

## 전기화학 증착법을 이용한 그래핀 개질 Indium Tin Oxide 전극 제작 및 효소 전극에 응용

왕설\*<sup>‡</sup> · 시키\* · 김창준\*<sup>\*\*,†</sup>

\*경상국립대학교 화학공학과 및 그린에너지 연구소

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

\*\*경상국립대학교 나노신소재융합공학과

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>‡</sup>현재: 안강대학교 화학 및 화학공학과

725000, 산시성 안강시 육재로 92 호

(2021년 8월 24일 접수, 2021년 9월 10일 수정본 접수, 2021년 9월 13일 채택)

## Fabrication of Graphene-modified Indium Tin Oxide Electrode Using Electrochemical Deposition Method and Its Application to Enzyme Electrode

Xue Wang\*<sup>‡</sup>, Ke Shi\* and Chang-Joon Kim\*<sup>\*\*,†</sup>

\*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

<sup>‡</sup>Present address: School of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University,  
No. 92, Yucui Road, Ankang, Shaanxi, 725000, China

(Received 24 August 2021; Received in revised from 10 September 2021; Accepted 13 September 2021)

### 요 약

그래핀은 부피에 비해 표면적이 넓고 뛰어난 기계적 물성과 전기전도성을 가지며 생체적합성이 우수하다. 본 연구에서는 전기화학적 방법을 이용하여 indium tin oxide (ITO) 글래스 슬라이드 표면에 산화그래핀을 증착·환원시킨 전극을 제작하였고 그래핀으로 표면 개질된 ITO의 전기화학적 특성을 조사하였다. 산화그래핀의 증착과 환원에 순환전압전류법을 사용하였다. 주사전자현미경과 에너지 분산형 X-선 분광법을 사용하여 그래핀이 코팅된 ITO 표면을 관찰하였다. 순환전압전류법과 전기화학 임피던스 분광법을 사용하여 제작된 전극들의 전기화학 특성을 평가하였다. 사이클 수와 주사 속도는 산화그래핀 증착과 환원도에 상당한 영향을 미쳤으며 제작된 전극의 전기화학 특성도 달랐다. ITO 전극에 비하여 그래핀으로 표면 개질된 ITO는 전극 계면에서의 전하 전달 저항이 낮았고 더 많은 전류를 생산하였다. 그래핀으로 표면 개질된 ITO 표면에 고정화된 포도당 산화효소는 포도당을 산화시키며 성공적으로 전자들을 생성하였다.

**Abstract** – Graphene has a large surface area to volume ratio and good mechanical and electrical property and biocompatibility. This study described the electrochemical deposition and reduction of graphene oxide on the surface of indium tin oxide (ITO) glass slide and electrochemical characterization of graphene-modified ITO. Cyclic voltammetry was used for the deposition and reduction of graphene oxide. The surface of graphene-coated ITO was characterized using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The electrodes were evaluated by performing cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The number of cycles and scan rate greatly influenced on the coverage and the degree of reduction of graphene oxide, thus affecting the electrochemical properties of electrodes. Modification of ITO with graphene generated higher current with lower charge transfer resistance at the electrode-electrolyte interface. Glucose oxidase was immobilized on the graphene-modified ITO and has been found to successfully generate electrons by oxidizing glucose.

Key words: Graphene oxide, Indium tin oxide, Electro deposition, Electro reduction, Glucose oxidase immobilization

<sup>†</sup>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.

## 1. 서 론

센서, 초소형 전자 소자에 전력을 공급하는 소형 전원 시스템에 대한 필요성의 대두와 이에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다[1-3]. 전극은 센서와 전원 시스템의 핵심 부품들 중 하나이다. 센서 또는 전원 시스템 소형화는 전극의 소형화를 동반하는데 이는 전극의 표면적을 감소시켜 센서의 센싱 감도 또는 전원 시스템의 출력 감소를 초래한다. 이를 극복하기 위하여 많은 연구자들이 단위 질량당 표면적이 넓고 전기전도성이 우수한 전극 재료 개발에 노력한 결과 탄소나노튜브[4-6]와 금 나노입자 같은 나노소재들[7,8]을 발굴하였다. 최근에는 그래핀 합성 및 응용 연구가 주목받고 있다. 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO)은 표면적이 넓고 열 전도성, 전기 전도성, 및 기계적 물성이 뛰어나며, 전기 이동성이 높고 투명한 광학적 성질을 갖는 것으로 알려졌다[9]. 뛰어난 특성으로 인하여 rGO는 의료용 바이오센서, 복합체(composites), 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor), 에너지 전환 및 저장에 널리 활용되고 있다[10]. 그러나 rGO는 구조적·화학적으로 안정하여 서로 뭉치려는 경향이 강하기 때문에 다른 전극 재료들과 쉽게 혼합되지 않고 전극 개질에 필요한 분산액 제조를 위해 물 또는 친수성 용매를 사용하기 어렵다[11]. 반면, 산소 함유 작용기를 포함하는 산화그래핀(graphene oxide, GO)은 친수성 소재이기 때문에 수용액에 잘 분산되고 다른 물질들과도 쉽게 혼합되는 특성을 보인다. 그러나 전기가 통하지 않는 절연체(insulator)이므로 GO를 전극 재료로 사용할 수 없다[12,13].

전극 표면에 GO를 부착시킨 후 환원반응을 일으켜 부착된 GO를 rGO로 전환시킬 수 있다면 위에서 언급한 문제점들을 해결함으로써 그래핀 기반 전극개발이 가속화될 것이다[10,12,13]. GO를 rGO로 환원시키는 다양한 화학적 또는 고온 annealing 방법 등이 제시되었으나 유독물질들의 발생으로 인한 위험성 또는 고 에너지 비용 부담 등이 이들 공정의 문제점으로 지적되어 왔다[10]. 최근 들어 전기화학적 방법을 이용한 GO 증착·환원 공정이 다른 공정들에 비하여 경쟁력 있고 안전한 친환경 그린공정으로 주목받고 있다[10]. 이러한 장점 때문에 금 전극 표면에 GO 증착 및 환원[14], rGO/산화코발트 복합체 전극 제작[15], 포도당 검출을 위한 rGO-키토산-포도당 산화효소 복합체 전극 제작[12], GO-탄소나노튜브 복합체 전극 제작[16], 미생물 연료전지에 적용 가능한 그래핀 증착 니켈 전극 제작[17] 등 다양한 전극 제조에 전기화학적 방법이 사용되었다.

Indium tin oxide (ITO)-코팅 글래스는 뛰어난 광투과율과 만족할만한 전기전도도를 갖기 때문에 태양전지, 트랜지스터, 바이오센서, 액정디스플레이 등에 널리 사용되고 있다. 또한 표면개질 및 바이오 분자 고정화를 위해 식각, 패터닝, 마이크로레이 작업을 쉽게 할 수 있어 전기화학적 센싱 플랫폼 기술개발에 널리 사용되고 있다[18]. 그래핀 증착 ITO 전극 제작 및 이를 센서 개발에 응용한 사례가 보고되었다. Hague 등[19]은 양전하로 하전된 화학물질을 ITO에 부착시킨 후, 이를 GO 분산액에 담그면 음전하를 띠는 GO가 정전기 인력에 의하여 ITO 표면에 부착하였다고 보고 하였다. 또한 이들은 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)를 적용하여 ITO 표면의 GO를 환원시켰다. Yang 등[18]은 ITO 표면에 GO 분산액을 도포하고 건조시킨 후, ITO에 부착된 GO를 PBS 버퍼(pH 5.0)에서 CV 법으로 환원시켰다. Moghazi 등[20]은 칼륨 버퍼용액(pH 7.2)에 GO를 희석하여 제조한 GO 분산액에 ITO를 담그고 반

복적인 CV에 의해 ITO 표면에 GO 증착 및 환원을 동시에 수행하였다.

