 실시하였다. Anode 분석을 위하여 전해질로 1 mM PMS와 sodium-L-lactate가 농도별로 첨가된 10 mM PBS (pH 7.0)를 사용한 반면, cathode 분석을 위해서는 1 mM ABTS가 첨가된 100 mM citrate buffer를 사용하였다. 전기화학적 저항을 분석하기 위하여 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 를 포함한 PBS (10 mM, pH 7.0)에서 EIS 측정을 수행하였다. EIS 측정의 주파수 범위는 0.1 Hz에서 100 kHz이고, 5 mV의 교류신호로 제어하였다. 그래프 피팅은 ZVIEW (Scribner Associates Inc., Southern Pines, USA) 프로그램을 사용하였다. 모든 전기화학 실험은 상온에서 전위차계(potentiostat, CH Instruments, model 660D, Houston, USA)를 사용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 자유-고정화된 LOx 전극의 전기화학적 특성

Fig. 2는 자유(free) LOx의 촉매작용으로 생성되는 전류 발생량을

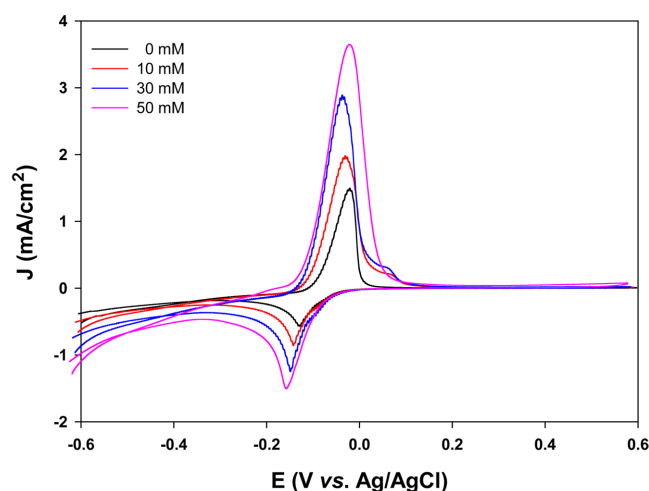


Fig. 2. Cyclic voltammogram for carbon paper electrodes in 10 mM PBS (pH 7.0) supplemented with LOx, 1 mM PMS and sodium-L-lactate with different concentration. The scan rate was 20 mV/s.

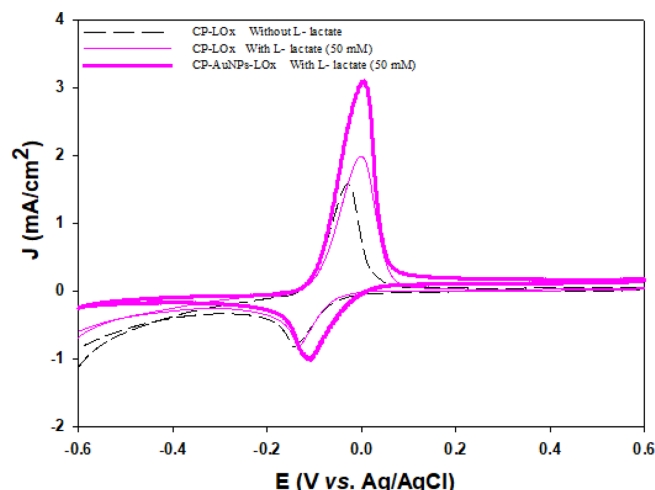


Fig. 3. Cyclic voltammogram for LOx electrodes in PMS (1 mM)-containing PBS (10 mM, pH 7.0) with or without sodium-L-lactate (50 mM). The LOx was immobilized on carbon paper (CP) or carbon paper modified with gold nanoparticles (CP-AuNPs) and the scan rate was 20 mV/s.