본 연구에서는 이의 일환으로 CV 법을 사용하여 ITO 표면에 그래핀을 증착시키고 증착된 그래핀을 환원시키는 단계를 최적화함으로써 그래핀이 효과적으로 ITO 표면에 부착되도록 하였다. 주사 속도와 사이클 수를 변화시키며 GO 증착도와 환원도 및 개질전극의 전기화학적 특성을 조사하였다. 증착과 환원의 단계별 최적화 연구는 지금까지 보고된 바 없다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 에너지 분산 X-선 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 그래핀이 코팅된 ITO 표면을 관찰하였다. CV와 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석을 통해 제작된 전극들의 전기화학적 특성을 평가하였다. 그래핀으로 개질된 ITO 표면에 포도당 산화효소(glucose oxidase, GOx)를 고정화시킨 효소 전극을 제작하고 이의 특성을 평가하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 실험 재료

산화그래핀(GO) 분산액(제품번호: 777676), *Aspergillus niger* 유래 포도당 산화효소(glucose oxidase, GOx), 무기 염 등을 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, USA)에서 구입하였다. ITO glass sheet (100 Ω/sq)를 U.I.D (Sejong, Korea)로부터 구입하고 일정 크기로 잘라서 사용하였다. 오피스디포(Seoul, Korea)에서 양면테이프(3M 사, USA)를 구입하였다. 137 mM NaCl, 2.7 mM KCl, 및 10 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>로 구성된 생리식염수(phosphate-buffered saline, PBS; pH 7.0)를 제조하여 전해질 용액으로 사용하였다.

### 2-2. 전극 제작 및 전극 표면 분석

Jeon 등[21]이 제안한 방법을 따라 ITO 글래스 슬라이드(1.25 cm × 0.75 cm)를 세척하였다. 즉, ITO를 피라냐(piranha) 용액으로 세척한 후 이를 증류수에 담그고 40 kHz에서 작동하는 초음파세척기(WUC-D06H, Daihan Scientific Co. Ltd., Wonju, Korea)에서 96W로 5분간 초음파 세척한 후 상온에서 질소가스 흐름 하에서 일정 시간 방치하여 건조시켰다. 구입한 GO 분산액(dispersion)을 증류수로 희석하고 이를 초음파세척기에서 96W로 5분간 초음파처리하여 균일한 상태의 GO 분산액(0.5 mg/mL)을 얻었다. ITO 표면에 GO의 증착과 환원을 위하여 Chen 등[22]과 Zhu 등[17]이 사용한 CV 법을 일부 변형하여 사용하였다: 4 mL의 희석된 GO 분산액에 ITO, Pt wire (대전극), 및 기준전극인 leakless miniature Ag/AgCl (saturated KCl; LF-2, Innovative Instruments Inc., Tampa, USA)을 담그고 -1.5~0.5 V (vs. Ag/AgCl) 범위의 전압을 인가하여 주사 속도(scan rate)와 사이클 수를 변화시키며 반복적으로 CV 스캐닝을 수행하여 전기증착을 완료하였다. 전기화학 환원반응에서 ITO 전극과 접촉한 GO가 전극으로부터 전자를 받고 환원되면 불용성이 되면서 전극 표면에 부착한다[22]. GO가 증착된 ITO (ITO-GO)를 4 mL의 PBS 용액(pH 7.0)에 넣고 -1.5~0.0 V 범위에서 50 mV/s의 주사 속도로 30 사이클의 CV 스캐닝을 실시하여 ITO 표면의 GO를 환원시켰다. Fig. 1(a&b)는 전기화학 반응셀과 GO의 증착·환원 과정을 보여준다. 환원된 GO가 부착된 ITO (ITO-rGO) 표면을 5 μL의 GOx 용액(5 mg/mL)으로 도포한 후 상온에서 건조시켜 GOx가

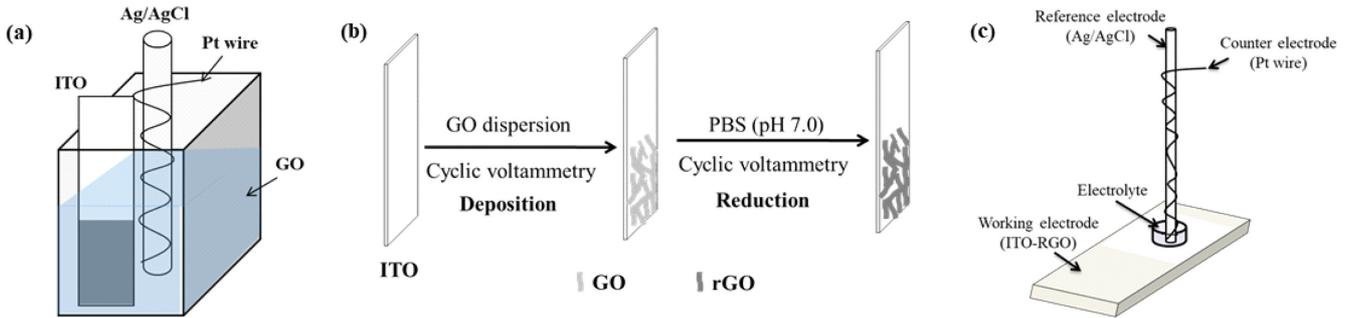


Fig. 1. (a) Electrochemical cell for fabrication of graphene-modified ITO, (b) schematic illustration of fabrication of ITO-GO and ITO-rGO, and small volume cell for electrochemical analysis of electrodes.

고정화된 효소 전극을 제작하였다. 다른 증착 조건에서 제작된 ITO-GO 표면의 미세구조를 확인하기 위하여 SEM (JSM-7610F, JEOL, Japan)을 이용하였다. ITO-GO, ITO-rGO 표면의 조성을 확인하기 위하여 EDS (JSM-7900F, JEOL, Japan)를 이용하였다. 이때 시료를 백금(Pt)로 5 mA에서 2분간 코팅하였으며, 가속전압은 15 kV, 분석거리는 10~15 mm였다. 점분석을 이용하여 특정부분의 구성 원소 함량을 정량적으로 분석하였다.