나타낸 CV 그래프이다. PMS만 첨가된 전해질의 경우 -0.04 V (vs. Ag/AgCl) 근처에서 피크가 관찰되었는데 이는 PMS의 산화피크를 나타낸다[15,16]. PMS와 1 mM의 기질(sodium-L-lactate)을 함께 첨가 시, 더 높은 산화피크가 관찰되었다. 또한 기질의 농도를 증가 시킴에 따라 산화피크의 높이도 증가하였다. 이는 LOx가 젯산을 산화시켜 전자를 발생시키고 있음을 보여준다. Fig. 3은 LOx가 고정화된 탄소종이 전극의 거동을 보여준다. PMS만 있는 전해질에서 자유효소 실험에서와 같이 동일한 전위에서 비슷한 크기의 전류밀도가 관찰되었다. PMS만 포함한 전해질보다 50 mM의 젯산을 함께 첨가한 전해질에서 더 높은 전류 밀도가 관찰되었다. 그러나 생성된 전류밀도는 동일한 기질 농도 조건에서 자유효소에 의한 전류 생성량보다 1.6배 낮았다. 탄소종이 또는 금 나노입자가 부착된 탄소종이에 LOx가 고정화된 전극의 CV 테스트를 수행하였다. 금 나노입자가 부착된 탄소종이에 고정화된 LOx (CP-AuNPs-LOx)가 탄소종이에 부착된 LOx (CP-LOx)보다 1.5배 높은 전류밀도를 생성하였다(Fig. 3). 이로부터 금 나노입자가 LOx 전극의 성능을 향상시키는 데 기여함을 알 수 있다.

본 결과는 전자전달체인 PMS가 자유 또는 고정화 젯산 산화효소 전극에서 생성된 전자를 전극으로 잘 전달하고 있음을 시사한다. 기질 농도에 따라 전류밀도가 증가하는 것은 효소 반응속도가 기질 농도에 따라 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이는 많은 효소반응에서 나타나는 전형적인 효소-기질 반응특성이다[17]. 고정화된 젯산 산화효소가 자유효소보다 적은 양의 전류를 생성하였는데, 이는 두 가지 관점에서 해석될 수 있다. 첫째, 고정화효소는 자유효소와 다르게 물질전달 저해를 받아 효소 표면으로부터 내부의 활성점 사이에 기질의 농도 차이가 발생한다. 이러한 기질의 물질전달 저해로 인하여 고정화효소는 자유효소보다 낮은 활성을 나타낸다[18]. 둘째, 유기물인 효소가 부도체이므로 고정화효소의 작용으로 발생된 전자가 전극으로의 이동이 효소에 의해 방해를 받는다[19]. 물질전달 제한은 고정화효소의 고유한 특성이므로 이를 해결하는 데 한계가 있다. 본 연구에서는 전도성이 높은 금 나노입자로 전극표면을 개질시켜 전극표면에서의 전자전달 속도를 높임으로써 전극의

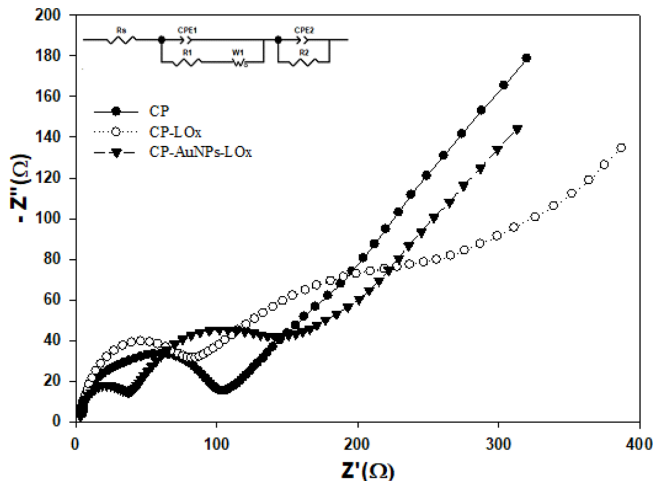


Fig. 4. Nyquist plots of measured and fitted values for LOx-immobilized electrodes. A equivalent circuit was given in inset.