### 2-3. 전극 특성 분석

전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 상기에서 사용한 3 전극 시스템을 사용하였는데, ITO-rGO 또는 효소가 부착된 전극 (ITO-rGO-GOx)를 작업전극으로 사용하였다. 전극 특성을 알아보기 위한 CV와 EIS 분석에서 10 mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  (1:1 molar ratio)가 첨가된 PBS (pH 7.0)를 전해질 용액으로 사용하였다. 효소가 부착된 전극의 CV 분석을 위하여 기준 전해질에 30 mM 포도당을 추가하였다. 소량의 전해질 용액을 사용하여 CV와 EIS 분석이 가능한 miniature 전극 테스트 시스템을 제작하였다 (Fig. 1(c)). 적정 크기로 자른 양면테이프 아랫면을 삼공 펀치로 타공하고 이를 전극 표면에 부착하였다. 원형의 홀(지름 6 mm, 높이 1.1 mm)에 50  $\mu$ L의 전해질 용액을 채우고 기준전극과 대전극을 용액에 담그었다. 노출된 전극 표면은 전위차계 연결부위로 사용되었

다. 10 mV/s의 주사 속도로 CV 분석을 실시하였다. 전기화학적 저항을 분석하기 위한 EIS 측정의 주파수 범위는 0.1~100 kHz이고, 5 mV의 교류신호로 제어하였다. 상온에서 전위차계(potentiostat, CH Instruments, model 660D, Houston, USA)를 사용하여 모든 전기화학 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. ITO 표면에 GO 증착 및 환원

Fig. 2(a)는 반복적인 CV 스캐닝을 통해 ITO 표면에 GO를 부착시키는 과정과 스캐닝 전·후의 ITO 전극을 보여준다. CV 스캐닝 전·후의 ITO 표면 색깔이 눈에 띄게 다를 수 있다. 사이클이 반복됨에 따라 전극 표면 색깔이 균일한 진한 갈색으로 변하는 것이 관찰되었다. 이는 반복적인 CV 스캐닝을 통해 ITO 표면에 GO가 잘 증착되었음을 보여준다. Fig. 2(b)는 반복적인 스캐닝을 통해 ITO 표면에 부착된 GO를 환원시키는 과정과 스캐닝 전·후의 ITO를 보여준다. 첫 번째와 두 번째 사이클 동안 -1.0과 -1.35 V 근처에서 뚜렷한 환원 전류 피크가 관찰되었다. 그러나 사이클이 반복됨에 따라 전류 피크들의 크기가 감소한 후 완전히 사라졌다. Haque 등 [19]은 ITO에 부착된 GO sheet를 환원시키기 위하여 -1.20 ~ 0 V 전압 범위에서 반복적으로 CV 스캐닝을 수행하였다. 그들은 첫 번

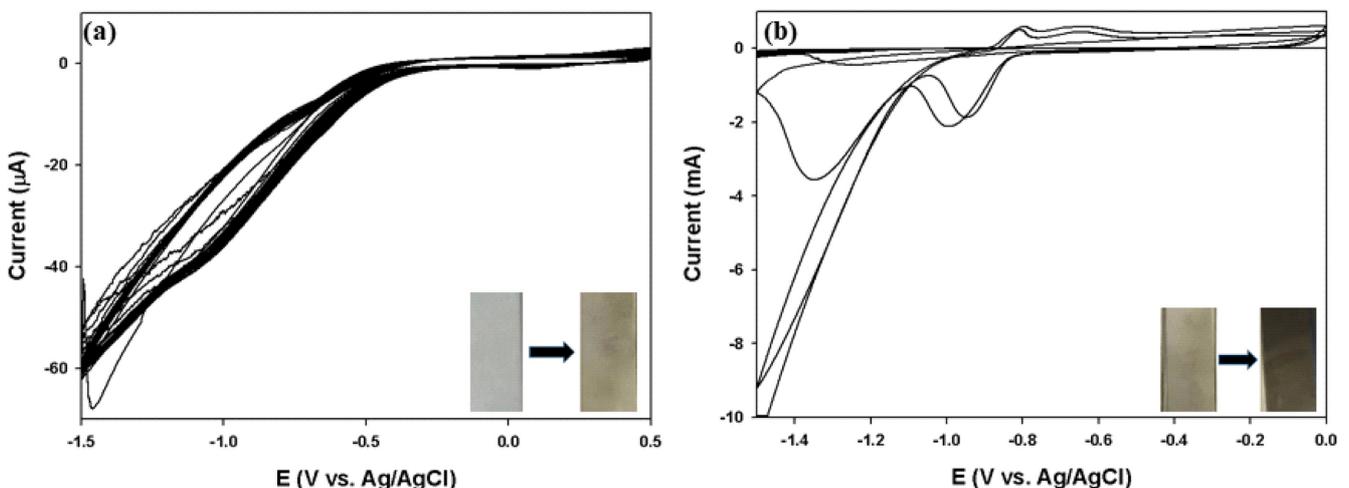


Fig. 2. Cyclic voltammograms of electrochemical (a) deposition of GO on ITO and (b) reduction of ITO-GO to ITO-rGO with scan rate of 10 mV/s. The insets show the pictures of ITO, ITO-GO, and ITO-rGO.

째 사이클 동안 -1.0 V에서 큰 환원 전류 피크가 생성되었으나 두 번째 사이클에서 그 전류 피크가 사라졌다고 보고하였다. 유리질 탄소전극(glassy carbon electrode)에 부착된 GO의 전기화학적 환원에서도 이와 비슷한 결과가 보고되었다[23]. 한편, Yang 등[24]은 첫 번째 사이클 동안 -1.35 V에서 환원 전류 피크가 생성되었으나 두 번째 사이클 동안 피크의 크기가 급격히 감소하였고 사이클이 반복됨에 따라 사라졌다고 보고하였다. 일반적으로 -0.8 V (vs. Ag/AgCl) 보다 더 음성의 전위에서 GO의 전기적 환원반응이 일어난다[19]. -1.0과 -1.35 V에서의 큰 환원 전류 피크는 GO의 산화형 그룹(-OH, -COOH, epoxide)이 환원되면서 생성되는 피크라고 알려졌다[16,25,26]. 사이클이 반복됨에 따라 환원 전류 피크가 사라지는 것은 GO 환원이 비가역 반응을 나타낸다[23]. 한편, GO가 부착된 ITO 표면은 스캐닝 전 갈색에서 사이클이 반복됨에 따라 진한 검은색으로 변화하였다(Fig. 2(b)). 이러한 색깔 변화는 GO의 산화형 그룹이 제거되면서 나타난 결과이다[14]. 본 실험에서 -1.0 V 근처에서 환원 전류가 생성된 후 사라지고 ITO-GO 표면 색깔이 변화하는 것으로부터 ITO-GO에 존재하는 산화형 그룹이 반복적인 CV 스캐닝에 의해 효과적으로 환원되었다고 판단되었다.

제조된 전극 표면에 GO가 균일하게 부착되고 환원되었는지를 조사하는 것이 필요하였다. SEM 분석을 통하여 ITO 표면에 부착된 GO의 형태학적 특성(morphology)을 관찰하였다. Fig. 3(a)는 다공성 스펀지 모양의 얇고 구겨진 층 구조를 갖는 GO를 보여준다. Fig. 3(b)에 ITO 표면에 부착된 물질의 주름진 구조가 보이는데 이는 환원된 GO의 전형적인 형태라고 알려졌다[23]. GO와 rGO가 부착된 ITO 표면의 EDS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. GO가 부착된 전극의 C/O 비(원자% 기준)가 0.67:1에서 환원 과정을 거친 후 1.16:1로 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 GO가 환원되면서 산소를 포함하는 작용기가 제거되었기 때문이다[27-29]. GO 부착 및 환원 여부에 대한 추가적인 정보를 얻기 위하여 전극의 XRD 분석이 필요하다. 5~30도 범위의 2 theta에서 검출되는 XRD 피크들을 분석해야 하는데 [29], ITO 전극의 백그라운드 값이 높아 ITO-GO와 ITO-rGO의 차이를 확인하기 어려웠다(data not shown).