성능을 향상시켰다. 금 나노입자는 전자전달 속도를 향상시켜 줄 뿐만 아니라[20] 금 나노입자-효소 작용으로 효소활성이 증가한다고 알려져 있다[21].

3-2. 전극 표면의 전자전달에 미치는 금 나노입자의 영향

금 나노입자가 전극표면의 전자전달에 미치는 영향을 조사하기 위하여 탄소종이와 금 나노입자로 개질된 탄소종이에 LOx를 고정화한 후, 이들의 임피던스 테스트를 수행하였다. Fig. 4는 측정된 전극의 임피던스 데이터의 Nyquist plot과 등가모델 (equivalent circuit model)을 사용한 curve fitting을 나타낸다. 여기서 symbol과 line은 각각 측정값과 모델로부터 계산된 값을 나타낸다. 등가모델로 계산된 각 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. 여기서 R_s 는 전해질의 저항, R_1 은 전극/전해질 계면에서의 전자전달 저항, 그리고 R_2 는 전극표면의 필름저항을 나타낸다. CPE (constant phase element)는 계면의 비이상적인 커패시턴스를 설명하는 데 사용된다. P는 상수이고($0 \leq P \leq 1$), T는 CPE의 inverse impedance이다. P가 1에 근접하면 전극/전해질 계면에 대한 등가모델 분석에서 CPE가 pure capacitance를 대신할 수 있음을 의미한다[22]. CPE2는 모든 전극들에 대해 P값이 모두 1이었다. CPE1의 P는 1보다 작은 값을 나타내었는데, CP-LOx의 P값은 0.6이고 CP-AuNPs-LOx의 P값은 0.8이었다. 전극필름저항 R_2 는 CP와 CP-LOx가 비슷한 반면 CP-AuNPs-LOx의 값은 2-3배 낮았다. 특히 R_1 을 비교해 보면, CP-AuNPs-LOx 값은 CP-LOx 값의 0.5배로 수준으로 낮았다. 본 결과로부터 금 나노입자가 전극표면의 전자전달 성능을 향상시키는 것을 알 수 있다. 요약하면, 효소고정화로 인해 전극표면에서 전자전달 속도가 감소하지만, 금 나노입자의 도입으로 전자전달 속도가 증가하기 때문에 CP-AuNPs-LOx가 CP-LOx보다 더 많은 전류를 생성하는 것으로 판단된다.

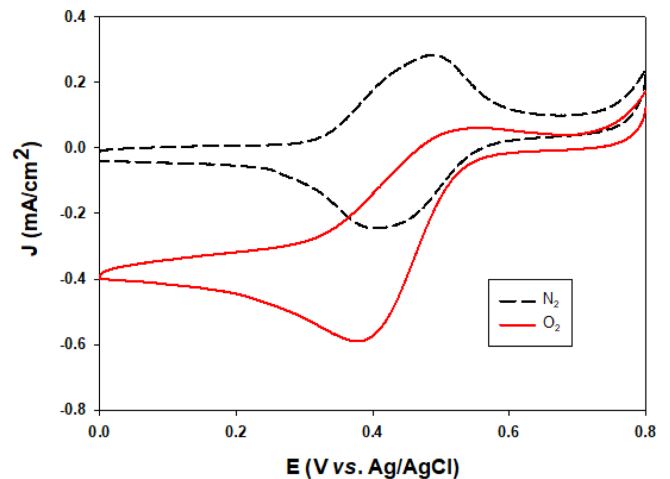


Fig. 5. Cyclic voltammogram for BOD electrodes in 100 mM citrate buffer (pH 5.0) supplemented with ABTS (1 mM). The BOD was immobilized on carbon paper modified with gold nanoparticles (CP-AuNPs) and electrolyte was purged with N_2 or saturated with O_2 .

3-3. 탄소종이-BOD cathode 제작 및 특성 조사

CP-AuNPs가 우수한 전극 특성을 나타내었으므로 CP-AuNPs에 BOD 효소를 부착한 cathode를 제작하였다. CV 측정을 통해 BOD-cathode의 전기적 특성을 조사하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 0.4 V (vs. Ag/AgCl) 근처에서 환원피크가 관찰되었는데, 이는 pH 5에서 $ABTS^+$ 가 ABTS로 환원되는 전위를 나타낸다[23]. 질소로 퍼지(purge)하여 산소를 제거한 전해질에서는 ABTS의 작은 환원 전류밀도가 관찰된 반면 산소로 포화된 전해질에서는 ABTS의 환원 전류밀도 값이 눈에 띄게 증가하였다. Cathode에서 방출된 전자가 전자전달 매개체인 ABTS로 전달되고, BOD 효소가 전자와 산소를 반응시켜 물을 생성한다. BOD 반응메커니즘과 본 결과로부터 BOD 반응에 산소가 필수적임을 알 수 있다. 또한 ABTS가 전극으로부터 BOD로 전자를 전달하고, BOD가 이를 이용하여 산소를 환원시키고 있음을 알 수 있다. 금 나노입자가 BOD의 성능을 향상시킨 많은 결과들이 보고되었다[24-26].

3-4. 연료전지 제작 및 성능 평가

CP-AuNPs-LOx (anode)와 CP-AuNPs-BOD (cathode)로 구성된 연료전지를 제작하고 성능평가를 수행하였다. Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이 셀의 개방회로 전압 (open circuit voltage, OCV)은 약 0.7 V였다. 셀로부터 일정량의 전류($66.7 \mu A/cm^2$)를 방전시킴에 따라 셀 전압은 OCV 값에서 감소하기 시작하여 정상상태에 도달한 후 일정값을 유지하였다. 본 실험에서는 정상상태의 셀 전압 값을 이용하여 I-V 곡선을 작성하였다. Fig. 6(b)는 방전전류 변화에 따른 셀 전압 변화를 나타내는 그림이다. 방전전류량이 증가함에 따라 셀 전압이 서서히 감소한 후 방전전류 밀도가 $66.7 \mu V/cm^2$ 이

Table 1. Fitted impedance values for carbon paper based LOx electrode

Electrode	$R_s (\Omega)$	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	CPE1		CPE2	
				T	P	T	P
CP	3.2	-	92.2	-	-	4.7×10^{-7}	1.0
CP-LOx	3.3	195.4	75.7	1.6×10^{-5}	0.6	5.3×10^{-7}	1.0
CP-AuNPs-LOx	3.0	98.3	34.2	6.9×10^{-5}	0.8	1.2×10^{-6}	1.0