본 결과는 반복적인 전위 사이클링(CV)로 ITO 표면에 GO를 증착시키고 증착된 GO를 환원시킬 수 있음을 보여준다. 따라서 GO 증착량과 환원 정도에 영향을 미치는 전위 사이클링 조건을 최적화하는 실험을 수행하였다.

### 3-2. GO 증착 조건에 따른 전극의 전기화학적 성능

GO 증착 단계에서 주사 속도와 스캐닝 사이클 수가 GO 증착과 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 사이클 수를 변화(10, 30, 50회) 시켜가며 ITO-GO 전극들을 제작하고 이를 환원 조건 하에서 30 CV 사이클을 수행하여 부착된 GO를 환원시켰다. CV와 EIS 분석을 수행하기 위하여 전극의 전기화학적 특성을 조사하는 탐침(probe)으로 널리 사용되는  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 가 첨가된 PBS 용액[30]을 전해질로 사용하였다.

Fig. 4a는 다른 스캐닝 사이클에서 GO가 증착된 전극들의 CV 그래프를 보여준다. Bare ITO 전극의 경우 0.1과 0.3 V (vs. Ag/AgCl)에서 대칭적인 전류 피크가 관찰되었는데, 이는 전자 이동에 따른 철시아니드(ferricyanide) 이온의 가역적인 산화-환원 거동의 결과이다[12,31,32]. 10회 사이클에 의해 GO가 부착된 전극(D10-R30)에서 bare ITO보다 더 높은 산화-환원 전류 피크가 관찰되었다. 사이클 수를 30회로 증가시킴에 따라(D30-R30) 생성되는 전류량은 증가하였으나 50회로 증가시킨 경우(D50-R30)에는 오히려 생성 전류량이 감소하였다. 요약하면 30 스캐닝 사이클로 GO를 증착시킨 전극이 가장 많은 전류( $879 \pm 95 \mu\text{A}$ )를 생성하였는데, 이는 bare ITO가 생성하는 전류량( $370 \pm 45 \mu\text{A}$ )의 2.4배에 해당한다. 본 결과는 ITO 표면이 환원된 GO로 개질됨으로써 전극표면의 전도성(conduction)이 증가하여 전자의 이동이 훨씬 빨라졌음을 시사한다. 환원된 GO로 개질된 후 전극의 전류 생성량이 증가한 결과가 Cui와 Zhang [30]에 의해 보고되었다. Fig. 4(b)는 EIS 분석에서 얻은 데이터의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 보여준다. 고 주파수와 중간 주파수 영역에서 두 개의 반원이 나타났다. 고주파수 영역에 나타나는 작은 반원은 전극 물질의 고유저항 및 전기적 접촉 저항을 나타내고 중간 주파수 영역에 나타나는 큰 반원은 그래핀/전해질 인터페이스

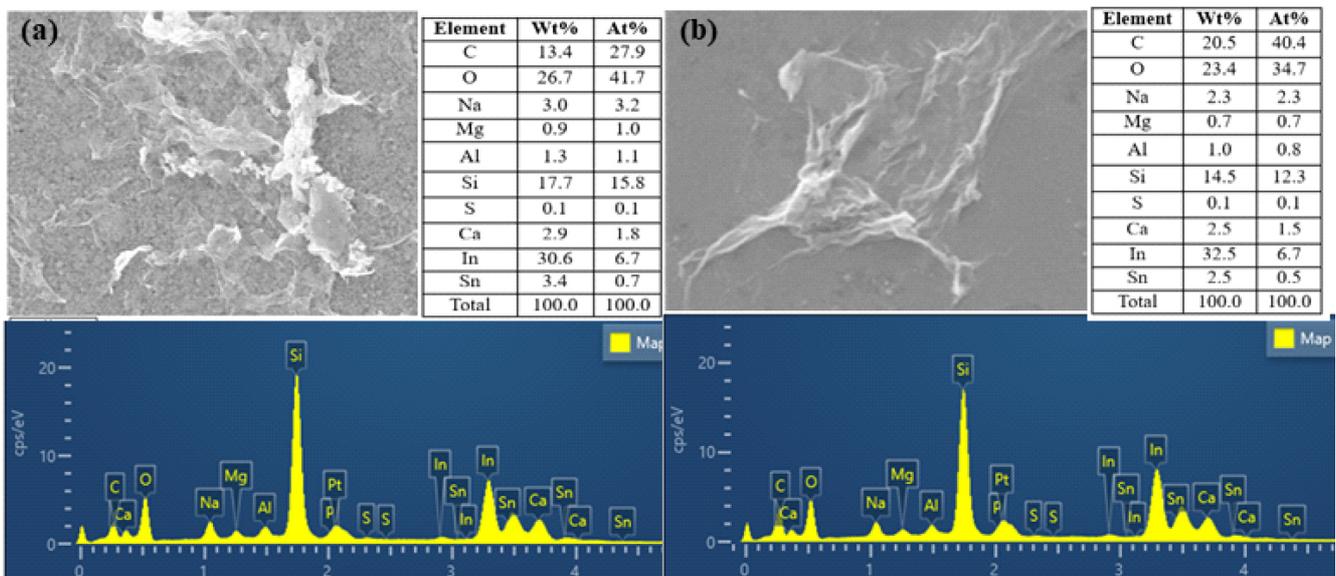


Fig. 3. SEM images and EDS results of (a) ITO-GO and (b) ITO-rGO.

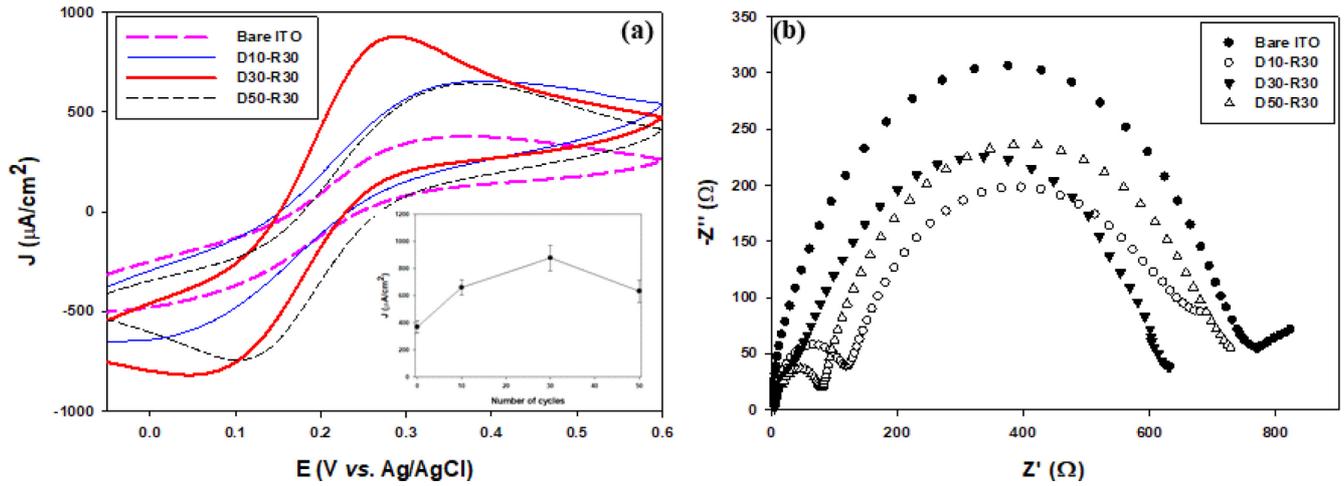


Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms and (b) Nyquist plots of impedance measurement of ITO-rGOs prepared with different number of cycles at the GO-deposition step but the same number of cycles for GO reduction. The inset shows the plot of current density versus number of cycles for ITO-rGO.

이에서의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )을 나타낸다[33]. 다른 조건에서 GO가 증착된 전극에 대하여 전극/전해질 인터페이스에서의 전하전달 저항을 비교하기 위하여 중간 주파수 영역에 있는 반원의 크기를

측정하였다. 반원의 지름은 bare ITO에서 가장 컸고(764  $\Omega$ ) 환원된 GO의 증착으로 그 크기가 감소하였다. 사이클 수가 증가함에 따라 전극에 대한 반원의 크기는 감소하여 30 사이클에 의해 얻어

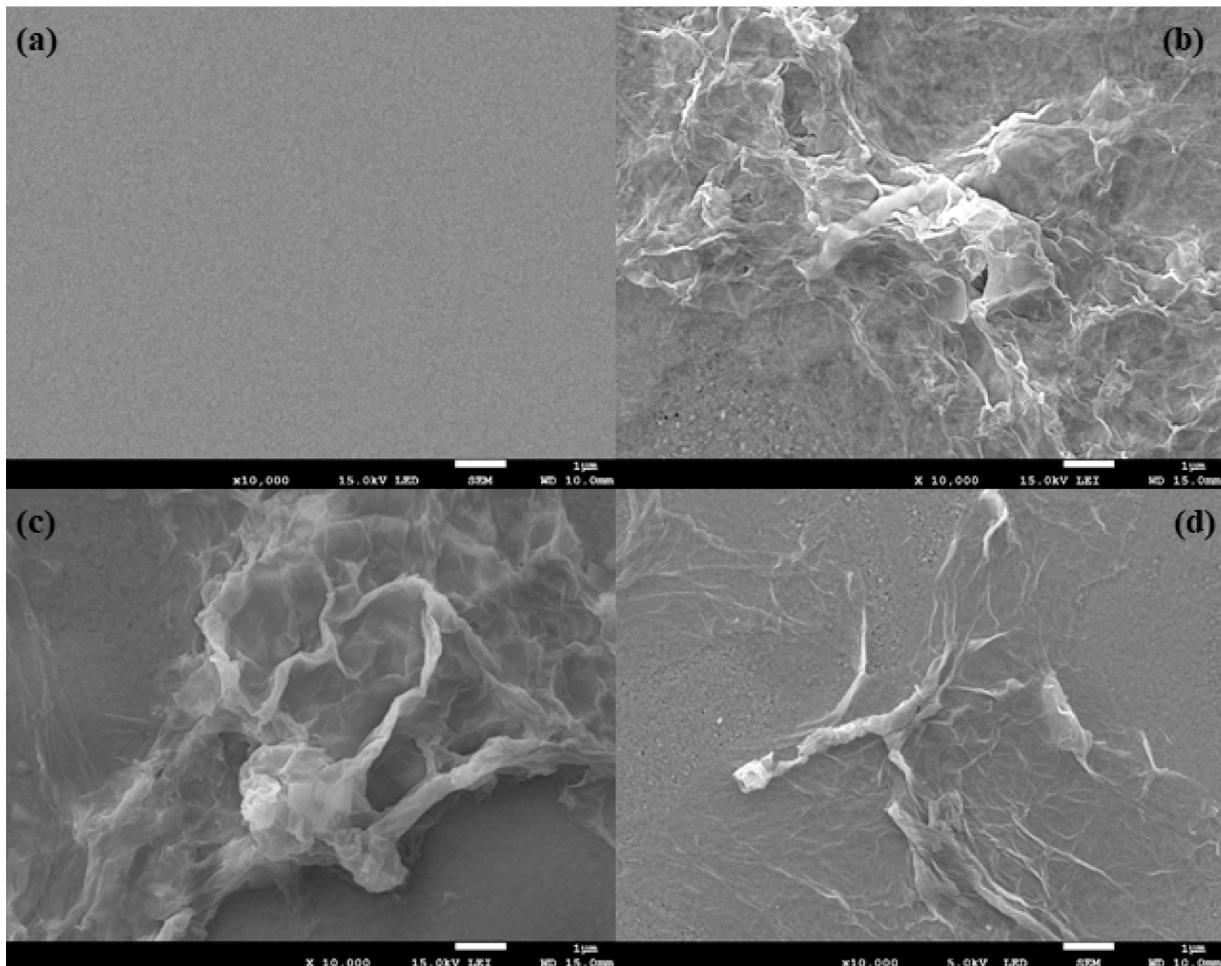


Fig. 5. SEM images of ITO-GO prepared at different scan rates: (a) bare ITO, (b) ITO-GO (10 mV/sec), (c) ITO-GO (20 mV/sec), and (d) ITO-GO (50 mV/sec).

진 GO 증착 전극(D30-R30)에서 가장 작은 크기의 반지름(586  $\Omega$ )이 나타났다. 그러나 50 사이클에서 얻어진 GO 증착 ITO에서 반원 지름은 오히려 증가하였다. 본 결과는 ITO 표면에 환원된 그래핀을 증착시킴으로써 전극/인터페이스의  $R_{ct}$ 가 감소하였음을 시사한다. Moghazi 등[20]은 ITO 표면에 환원된 그래핀 층의 증가가 전극/인터페이스의  $R_{ct}$ 를 감소시키고 전극의 전기화학적 성능을 향상시켰다고 보고하였다. 스캐닝 사이클 수가 증가할수록 ITO 전극에 부착되는 GO 증착량을 증가시켜 전극의 전자전달 능력이 향상되는 것으로 판단된다. 이는 사이클 수 증가에 따라 그래핀 부착량이 증가하여 전극의 전류생성량이 증가하였다는 기존 보고[34]와도 일치하는 결과이다. 그러나 과도한 양의 그래핀 부착은 그래핀의 뭉침을 가속화시켜 전해질 이온이 두터운 그래핀 층을 통과하기 어렵게 만들고[26] 전극/계면의  $R_{ct}$ 가 증가하며 전극의 전도성을 감소시킨다[17,30,35].