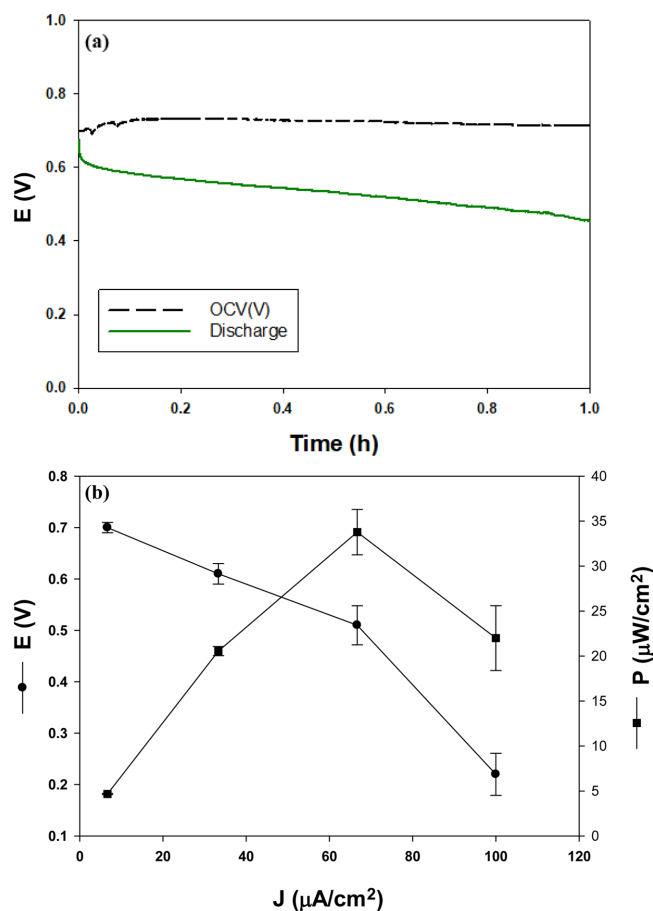


Fig. 6. (a) Time profiles of cell voltage under discharge and, (b) cell voltage (circle) and cell power density (rectangular) curves under different discharge currents for EFC consisting of CP-AuNPs-LOx (anode) and CP-AuNPs-BOD (cathode).

상부터 셀 전압은 급격히 감소하였다. 방전전류와 셀 전압값을 이용하여 셀의 전력량(Power, $P=V \times I$)을 계산하였다. 방전 전류밀도 값이 $66.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 셀 전압은 $0.5 \pm 0.0 \text{ V}$ 였고 셀 전력량은 최대치인 $33.8 \pm 2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 였다. 이는 포도당, 트레할로스, 알코올을 이용하는 기존의 연료전지의 성능과 비슷하거나 더 높은 값을 나타낸다. 최근 Shitanda 등[11]이 보고한 젖산 연료전지의 성능보다는 낮지만, 향후 두 전극의 성능을 개선함으로써 연료전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

테스트 시간 동안 전해질로 탈착되어 나오는 금나노입자나 효소가 관찰되지 않았다. 그러나 물리적 흡착에 의한 고정화는 공유결합에 의한 흡착보다 결합 안정성이 떨어진다는 기존의 연구결과[27,28]를 고려할 때, 효소 전극의 안정성에 대한 평가도 필요하다. 마이크로 전자장비 구동을 위해서는 최소 1 V 이상의 전압으로 수십 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이상의 전력을 공급할 수 있는 전원(power source)이 필요하다[29,30]. 또한 땀의 주요 성분인 NaCl과 KCl이 젖산산화효소의 활성을 저해하여 효소전극의 성능을 감소시킬 수 있다[31]. 따라서 향후 염에 의한 저해 효과를 극복하고 실제 전자장비에 적용 가능한 전력을 생산하는 젖산 연료전지 개발을 위한 지속적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소종이 전극에 젖산 산화효소와 빌리루빈 산화효소가 고정화된 전극을 제작하고 이들의 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한 이들을 각각 anode와 cathode로 사용하는 연료전지를 제작하여 성능을 평가하였다. 전해질 내 젖산농도 증가에 따라 젖산 산화효소 전극이 생산하는 전류량이 증가하였다. 탄소종이 전극 표면에 금 나노입자의 부착으로 전극표면에서의 전자전달속도가 증가함으로써 고정화 젖산 산화효소 전극이 더 많은 전기를 생산하였다. 빌리루빈 산화효소 전극은 산소로 포화된 전해질에서 더 많은 환원전류를 생성하였다. 젖산 산화효소 전극과 빌리루빈 산화효소 전극이 각각 anode와 cathode인 연료전지에서 $66.7 \mu\text{V}/\text{cm}^2$ 전류밀도로 방전 시, 최대치인 $33.8 \pm 2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 전력이 생산되었다.

감 사

이 성과는 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2020R1F1A1054433, 2017R1D1A1B03029032).

References

- Xia, X., Xia, H., Wu, R., Bai, L., Yan, L., Magner, E., Cosnier, S., Lojou, E., Zhu, Z. and Liu, A., "Tackling the Challenges of Enzymatic (Bio)Fuel Cells," *Chem. Rev.*, **119**, 9509-9558(2019).
- Bahar, T. and Yazici, S., "Assessment of Glucose Oxidase Based Enzymatic Fuel Cells Integrated with Newly Developed Chitosan Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electroanal.*, **32**, 1304-1314(2020).
- Derbyshire, P. J., Barr, H., Davis, F. and Higson, S. P., "Lactate in Human Sweat: A Critical Review of Research to the Present Day," *J. Physiol. Sci.*, **62**, 429-440(2012).
- He, W., Wang, C., Wang, H., Jian, M., Lu, W., Liang, X., Zhang, X., Yang, F. and Zhang, Y., "Integrated Textile Sensor Patch for Real-time and Multiplex Sweat Analysis," *Sci. Adv.*, **5**, eaax0649(2019).
- Chung, M., Fortunato, G. and Radacs, N., "Wearable Flexible Sweat Sensors for Healthcare Monitoring; A Review," *J. R. Soc. Interface*, **16**, 20190217(2019).
- Nagamine, K., Mano, T., Nomura, A., Ichimura, Y., Izzawa, R., Furusawa, H., Matsui, H., Kumaki, D. and Tokito, S., "Noninvasive Sweat-lactate Biosensor Employing A Hydrogel-Based Touch Pad," *Sci. Rep.*, **9**, 10102(2019).
- Currano, L., Sage, F.C., Hagedon, M., Hamilton, L., Patrone, J. and Gerasopoulos, K., "Wearable Sensor System for Detection of Lactate in Sweat," *Sci. Rep.*, **8**, 15890(2018).
- Anastasova, S., Crewther, B., Bembnowicz, P., Curto, V., IP, H. M. D., Rosa, B. and Yang, G.-Z., "A Wearable Multisensing Patch for Continuous Sweat Monitoring," *Biosens. Bioelectron.*, **93**, 139-145(2017).
- Patterson, M. J., Galloway, S. D. R. and Nimmo, M. A., "Variations in Regional Sweat Composition in Normal Human Males," *Exp. Physiol.*, **85**(6), 869-875(2000).
- Zhou, J.-Y., Liu, Y., Mo, X.-M., Han, C.-W., Meng, X.-J., Li, Q., Wang, Y.-J. and Zhang, A., "A Preliminary Study of the Military Applications and Future of Individual Exoskeletons," *J. Phys.*,

- 1507**, 102044(2020).
11. Shitanda, I., Takamatsu, K., Niiyama, A., Mikawa, T., Hoshi, Y., Itagaki, M. and Tsujimura, S., "High-power lactate/O₂ Enzymatic Biofuel Cell Based on Carbon Cloth Electrodes Modified with MgO-templated Carbon," *J. Power Sources*, **436**, 226844(2019).
 12. Wang, K., Du, L., Wei, Q., Zhang, J., Zhang, G., Xing, W. and Sun, S., "A Lactate/oxygen Biofuel Cell: The Coupled Lactate Oxidase Anode and PGM-free Fe-N-C Cathode," *Appl. Mat. Interface*, **11**, 42744-42750(2019).
 13. Bandodkar, A. J., You, J.-M., Kim, N.-H., Gu, Y., Kumar, R., Mohan, A. M. V., Kurniawan, J., Imani, S., Nakagawa, T., Parish, B., Parthasarathy, M., Mercier, P. P., Xu, S. and Wang, J., "Soft, Stretchable, High Power Density Electronic Skin-based Biofuel Cells for Scavenging Energy from Human Sweat," *Energy Environ. Sci.*, **10**, 1581-1589(2017).
 14. Gamero, M., Pariente, F., Lorenzo, E. and Alonso, C., "Nanostructured Rough Gold Electrodes for the Development of Lactate Oxidase-Based Biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 2038-2044(2010).
 15. Jahn, B., Jonasson, N. S. W., Hu, H., Singer, H., Pol, A., Good, N. M., Op den Camp, H. J. M., Martinez-Gomez, N. C. and Daumann, L. J., "Understanding the Chemistry of the Artificial Electron Acceptors PES, PMS, DCPIP and Wurster's Blue in Methanol Dehydrogenase Assays," *J. Biol. Inorg. Chem.*, **25**, 199-212(2020).
 16. Loew, N., Tsugawa, W., Nagae, D., Kojima, K. and Sode, K., "Mediator Preference of Two Different FAD-dependent Glucose Dehydrogenase Employed in Disposable Enzyme Glucose Sensors," *Sensors*, **17**, 2636(2017).
 17. McKee, T. and McKee J.R., *Biochemistry: The Molecular Basis of Life*, 5th ed., Oxford, New York, NY (2013).
 18. Basso, A. and Serban S., "Industrial Applications of Immobilized Enzymes-A Review," *Mol. Catal.*, **479**, 110607(2019).
 19. Schlesinger, O., pasi, M., Dandela, R., Meijter, M. M. and Alfonta, L., "Electron Trasfer Rate Analysis of A Site-Specifically Wired Copper Oxidase," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 6159-6166(2018).
 20. Bollella, P. and Katz, E., "Enzyme-Based Biosensors: Tackling Electron Transfer Issues," *Sensors*, **20**, 3517(2020).
 21. Deka, J., Paul, A. and Chattopadhyay, A., "Modulating Enzymatic Activity in the Presence of Gold Nanoparticles," *RSC Adv.*, **2**, 4736-4745(2012).
 22. Lee, S. J., "A Study on Surface Modification of Nanorod Electrodes for Highly Sensitive Nano-biosensor," *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 185-189(2016).
 23. Gaspar, S., Brinduse, E. and Vasilescu, A., "Electrochemical Evaluation of Laccase Activity in Must," *Chemosensors*, **8**, 126(2020).
 24. Takahashi, Y., Kitazumi, Y., Shirai, O. and Kano, K., "Improved Direct Electron Transfer-Type Bioelectrocatalysis of Bilirubin Oxidase Using Thiol-Modified Gold Nanoparticles on Mesoporous Carbon Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **832**, 158-164(2019).
 25. Pankratov, D. V. et al., "Impact of Surface Modification with Gold Nanoparticles on the Bioelectrocatalytic Parameters of Immobilized Bilirubin Oxidase," *Acta Nature*, **6**(1), 102-106(2014).
 26. Kannan, P., Chen, H., Lee, V. T.-W., Kim, D.-H., "Highly Sensitive Amperometric Detection of Bilirubin Using Enzyme and Gold Nanoparticles on Sol-Gel Film Modified Electrode," *Talanta*, **86**, 400-407(2011).
 27. Paradowska, E., Arkusz, K. and Pijanowska, D. G., "Comparison of Gold Nanoparticles Deposition Methods and Their Influence on Electrochemical and Adsorption Properties of Titanium Dioxide Nanotubes," *Materials*, **13**, 4269(2020).
 28. Stine, K. J., "Enzyme Immobilization on Nanoporous Gold: A Review," *Biochemistry Insight*, **10**, 1-12(2017).
 29. Gamella, M., Koushanpour, A. and Katz, E., "Biofuel Cells-Activation of Micro- and Macro- Electronic Devices," *Bioelectrochemistry*, **119**, 33-42(2018).
 30. Sharma, T., Naik, S., Gopal, A. and Zhang, X. J., "Emerging Trends in Bioenergy Harvesters for Chronic Powered Implants," *MRS Energy Sustain.*, **2**, E7(2015).
 31. Payne, M. E., Zamarayeva, A., Pister, V. I., Yamamoto, N. A. D. and Arias, A. C., "Printed, Flexible Lactate Sensors: Design Considerations Before Performing On-Body Measurements," *Sci. Rep.*, **9**, 13720(2019).