다음은 주사 속도가 GO 증착도(coverage)와 전극 성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 GO 증착 단계에서 10~50 mV/s로 주사 속도를 변화시켰다. CV 사이클링을 30회 반복하여 ITO 표면에 GO를 증착시키고 환원 조건에서 30 CV 사이클링을 반복하여 증착된 GO를 환원시켰다. Fig. 5는 다른 주사 속도에서 GO가 증착된 ITO의 표면을 보여주는 전자현미경 사진이다. Bare ITO (Fig. 5(a))와 비교하여 GO가 증착된 ITO 표면이 GO로 덮혀 있는 것을 볼 수 있다. 10과 20 mV/s의 주사 속도로 사이클링한 경우에 ITO 표면 대부분이 GO로 덮혔지만(Fig. 5(b)&(c)), 50 mV/s의 주사 속도에서는 표면의 일부분에만 GO가 증착된 것을 확인할 수 있다(Fig. 5(d)). 본 결과로부터 주사 속도가 낮을수록 ITO 표면에 GO가 균일하게 부착되는 것을 알 수 있다. 주사 속도가 높을수록 증착 전위에서 체류시간이 짧아져 전극에 부착되는 GO 양이 적은 반면 주사 속도가 낮을수록 체류시간이 증가하여 더욱 컴팩트하고 밀집된 GO 필름이 형성된다고 알려졌다[15]. Fig. 6은 다른 주사 속도로 GO가 증착된 후 rGO로 환원된 전극의 전기화학적 특성을 보여주는 CV 그래프이다. 10 mV/s의 주사 속도로 GO가 부착된 전극이 가장 많은 전류를 생산하였고 주사 속도를 증가시키에 따라 제작된 전극이 생산하는 전류밀도 값이 감소하였다. 주사속도 증가에 따라 그래핀 응집체(agglomerates) 형성이 촉진되어 ITO 표면의 거칠기

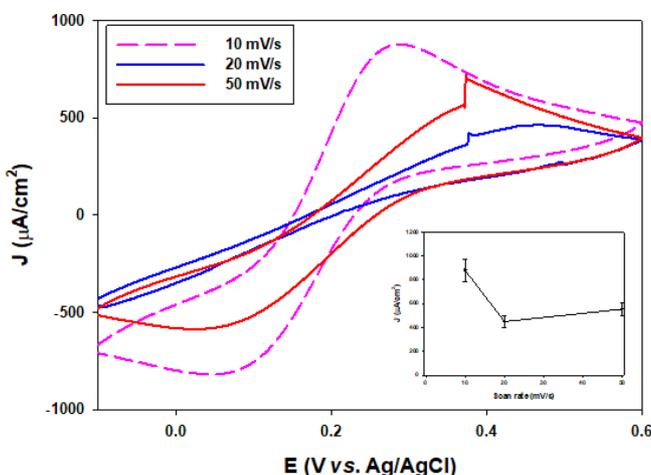


Fig. 6. Cyclic voltammograms of ITO-rGO prepared with different scan rates at the GO-deposition step. The inset shows the plot of current density versus scan rates for ITO-rGO.

(roughness)가 증가하고 표면적 감소는 물론 개질 ITO에 의한 노이즈 신호도 증가한다고 보고되었다[20].

본 실험 결과로부터 GO 증착을 위한 CV 스캐닝에서 주사 속도가 낮을수록 GO가 균일하게 증착되는 것을 알 수 있었다. 그러나 주사 속도가 너무 낮으면 전극 제조에 오랜 시간이 소요된다는 단점이 있다. 요약하면 10 mV/s의 주사 속도로 30 CV 사이클을 반복하여 ITO 표면에 GO를 증착시키는 경우 GO가 균일하고 적정 두께로 잘 부착되는 것으로 판단되었다. 다음의 모든 실험에서는 10 mV/s의 주사 속도로 30 CV 사이클을 반복하여 ITO 표면에 GO를 증착시켰다.

### 3-3. GO 환원 조건에 따른 전극의 전기화학적 특성

상기에서 언급하였듯이 GO는 절연체인 반면 rGO는 전기 전도도가 높다. GO가 부착된 ITO (ITO-GO)를 전극으로 사용하기 위해서는 ITO 표면의 GO를 환원시켜야 한다. ITO-GO의 환원을 위하여 스캐닝 사이클 수가 GO의 환원도와 환원된 전극(ITO-rGO)의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 7은 사이클 수를 달리하며 환원시킨 전극의 CV 그래프와 사이클 수 대 최대 산화 전위에서 전류밀도를 도시한 그래프이다. 환원되지 않은 전극(D30-R0)에서는 전류 피크가 관찰되지 않은 반면 10회 사이클에 의해 환원된 전극(D30-R10)에서는 상당량의 전류가 발생하였다. 사이클 수를 30회로 증가시키에 따라 전극(D30-R30)에서 발생하는 전류량도 증가하였으나 사이클 수를 40회로 증가시킨 경우 전극(D30-R40) 성능이 오히려 감소하였다. EIS 분석에서 얻은 데이터의 나이퀴스트 플롯에서 환원되지 않은 전극에 비하여 환원된 전극에서 반원 지름이 눈에 띄게 작았다(data not shown). 본 결과는 환원되지 않은 GO가 증착된 전극/계면의  $R_{ct}$ 가 높은 반면 환원된 GO (rGO)가 증착된 전극/계면의  $R_{ct}$ 가 작다는 것을 의미한다. GO에는 음전하를 띠는 기능기(phynolate, carboxylate)가 존재한다. 이들 그룹들이 중성 pH에서 부분적으로 해리되기 때문에 GO의 표면은 음전하를 띠고 형성된 음전하는  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 와 반발력을 갖는다[13,19,23]. 반면, rGO 표면은 전하를 거의 띄지 않기 때문에  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 와 반발력을 갖지 않는다[19,23].

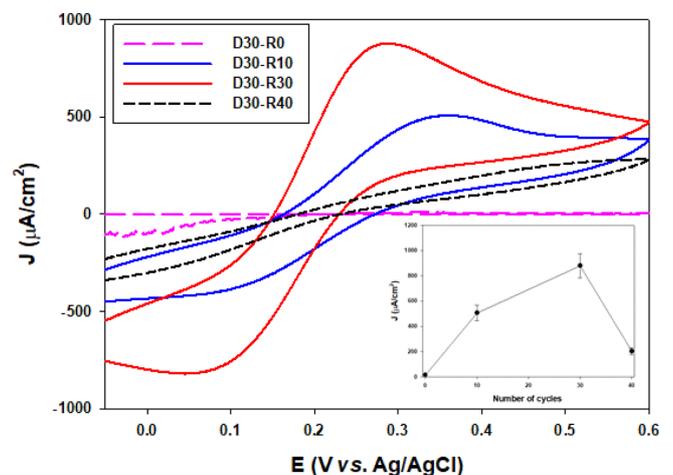


Fig. 7. Cyclic voltammograms of ITO-rGO prepared with different number of cycles at GO-reaction step but the same number of cycles for GO deposition. The inset shows the plot of current density versus number of cycles for ITO-rGO.

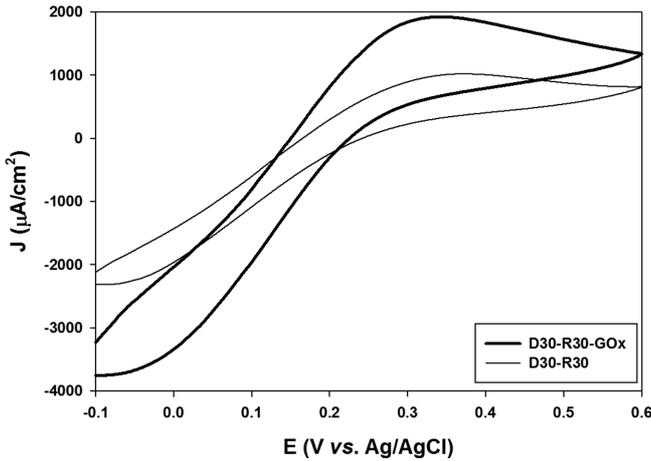


Fig. 8. Cyclic voltammograms of D30-R30 with and without GOx immobilization.

요약하면 환원되지 않은 GO는 절연체이므로 전기전도성이 낮고 GO의 음전하가 전하전달을 방해하여 GO가 부착된 전극/계면의 전하전달 저항이 높았다. 그러나 30회 반복 사이클에 의해 GO가 rGO로 환원되면 음전하 감소로 전극/계면의 전하전달 저항이 낮아지고 전기전도성이 향상되었다.

#### 3-4. ITO-rGO에 GOx 고정화 및 효소 전극의 성능 평가

그래핀이 증착된 ITO를 효소 연료전지 또는 효소 센서용 전극으로의 사용 가능성을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. D30-R30 전극 표면에 물리 흡착에 의해 GOx를 고정화시켰다. 산소 존재 하에서 GOx는 1몰의 포도당을 산화시켜 1몰의 글루콘산을 생성한다[35]. 이 과정에서 2개의 전자가 발생하는데 산소는 이들 전자들에 의해 과산화수소( $H_2O_2$ )로 환원된다[36]. 전자전달 매개체 존재 시 전자들이 전자전달 매개체를 환원시키고 환원된 전자전달 매개체는 전자를 전극으로 전달한 후 원래의 상태로 회복되는 사이클을 반복한다.

Fig. 8은 전위 대 전류밀도로 나타낸 CV 그래프이다. 산화 전류밀도 값이 거의 최대치를 보인 0.33 V에서 두 전극들의 전류밀도 값을 비교하였다. D30-R30과 D30-R30-GOx의 산화 전류밀도 값은 각각 993과 1921  $\mu A/cm^2$ 으로 이는 D30-R30-GOx의 산화 전류밀도 값이 D30-R30 값의 1.9 배임을 나타내었다. 본 결과는 ITO-rGO에 고정화된 GOx가 포도당을 산화시키는 과정에서 발생하는 전자들이 전자전달체로 사용된  $[Fe_3(CN)_6]^{3-/4-}$ 에 의해 ITO-rGO 전극으로 잘 이동하여 전류로 발생되고 있음을 의미한다. 이는 ITO 표면에 부착된 rGO가 효소 고정화용 지지체로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 효소작용으로 발생된 전자들이 효소 활성점으로부터 전극으로 빠르게 이동할 수 있는 경로를 제공하고 있음을 시사한다. 최근 몇몇 연구에서 rGO 기반의 전극에 GOx를 고정화하여 이를 효소센서 또는 효소 연료전지용 전극으로 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[23,36,37]. 본 연구팀은 그래핀이 효소 연료전지 또는 효소 센서의 우수한 전극 재료로 사용될 수 있음을 주장하는 바이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 순환전압전류법을 사용하여 그래핀이 부착된 ITO 전극(ITO-rGO)을 제작하고 그 특성을 조사하였다. SEM-EDS

분석을 통해 ITO 표면에 그래핀의 부착 및 환원 정도를 조사하였다. 순환전압전류법과 임피던스분광법을 사용하여 제작된 전극의 전기화학적 특성을 분석하였다. CV 주사 속도와 사이클 수가 GO 부착 정도와 환원도에 상당한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 이들 변수들을 최적화함으로써 환원된 그래핀이 균일하게 분포되어 우수한 전극 특성을 나타내는 ITO-rGO 전극을 제작할 수 있었다. 최적화된 ITO-rGO 전극(D30-R30)은 bare ITO가 생성하는 전류량의 2.4배인  $879 \pm 95 \mu A$ 를 생성하였다. ITO-rGO 전극에 고정화된 포도당 산화효소는 용액 중의 포도당을 효과적으로 산화시켜 전자를 생성하였다. 본 연구결과는 그래핀이 전자전달 경로를 제공함은 물론 효소 고정화담체로 사용할 수 있어 향후 고성능 효소전극 개발을 위한 우수한 전극 재료로 사용될 수 있음을 시사한다.

## 감 사

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

## References

- Zebda, A., Alcaraz, J.-P., Vadgama, P., Shleev, S., Minteer, S. D., Boucher, F., Cinquin, P. and Martin, D. K., "Challenges for Successful Implantation of Biofuel Cells," *Bioelectrochemistry*, **124**, 57-72(2018).
- Liu, Y., Li, X., Chen, J. and Yuan, C., "Micro/nano Electrode Array Sensors: Advances in Fabrication and Emerging Applications in Bioanalysis," *Front. Chem.*, **8**, 573865(2020).
- Cosnier, S., Goff, A. L. and Holzinger, M., "Towards Glucose Biofuel Cells Implanted in Human Body for Powering Artificial Organs: Review," *Electrochem. Commun.*, **38**, 19-23(2014).
- Masikini, M., Ghica, M. E., Baker, P. G. L., Iwuoha, E. I. and Brett, C. M., "Electrochemical Sensor Based on Multi-walled Carbon Nanotube/gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode for Detection of Estradiol in Environmental Samples," *Electroanalysis*, **31**, 1-10(2019).
- Oliveira, T. M. B. F. and Morais, S., "New Generation of Electrochemical Sensors Based Multi-walled Carbon Nanotubes," *Appl. Sci.*, **8**, 1925(2018).
- Gao, F., Viry, L., Maugey, M. M., Poulin, P. and Mano, N., "Engineering Hybrid Nanotube Wires for High-power Biofuel Cells," *Nat. Commun.*, **1**, 2(2010).
- Lipinska, W., Grochowska, K. and Siuzdak, K., "Enzyme Immobilization on Gold Nanoparticles for Electrochemical Glucose Biosensors," *Nanomaterials*, **11**, 1156(2021).
- Hitaishi, V. P., Mazurenko, L., Murali, A. V., Poulpique, A., Coustillier, G. Delaporte, P. and Lojou, E., "Nanosecond Laser-fabricated Monolayer of Gold Nanoparticles on ITO for Biocatalysis," *Front. Chem.*, **8**, 431(2020).
- Ambrosi, A., Chua, C. K., Latiff, N. M., Loo, A. H., Wong, C. H. A., Eng, A. Y. S., Bonanni, A. and Pumera, M., "Graphene and Its Electrochemistry-an Update," *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 2458-2493(2016).
- Basirun, W. J., Sookhajian, M., Baradaran, S., Mahmoudian, M. R. and Ebadi, M., "Solid-phase Electrochemical Reduction of Graphene Oxide Films in Alkaline Solution," *Nanoscale. Res. Lett.*, **8**, 397(2013).

11. Biswal, H.J., Vundavillu, P.R. and Gupta, A., "Perspective-electrodeposition of graphene reinforced metal matrix composites for enhanced mechanical and physical properties: a review," *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 146501(2020).
12. Yang, S., Lu, Z., Luo, S., Liu, C. and Tang, Y., "Direct electrodeposition of a biocomposite consisting of reduced graphene oxide, chitosan and glucose oxidase on a glassy carbon electrode for direct sensing of glucose," *Microchim. Acta.* **180**, 127-135(2013).
13. Hilder, M., Winther-Jensen, B., Li, D., Forsyth, M. and MacFarlane, D.R., "Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9187-9193(2011).
14. Li, Yan, Martens, I., Cheung, K. C. and Bizzotto, D., "Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide Onto Gold Electrodes: Creating Thin Electrochemically Active and Optically Transparent Overlayers," *Electrochim. Acta.* **319**, 649-656(2019).
15. Garcia-Gomez, A., Duarte, R. G., Eugenio, S., Silva, T. M., Carmezim, M. J. and Montemor, M. F., "Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide/cobalt Oxide Composite for Charge Storage Electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, **755**, 151-157(2015).
16. Mani, V., Devadas, B. and Chen, S.-M., "Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase at Electrochemically Reduced Graphene Oxide-multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid Material Modified Electrode for Glucose Biosensor," *Biosens. Bioelectron.*, **41**, 309-315(2013).
17. Zhu, W., Gao, H., Zheng, F., Huang, T., Wu, F. and Wang, H., "Electrodeposition of Graphene by Cyclic Voltammetry on Nickel Electrodes for Microbial Fuel Cells Applications," *Int. J. Energy Res.*, 1-11(2019).
18. Yang, J., Strickler, J. R. and Gunasekaran, S., "Indium Tin Oxide-coated Glass Modified with Reduced Graphene Oxide Sheets and Gold Nanoparticles as Disposable Working Electrodes for Dopamine Sensing in Meat Samples," *Nanoscale*, **4**, 4594-4602(2012).
19. Haque, A.-M. J., Park, H., Sung, D., Jon, S., Choi, S. Y. and Kim, K., "An Electrochemically Reduced Graphene Oxide-based Electrochemical Immunosensing Platform for Ultrasensitive Antigen Detection," *Anal. Chem.*, **84**, 1871-1878(2012).
20. Moghazi, M. A. A., Shareef, S. A., Wong, H. Y. M. and Zaman, M., "Synthesis of Graphene on Conducting Substrate by Electrochemical Deposition Method," *Am. J. Appl. Sci.*, **14**, 324-334(2017).
21. Jeon, W.-Y., Choi, Y.-B. and Kim, H.-H., "Disposable Non-enzymatic Glucose Sensors Using Screen-printed Nickel/carbon Composites on Indium Tin Oxide Electrodes," *Sensors*, **15**, 31083-31091(2015).
22. Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C. and Luo, S., "Direct Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Application," *Electrochem. Commun.*, **13**, 133-137(2011).
23. Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F. and Zhang, H., "Direct Electrochemical Reduction of Single-layer Graphene Oxide and Subsequent Functionalization with Glucose Oxidase," *J. Phys. Chem. Lett.*, **113**, 14071-14075(2009).
24. Yang, J., Strickler, J. R. and Gunasekaran, S., "Indium Tin Oxide-coated Glass Modified with Reduced Graphene Oxide Sheets and Gold Nanoparticles as Disposable Working Electrodes for Dopamine Sensing in Meat Samples," *Nanoscale*, **4**, 4094-4602(2012).
25. Dharuman, V., Hahn, J. H., Jayakumar, K. and Teng, W., "Electrochemically Reduced Graphene-gold Nano Particle Composite on Indium Tin Oxide for Label Free Immuno Sensing of Estradiol," *Electrochim. Acta.* **114**, 590-597(2013).
26. Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A. and Pumera, M., "Electrochemistry of Graphene and Related Materials," *Chem. Rev.* **114**, 7150-7188(2014).
27. Rui, B., Yang, M., Zhang, L., Jia, Y., Shi, Y., Histed, R., Liao, Y., Xie, J., Lei, F. and Fan, L., "Reduced Graphene Oxide-modified Biochar Electrodes via Electrophoretic Deposition with High Rate Capability for Supercapacitors," *J. Appl. Electrochem.*, **50**, 407-420(2020).
28. Pham, H. D., Pham, V. H., Oh, E.-S., Chung, J. S. and Kim, S., "Synthesis of Polypyrrol-reduced Graphene Oxide Composites by In-situ Photopolymerization and Its Application as a Supercapacitor Electrode," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 125-129(2012).
29. Glass, D. E. and Prakash, G. K., "Effect of pH on the Reduction of Graphene Oxide on Its Structure and Oxygen Reduction Capabilities in the Alkaline Media," *Electroanalysis*, **30**, 1-9(2018).
30. Cui, F. and Zhang, X., "A Method Based on the Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode for Sensitive Detection of Theophylline," *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 167-173(2013).
31. Brainina, K. Z., Tarasov, A. V. and Vidrevich, M. B., "Silver Chloride/ferricyanide-based Quasi-reference Electrode for Potentiometric Sensing Applications," *Chemosensors*, **8**, 15(2020).
32. Gong, K., Xu, F., Grunewald, J. B., Ma, X., Zhao, Y., Gu, S. and Yan, Y., "All-soluble All-iron Aqueous Redox-flow Battery," *ACS Energy Lett.*, **1**, 89-93(2016).
33. Szroeder, P., Tsierekzos, N.G., Walczyk, M., Strupinski, W., Gorska-Pukownik, A., Strzelecki, J., Wiwatowski, K., Scharff, P. and Ritter, U., "Insights Into Electrocatalytic Activity of Epitaxial Graphene on SiC from Cyclic Voltammetry and ac Impedance Spectroscopy," *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 2555-2562(2014).
34. Pruna, A. L., Rosas-Laverde, N. M. and Mataix, D. B., "Effect of Deposition Parameters on Electrochemical Properties of Polypyrrol-graphene Oxide Films," *Materials*, **13**, 624(2020).
35. Azman, N. Z. M., Zainai, P. N. S. and Ahmad, S. A. A., "Enhancement the Electrochemical Conductivity of a Modified Reduced Graphene Oxide/calixarene Screen-printed Electrode Using Response Surface Methodology," *Plos One*, **15**, e0234148(2020).
36. Donini, C. A., Silva, M. K. L., Bronzato, G. R., Leao, A. L. and Cesarino, I., "Evaluation of a Biosensor Based on Reduced Graphene Oxide and Glucose Oxidase Enzyme on the Monitoring of Second-generation Ethanol Production," *J. Solid State Electrochem.*, **24**, 2011-2018(2020).
37. Haque, S. Nasa, A., Inamuddin, and Rahman, M. M., "Applications of Chitosan (CHI)-reduced Graphene Oxide (rGO)-polyaniline (PAni) Conducting Composite Electrode for Energy Generation in Glucose Biofuel Cells," *Sci. Rep.*, **10**, 10428(2020).

#### Authors

**Xue Wang:** Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang, 725000, China

**Ke Shi:** Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

**Chang-Joon Kim:** Professor, Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea