

평탄 및 나노다공성 ITO 전극의 고분자 표면 개질에 따른 촉매 안정성 및 선택성 비교 연구

김유리[†] · 김규식[†] · 서민지^{*}

한국교원대학교 화학교육과

(2026년 1월 2일 접수 : 2026년 1월 13일 수정 : 2026년 1월 13일 채택)

Comparative Study on the Stability and Selectivity of Polymer-Modified Planar and Nanoporous ITO Electrodes

Yuri Kim[†], Kyu Sik Kim[†], and Minjee Seo^{*}

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education,
Cheongju-si, Chungbuk 28173, Republic of Korea

(Received January 2, 2026 : Revised January 13, 2026 : Accepted January 13, 2026)

초 록

바이오센서 분야에서는 촉매 물질의 안정성을 향상시키거나 전극에 선택성을 부여하기 위해 나피온(Nafion), poly(vinyl alcohol)(PVA), 키토산(chitosan), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA) 등의 고분자층을 전극 표면에 도입하는 방법들이 보고되어 왔다. 본 연구에서는 이러한 고분자 보호층 도입에 따른 효과를, 상대적으로 덜 탐구된 ITO 전극을 대상으로, (1) 촉매 물질의 안정성 향상과 (2) 전하 선택적 전기화학 측정 가능성 측면에서 평가하였다. 아울러 평탄 ITO와 나노다공성 구조를 갖는 ITO 전극을 비교하여, 고분자 보호층의 효과가 보다 뚜렷하게 발현되는 지지체를 규명하고자 하였다. 이를 통해 ITO 기반 바이오센서 설계 및 제작 전략을 확장할 수 있는 근거를 제시한다.

Abstract : In the field of biosensors, polymer thin films such as Nafion, poly(vinyl alcohol) (PVA), chitosan, and cellulose acetate (CA) have been introduced onto electrode surfaces to enhance the stability of catalytic materials and/or impart electrode selectivity. In this study, we investigated indium tin oxide (ITO) electrodes—whose modification with polymer protective layers has been relatively less explored—and evaluated the effects of polymer-layer incorporation in terms of (1) improved stability of the catalytic material and (2) the feasibility of charge-selective electrochemical detection. In addition, by comparing planar ITO with nanoporous-structured ITO electrodes, we aimed to identify the support that more clearly exhibits the protective effect and stability provided by the polymer layer. These findings provide a basis for expanding design and fabrication strategies for ITO-based biosensors.

Keywords : Indium Tin Oxide, Nanoporous Electrodes, Electrochemical Sensor, Prussian Blue

[†]These authors contributed equally to this work

*E-mail: mjseo@knue.ac.kr

1. 서 론

투명 전도성 산화물(Transparent conducting oxide, TCO)의 한 종류인 인듐 주석 산화물(Indium-Tin oxide, ITO)은 인듐 산화물(In_2O_3) 격자에 주석(Sn)이 도핑되어 있는 구조로, 높은 전기 전도성과 우수한 광학적 투명성을 동시에 갖는다.¹⁾ 이러한 특성으로 ITO는 평판 디스플레이²⁾ 및 태양광 전지³⁾ 등의 소재로 널리 활용되어 왔으며, 투명 전극으로서 색 변화 관찰이 용이하다는 점에서 전기 변색 센서에도 적용되어 왔다.^{4,5)} 전기화학적 관점에서 ITO는 낮은 배경 전류, 넓은 전위 창(potential window), 우수한 전극 재현성을 나타내며, 표면 개질(surface modification)이 용이하여 다양한 바이오센서 플랫폼에 폭 넓게 사용된다.^{6,7)} 또한 ITO를 다공성 구조로 제작하여 유효 표면적을 증가시킨 연구도 활발히 이루어져 왔다. 다공성 ITO는 높은 표면적을 기반으로 더 많은 기능성 물질을 고정할 수 있어, 분석 대상에 대한 신호 세기와 민감도를 향상시킬 수 있는 가능성이 보고된 바가 있다.⁸⁻¹⁰⁾

한편, 바이오센서에 활용되는 촉매 물질의 안정성을 향상시키거나, 전극의 선택성을 부여하기 위해 나피온(nafion), poly (vinylalcohol) (PVA), 키토산(chitosan), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA) 등의 전도성 또는 비전도성 고분자층을 전극 표면에 도입하는 방법들이 보고되어 왔다. 이러한 고분자층은 촉매 물질을 물리·화학적으로 보호하여 열화(degradation)를 억제하거나, 전하 선택적 투과 특성을 이용해 방해 물질의 접근을 제어함으로써 센서 성능을 개선하는 전략으로 활용된다.

대표적인 예로, 프리시안 블루(prussian blue, PB)는 사이아나이드(CN^-) 리간드가 Fe(II) 및 Fe(III)에 배위된 형태의 금속-리간드 물질로, 매우 낮은 전위(Ag/AgCl 대비 약 0 V)에서 과산화수소(H_2O_2)의 환원에 대한 높은 촉매 활성을 나타내어 바이오센서에 널리 적용되어 왔다.¹¹⁻²⁰⁾ 그러나 PB는 반복적인 산화-환원 과정에서 내구성이 저하되거나, 중성 pH 조건에서 안정성이 낮아, 생리적 pH에서 구동되는 바이오센서로 적용하는 데 한계가 있다.^{12,17,21,22)} 특히 H_2O_2 환원 과정에서 전극 표면에 국소적으로 생성되는 OH^- 가 PB 분해를 가속할 수 있음이 보고되었다.^{14,23)} 이러한 문제를 완화하기 위해 PB 표면에 고분자 보호층을 도입하여 안정성을 향상시키는 접근이 제시되어 왔다.^{12,22,24,25)}

고분자층 도입은 전극의 선택성 향상에도 활용되어 왔다. 예를 들어, 신경전달물질인 도파민(dopamine, DA)의 전기화학적 측정에서는 유사한 전위 영역에서 산화되는 아스코르브산(ascorbic acid, AA)과 요산(uric acid, UA)이 대표적인 방해물질로 작용한다. 이에 따

라 전극 표면을 양이온 교환 고분자인 나피온으로 개질하고, 특정 pH 영역에서 DA와 AA/UA가 서로 다른 전하를 띠는 점을 이용해 전하 선택적 투과를 유도하여 DA를 선택적으로 검출하는 연구들이 수행되어 왔다.²⁶⁻²⁸⁾

이와 같은 전극 고분자 개질 연구는 주로 유리 탄소(glassy carbon, GC),^{22,26,28,29)} 탄소 나노튜브¹²⁾, 금²⁴⁾ 전극 등을 중심으로 진행되어 왔으나, ITO 전극을 대상으로는 한 연구는 상대적으로 제한적이다. 이에 본 연구에서는 평탄 ITO (flat ITO) 및 나노다공성 ITO (nanoporous ITO, npITO) 전극에 고분자 보호층을 도입하고, 촉매 물질의 안정성 향상과 전하 선택성 구현 가능성 측면에서 그 효과를 평가하였다. 첫째, 전극에 도금된 Prussian Blue (PB)의 중성 용액 내 안정성을 향상시키기 위해 고분자 보호층을 도입하고, 반복 구동 시 전극 안정성 관점에서 그 효과를 검증하였다. 둘째, ITO 전극 표면에 형성된 고분자층이 전하 선택적 투과 특성을 부여함으로써 전하 선택적인 전기화학 측정이 가능한지를 평가하였다. 그 결과, 특히 나노다공성 구조를 가지는 ITO 전극이 안정성과 선택성 측면에서 고분자 보호층 개질에 적합한 지지체를 확인하였다. 이는 ITO 기반 전기화학 센서의 적용 범위를 확장하는 동시에 안정적이고 효율적인 센서 제작 전략을 제시한다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

과산화수소(H_2O_2), 염산(HCl), 염화 칼륨(KCl), 페리시안화 칼륨($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 염화 철(FeCl_3), 질산 칼륨(KNO_3), 나피온(NafionTM perfluorinated resin solution), 키토산(Poly(D-glucosamine)), 폴리비닐아세테이트(poly(vinyl acetate)), 아세트산(CH_3COOH), 아스코르브산(L-ascorbic acid), 요산(uric acid), 도파민(dopamine hydrochloride) 및 ITO 기판(Indium tin oxide coated glass slides)은 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용하였다. 이소프로판올(isopropyl alcohol)은 삼천(SAMCHUN), 아세톤은 대정(DAEJUNG), ITO 나노입자 분말은 Lihochem, FTO 기판은 Techinstro에서 구매하였고, 실험에 사용된 모든 수용액은 초순수 탈이온수(저항 18.2 M)를 이용해 제조되었다.

2.2 Flat ITO 및 npITO 전극 제작

Flat ITO 전극 제작을 위해 평탄한 ITO 기판을 차례대로 아세톤, 이소프로판올, 탈이온수에서 각각 20분간 초음파 세척한 뒤 질소 기체로 건조하였다. ITO 전극 한쪽 끝에 알루미늄 전도성 테이프를 부착

한 후, 전극의 일부분(직경 4 mm)을 전기도금 테이프 (3M™ Electroplating Tape 470)를 이용하여 선택적으로 드러내었다. 제조된 전극은 탈이온수로 세척한 후 전기화학적 측정에 사용하였다.

npITO 전극 제작을 위해서 ITO 나노입자 분말(직경 30–40 nm)은 아세톤 및 에탄올로 수차례 세척하여 불순물을 제거한 후, 5 M 아세트산/에탄올 혼합 용액에 분산시켰다. 기관으로는 고온에 대한 저항성이 높은 플루오린 도핑 산화 주석(Fluorine doped tin oxide, FTO)을 사용하였으며, 이를 아세톤, 이소프로판알코올, 탈이온수에서 세척하고, 잔존 유기 오염물 제거를 위해 플라즈마 처리를 추가로 수행하였다. 앞서 제작한 ITO 나노입자 분산액을 FTO 기관 위에 스핀 코팅(spin coating) 방식으로 도포하였다. 이때, 균일한 나노다공성 박막 형성을 위해 ITO 나노입자 분산액은 ITO 나노입자 현탁액(slurry)을 짧게 원심 분리함으로써 뭉친 나노입자 덩어리를 가라앉히고, 얻어지는 맑은 상층액을 사용하였다. 스핀 코팅 횟수를 1–4회로 조절하여 나노다공성 ITO 층의 두께를 제어하였으며 스핀 코팅 횟수에 따라 얻어진 전극을 편의상 npITO×1–npITO×4로 지칭하였다. 반복 코팅 시, 각 코팅 단계 후 100 °C에서 10분간 건조 과정을 수행하였다. 형성된 ITO 나노다공성 박막은 전기 전도도 향상을 위해 두 단계의 열처리를 수행하였다. 먼저 대기 분위기에서 500 °C로 1시간 열처리한 후, 포밍 가스(forming gas, 5% H₂/Ar) 분위기에서 300 °C로 1시간 추가 열처리를 진행하였다. 열처리는 관형로(tube furnace, Thermal CVD System, SciEnTech)를 이용하였다.

2.3 ITO 전극 위 PB 증착 및 고분자 보호층 형성 방법

PB를 ITO 전극 위에 전기화학적으로 증착시키기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 및 펄스 시간전류법(pulsed chronoamperometry, pulse CA)을 이용해 PB를 flat ITO와 npITO에 증착하였다.³⁰⁾ PB 도금 용액으로는 0.1 M KCl/ 0.1 M HCl을 바탕 전해질 용액으로 하여 2.5 mM K₃Fe(CN)₆ 및 2.5 mM FeCl₃을 첨가하였다. 이후, flat ITO 및 npITO 전극에 CV 또는 pulse CA 방법으로 PB를 증착하였다. CV 증착은 0.3 V–0.8 V의 전위 범위에서 40 mV/s의 주사 속도로 10 cycle 수행하였다. Pulse CA 증착은 0.35 V (0.01 s)와 0.55 V (0.10 s)를 번갈아 인가하는 과정을 50회 반복하였다. PB 증착 후 박막의 안정화를 위한 전극 활성화(activation) 단계에서는 0.1 M KCl/0.1 M HCl 용액에서 CV를 수행하였으며, 0.5 V에서 –0.1 V의 전압 범위에서 주사 속도 40 mV/s 로 30 cycle 진행하였다.

PB 보호층 형성을 위한 고분자는 Nafion, Chitosan, PVAc를 사용하였다. Nafion과 Chitosan은 에탄올에 0.5 wt% 농도로 희석하여 준비하였으며, PVAc는 아세트산 용액(1 wt%)에 0.5 wt%로 희석하여 준비하였다. 각 고분자 용액 10 μL를 전극 표면에 점적(drop-casting) 후 상온에서 2시간 이상 용매를 충분히 건조시켜 고분자 보호층을 형성시켰다.

2.4 전기화학 측정 방법

모든 전기화학 측정은 CH instruments사의 전위차계(potentiostat, CHI 760)를 사용하였으며, 측정 시 기준 전극으로는 은/염화은(Ag/AgCl (3 M NaCl)) 전극을, 상대 전극으로는 백금(Pt) 전극을 사용하였다.

PB를 활용한 H₂O₂의 전기화학적 측정은 다음과 같이 수행하였다. 먼저 작업 전극을 H₂O₂이 없는 인산 완충 용액(pH 7.0)에 담근 후 –0.1 V의 환원 전위를 충분한 시간 동안 인가하여 PB 박막을 PW 상태로 환원시키고, 전극을 H₂O₂가 일정량 있는 pH 7.0 인산 완충 용액에 담그고 PW가 H₂O₂와 2분 동안 반응하여 산화되도록 하였다. 이 과정에서 반응한 H₂O₂ 농도에 비례하여 PB가 재생성되며, –0.1 V의 환원 전압에서 재생성된 PB의 환원 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 npITO 전극의 특성 평가

형성된 npITO 전극 중 npITO×1와 npITO×4의 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. ITO 나노입자를 스핀코팅 1회만 도포한 npITO×1 전극은 기관 표면 중간중간에 빈 공간이 관찰되며, 나노입자가 불연속적으로 분포한 형태를 보였다. 이러한 구조는 나노다공성 네트워크가 형성된 전극보다는 ITO 나노입자 전극 (ITO nanoparticle electrode)에 가까운 것으로 판단된다. 반면, npITO×4 전극에서는 ITO 나노입자가 충분히 적층되어 입자 사이에 나노동공(nanopore)이 형성된 3차원 나노다공성 구조를 이룬 것으로 보인다.

npITO 전극들의 상대적인 전극 면적을 정량화하기 위해, 서로 다른 주사 속도에서 CV를 측정하고, 각 주사 속도에서의 충전 전류(charging current)를 주사 속도에 대해 도시하여 얻은 기울기(=이중층 정전용량, C_{dl})로부터 전극들의 유효 면적 비를 추정하였다.³¹⁾ 이때, 편의상 flat ITO 전극은 거칠기 계수(roughness factor)가 1인 이상적인 전극으로 가정하였으며, 이에 따라 유효 면적(A_{eff})은 전극의 기하학적 면적인 0.126 cm² (직경 4 mm 원 면적)과 동일하다고 설정하였다.

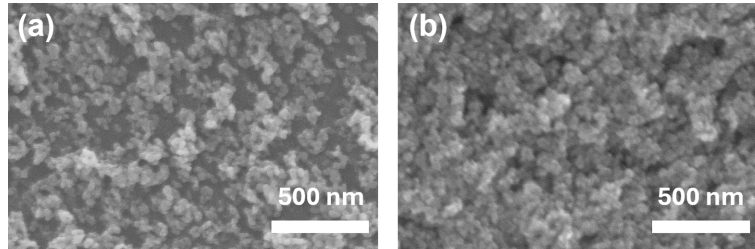


Fig. 1. Top view FESEM images of (a) npITO×1 and (b) npITO×4.

Table 1. Effective surface area and relative surface area of flat ITO and nanoporous ITO electrodes (The numbers in parentheses indicate the standard deviation).

	유효 면적 (cm ²)	상대 면적비
Flat ITO	0.126	1
npITO×1	0.594 (0.026)	4.92 (0.20)
npITO×2	1.23 (0.095)	10.20 (0.75)
npITO×4	2.45 (0.096)	20.29 (0.76)

이를 기준으로 npITO 전극들의 유효 면적을 산출하였고, 그 결과는 Table 1에 정리하였다. 또한 전극 간 비교가 용이하도록 flat ITO 대비 상대 면적 비도 함께 나타내었다. 이로부터 npITO 전극은 ITO 나노입자 적층으로 인해 flat ITO 대비 유효 면적이 증가하며, 그 면적은 ITO 나노입자 스핀코팅 횟수에 따라 비례하여 증가하는 경향을 확인하였다.

3.2 ITO 전극에 도금된 Prussian blue의 특성 및 검출 성능 평가

고분자 보호층 도입에 따른 Prussian Blue (PB)의 안정성을 향상 효과를 평가하기에 앞서, ITO 전극의 종류 및 PB 증착 방법에 따라 형성되는 PB 박막의 특성을 비교 및 평가하였다. Flat ITO와 npITO

(npITO×1–npITO×4) 전극에 대해 pulse CA와 CV 기반의 PB 증착을 각각 적용하였다.

ITO 전극 위에 형성된 PB의 상대적 도금량을 정량화하기 위해 0.1 M KCl/0.1 M HCl 용액에서 CV를 측정하고, PB 환원 과정에서 나타나는 환원과 (cathodic wave)를 적분하여 전하량(Q)을 산출하였다 (Fig. 2a). 이때, PB 증착 이전에 얻어진 충전 전류에 의한 전하량은 제외함으로써, PB 환원에 의한 전하량(Q_{PB})만을 추출하였으며, 이를 전극에 도금된 PB의 양으로 정의하였다. Fig. 2b는 Q_{PB} 를 전극의 겉보기 면적(A_{geo})으로 정규화하여 나타낸 결과로, 도금 방법에 따른 PB 도금량은 pulse CA 대비 CV 조건에서 더 크게 나타났다. 또한 동일 증착 조건에서는 flat ITO < npITO×1 < npITO×2 < npITO×4 순으로 증가하는 경향을 보였다.

한편, 도금된 PB 양을 전극 유효 면적(A_{eff})으로 나눠준 값 Q_{PB}/A_{eff} 를 비교하면, 증착 방법과 무관하게 npITO 전극에서는 나노다공성 층의 두께가 얇을수록 Q_{PB}/A_{eff} 가 대체로 증가하는 경향이 관찰되었으며, flat ITO에서의 Q_{PB}/A_{eff} 가 npITO 대비 더 크게 나타났다. 이는 나노다공성 구조 내부로 PB 전구체의 확산이 제한되어, 다공성 층이 두꺼워질수록 기공 내부에 실제로 형성되는 PB의 양이 감소하기 때문으로 해석된다.

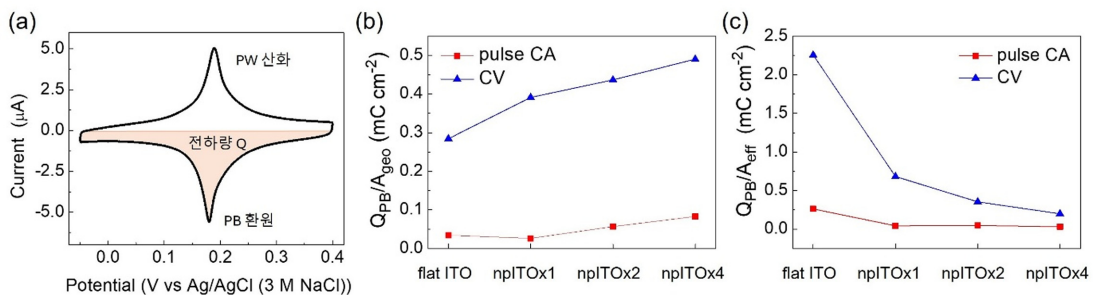


Fig. 2. (a) Cyclic Voltammogram of the PB/PW redox couple and the corresponding reduction charge(Q) of PB. (b–c) Amount of PB deposited by different deposition methods (CV and pulse CA 50) on flat ITO and npITO electrodes, normalized by the (b) geometric area (Q_{PB}/A_{geo}) and the (c) effective area (Q_{PB}/A_{eff}), respectively.

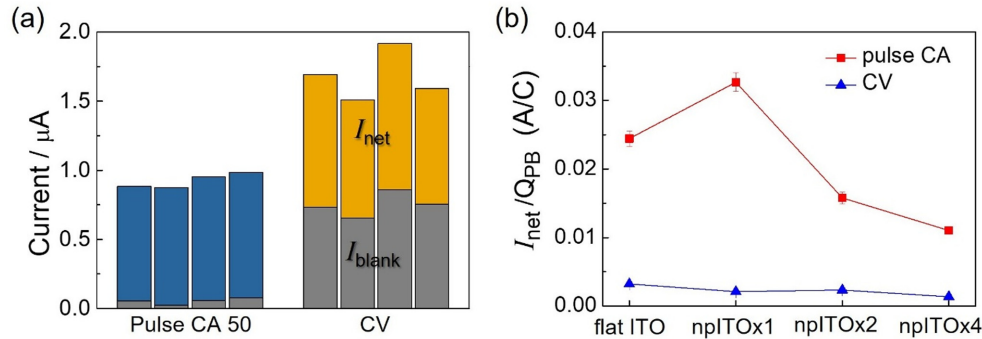


Fig. 3. (a) Current responses to $0.1 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ for PB films prepared by different deposition methods (pulse CA, CV). Within each deposition method, the bars represent, in order, flat ITO, npITO \times 1, npITO \times 2, npITO \times 4 electrodes. (b) I_{net} corresponding to H_2O_2 response normalized by the amount of deposited PB ($I_{\text{net}}/Q_{\text{PB}}$) for PB films prepared by pulse CA and CV.

또한, 나노다공성 구조를 형성하지 않은 npITO \times 1에서도 flat ITO 대비 PB 도금량이 낮게 관찰되었는데, 이는 flat ITO와 ITO 나노입자 기반 전극 간의 결정면(facet) 및 표면 특성 차이 또한 PB 도금에 영향을 끼친 것으로 보인다.

다음으로, ITO 전극의 종류와 PB 증착 방법이 H_2O_2 검출 성능에 미치는 영향을 평가하기 위해, 제작된 PB/ITO 전극을 이용하여 H_2O_2 에 대한 전기화학적 신호를 측정하였다. 실험 방법에 기술한 바와 같이, H_2O_2 와의 반응에 의해 재생성된 PB를 -0.1 V (vs. Ag/AgCl (3 M NaCl))에서 환원시키며 얻어지는 전류($I_{\text{H}_2\text{O}_2}$)를 측정하였고, 동일 조건에서 바탕 용액으로부터 blank 전류(I_{blank})도 함께 얻었다. Fig. 3a에서 막대의 전체 높이는 $I_{\text{H}_2\text{O}_2}$, 하단의 회색 영역은 I_{blank} , 그리고 색상 영역은 H_2O_2 에 의한 순 전류($I_{\text{net}}=I_{\text{H}_2\text{O}_2}-I_{\text{blank}}$)를 나타낸다.

CV 기반 증착 조건은 PB 도금량이 가장 크므로, $I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 또한 가장 크게 나타났으나, 동시에 I_{blank} 역시 다른 조건 대비 크게 증가하였다. 그 결과, blank의 신호를 보정한 I_{net} 는 다른 증착 방법과 유사한 수준으로 나타나, PB 도금량의 단순 증가가 유효 신호 향상으로 이어지지 않음을 확인하였다. 더 나아가 I_{net} 을 증착된 PB 양으로 정규화한 $I_{\text{net}}/Q_{\text{PB}}$ 는 PB 단위 도금량 당 H_2O_2 검출 효율을 나타내는 지표로 해석될 수 있는데, 이 값은 CV 기반 증착보다 pulse CA 기반 증착에서 월등히 높게 나타났다(Fig. 3b). 특히 pulse CA 조건 중에서도 npITO \times 1 전극이 가장 우수한 $I_{\text{net}}/Q_{\text{PB}}$ 값을 보여, PB 활용 효율 측면에서 최적의 전극 및 PB 증착 조합임을 시사한다.

3.3 고분자 보호층 도입 전후 PB의 안정성 평가

다음으로, ITO 전극에서 고분자 보호층 도입이

Prussian Blue (PB)의 안정성에 미치는 영향을 평가하였다. ITO 전극 구조에 따른 효과를 명확히 비교하기 위해, 본 안정성 평가는 flat ITO와 나노다공성 npITO \times 4 전극 두 가지를 대상으로만 수행하였다. PB 증착 방법으로는 앞선 결과에서 PB 증착량 대비 검출 성능이 상대적으로 우수한 pulse CA 방법을 적용하였다. ITO 전극에 PB를 도금한 직후, 박막의 안정화를 위해 전극 활성화 단계를 수행하였으며(실험 방법 참조), 이후 중성 조건의 전해질($0.1 \text{ M KCl}/0.1 \text{ M}$ 인산 완충 용액, pH 7.0)에서 PB의 안정성을 평가하였다. 안정성 평가는 CV를 25회 반복 측정하는 동안 PB의 산화 피크 전류의 변화를 추적하는 방식으로 수행하였다.

Fig. 4a는 고분자 보호층을 도입하지 않은 flat ITO 및 npITO \times 4 전극에서, 중성 용액 내 CV 반복 측정에 따른 PB의 전기화학적 거동 변화를 나타낸다. PB가 산화-환원을 반복하는 과정에서 용액 내 OH $^-$ 에 의한 PB 격자의 공격, PB 격자 내 Fe(III) 이온의 용출, 그리고 K $^+$ 이온 치환 등의 현상이 복합적으로 발생함에 따라, cycle이 반복되면서 PB 산화-환원 피크 전류가 점진적으로 감소하는 경향이 관찰되었다.

PB 손상 정도 비교의 편의를 위해 CV로부터 얻은 산화 피크 전류를 첫 번째 cycle의 산화 피크 전류로 정규화하여 상대 피크 전류 변화를 나타내었다(Fig. 4b). 고분자 보호층을 도입하지 않은 flat ITO와 npITO \times 4 전극을 비교한 결과, npITO \times 4에서 피크 전류 감소 폭이 flat ITO 대비 더 작게 나타나, npITO에 입혀진 PB의 안정성이 상대적으로 높음을 확인하였다. 이는 (i) 나노다공성 ITO 표면에 형성된 PB가 구조적으로 더 안정한 형태로 존재하거나, 또는 (ii) PB로부터 용출된 Fe(III) 종이 기공 내에 갇혀 반복적인 산화-환원 과정 중 복구에 기여할 가능성에 기인한

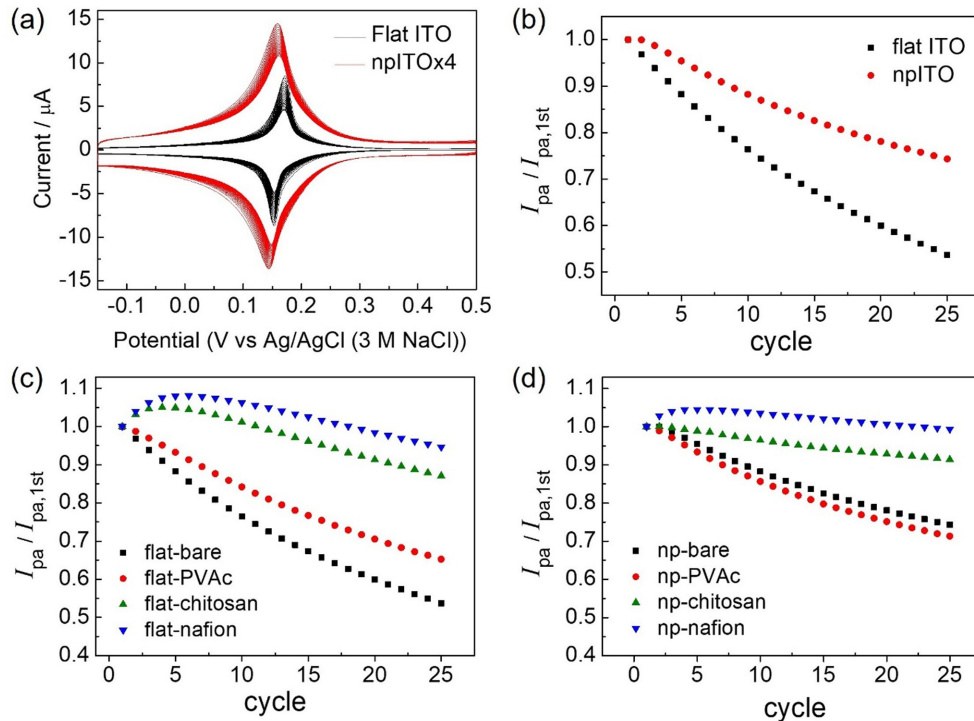


Fig. 4. (a) Cyclic Voltammograms recorded for 25 consecutive cycles in 0.1 M KCl/ 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) at flat ITO and npITO×4 electrodes after PB deposition. (b–d) Anodic peak currents normalized to the first anodic peak current of the corresponding electrode. (b) Comparison between flat ITO and npITO electrodes without polymer layers. Comparison of (c) flat ITO and (d) npITO with and without polymer layers (nafion, chitosan and PVAc).

것으로 해석될 수 있다.

이후 PB가 도금된 ITO 전극 표면에 고분자 보호층을 도입하고, 이에 따른 PB 안정성 향상 효과를 비교하였다. 보호층 형성을 위해 Nafion, Chitosan, poly(vinyl acetate)(PVAc)를 사용하였으며, 각 고분자를 동일한 농도로 희석한 용액을 PB가 증착된 전극 표면에 drop-casting 한 뒤 충분히 건조하여 박막을 형성하였다. 이때, 고분자 박막 도입은 전해질과 접촉하는 PB의 유효 면적을 감소시켜 산화·환원에 참여하는 PB의 양에 영향을 줄 수 있으므로, 안정성 평가에 앞서 이를 먼저 확인하였다. 이를 위해 고분자층 도입 전·후로 CV를 측정하고, PB 환원 과정에서 나타나는 환원파(cathodic wave)를 적분하여 전하량(Q)을 산출한 뒤, 고분자층 도입 전 대비 전하량 변화율(%)을 Table 2에 정리하였다. 그 결과, 전반적으로 PVAc에서 PB 전하량 감소 폭이 가장 크게 나타났으며, flat ITO와 npITO 전극 간 감소 폭은 유사한 수준을 보였다. 전반적으로 고분자 보호층 도입에 따라 PB 전하량이 감소하였으나, 전기화학적 측정을 수행하는 데에는 큰 제약이 없는 수준임을 확인하였다.

Table 2. Percentage change (%) in the PB reduction charge upon the introduction of a polymer layer.

	Flat ITO	npITO
Nafion	-7.01%	-6.57%
Chitosan	-9.82%	-5.67%
PVAc	-9.03%	-11.14%

다음으로, 고분자 보호층 도입에 따른 PB의 안정성을 평가하기 위해 중성 용액에서 25 cycle 동안 CV를 측정하며 산화 피크 전류 변화를 추적하였다. Fig. 4b와 동일한 방식으로, 각 전극에서 얻은 산화 피크 전류를 첫 번째 cycle의 산화 피크 전류로 정규화하여 상대 전류 변화를 산출하였고, 그 결과를 Fig. 4c–d에 제시하였다.

Flat ITO 전극의 경우(Fig. 4c), 고분자 보호층이 없는 조건에서 PB 전류 감소가 가장 크게 나타나 안정성이 가장 낮았으며, 고분자 보호층 도입 시 전류 감소폭이 완화되어 PB 안정성이 향상됨을 확인하였다. 그럼에도 불구하고, 반복적인 CV 구동에 따른 PB 열화로 전류가 점진적으로 감소하는 경향은 여전히 관

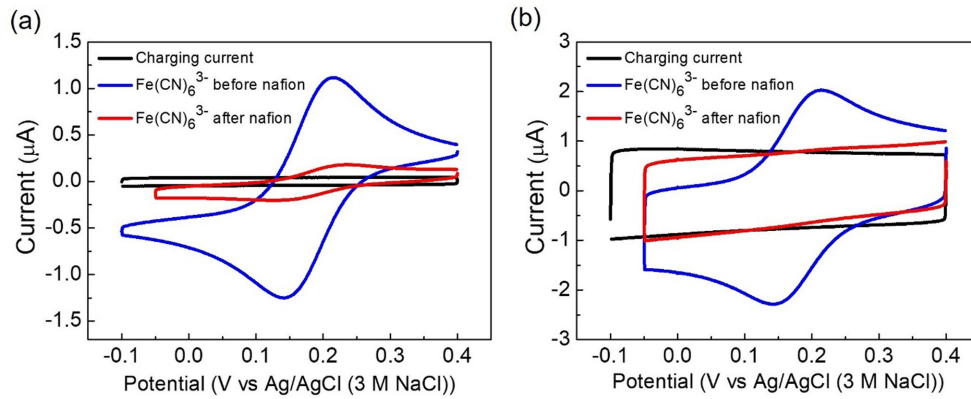


Fig. 5. Cyclic Voltammograms of $100 \mu\text{M Fe(CN)}_6^{3-}$ recorded in 50 mM KNO_3 electrolyte (pH 7.0) before and after Nafion coating, and charging currents recorded in the same electrolyte at (a) flat ITO and (b) npITO \times 4 electrode, with scan rate of 25 mV s^{-1} .

찰되었다. 첫 번째 cycle 대비 마지막(25번째) cycle에서의 상대 전류 값은 PVAc (53.7%), chitosan (87.1%), Nafion (94.6%) 순으로 높게 나타나, 안정성 향상 효과는 PVAc < chitosan < Nafion 순으로 증가하였다. 한편, chitosan 및 Nafion 보호층에서는 초기 약 5회 cycle 동안 피크 전류가 일시적으로 증가하는 경향이 관찰되었는데, 이는 반복 측정 과정에서 고분자 층의 수화(hydration) 또는 미세한 재배열/부분 탈리로 인해 전해질에 노출되는 PB의 유효 면적이 증가했기 때문으로 해석될 수 있다.

npITO 전극의 경우(Fig. 4d), PVAc는 PB 안정성 향상에 기여하지 못하지만, 첫 CV cycle 대비 25번째 cycle의 상대 전류는 chitosan에서 91.4%, Nafion에서 99.4%로 나타나 안정성이 크게 향상됨을 확인하였다. 특히 chitosan 및 Nafion의 안정성 향상 효과는 flat ITO에서 관찰된 것보다 더 크게 나타났는데, 이는 나노다공성 전극의 구조적 및 표면 특성이 고분자 보호층을 보다 안정적으로 고정하여, 보호층의 유지 및 차단 효과를 강화했기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 PB뿐 아니라 다양한 촉매/전기활성 물질의 안정화 또는 전극 표면 고정을 위해 고분자 박막을 도입할 때, 나노다공성 구조의 ITO 지지체와 고분자 보호층의 조합이 유효한 전략이 될 수 있음을 시사한다.

3.4 Nafion의 음전하 물질 배제 효과

앞 절에서 나노다공성 npITO는 고분자 보호층을 안정적으로 고정하여 PB 안정성 향상에 유리한 지지체로 작용함을 확인하였다. 본 절에서는 npITO가 전하 선택적 측정(charge-selective sensing)을 위한 고분자 박막의 지지체로서도 적합하지, 음전하를 띠는 대표적

이온교환 고분자인 Nafion을 이용하여 평가하였다. Nafion은 고정 음전하를 갖는 고분자 전해질로서, 동일한 음전하를 띠는 간섭종의 전극 접근을 저해하여 전기화학적 신호를 감소시키는 것으로 알려져 있다.

먼저 Nafion 층의 음전하 반발 효과를 확인하기 위해, PB와 같은 촉매 물질을 입하지 않은 flat ITO 및 npITO \times 4 전극에 Nafion 박막을 형성한 뒤, 음전하를 띠는 표준 산화·환원 종인 Fe(CN)_6^{3-} 에 대한 전기화학적 신호를 측정하였다(Fig. 5). Flat ITO (Fig. 5a)는 Nafion 코팅 후 Fe(CN)_6^{3-} 의 산화·환원 전류가 크게 감소하였고, 산화 피크 전위는 약 0.21 V에서 0.23 V로 양의 방향으로 이동하였다. 다만, 충전 전류와 비교하면 피크 전류가 여전히 일부 관찰되어, Fe(CN)_6^{3-} 의 접근이 완전히 차단되지는 않았음을 시사한다. 반면, npITO \times 4 전극(Fig. 5b)의 경우 Nafion 코팅 후 산화·환원 피크가 거의 나타나지 않고, 충전 전류와 유사한 형태의 전류가 나타난다. 따라서 음전하 반응종의 배제 효과는 npITO \times 4에 Nafion을 도입한 경우가 flat ITO 대비 더 뚜렷하게 나타났다.

다음으로, flat ITO 및 npITO \times 4 전극에서 Nafion 도입 전후 아스코르브산(AA), 요산(UA), 그리고 도파민(DA)에 대한 전기화학적 신호를 측정하였다(Fig. 6). 전해질 용액인 pH 7.0 KNO_3 조건에서, DA ($\text{pK}_a=8.87$)는 양의 전하, AA ($\text{pK}_a=4.10$), UA ($\text{pK}_a=5.40$)는 음의 전하를 띠는 것으로 예상되므로, Nafion이 전하 선택적 막으로 작동한다면, DA에 대한 신호는 유지되거나 강화되는 반면, AA 및 UA의 신호는 억제될 것으로 기대된다.

Flat ITO 전극(Fig. 6a-c)에서는 Nafion 도입 후 AA 및 UA의 산화 전류가 크게 감소하였고, AA의

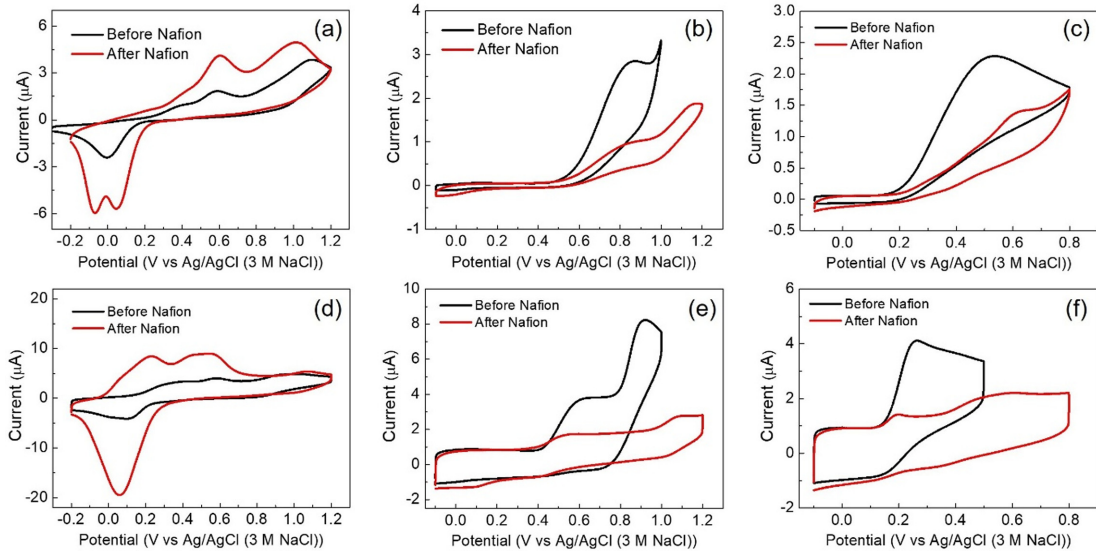


Fig. 6. Cyclic Voltammograms of 250 μM (a), (d) DA, (b), (e) UA, (c) (f) AA recorded in 50 mM KNO_3 electrolyte (pH 7.0) before and after Nafion coating at (a)–(c) flat ITO and (d)–(f) npITO \times 4 electrodes, with scan rate of 25 mV s^{-1} .

산화 피크 전위는 약 0.52 V에서 0.6 V 부근으로 이동하였다. 그럼에도 불구하고 0.6 V 및 0.8 V 부근에서 AA 및 UA에 기인한 산화 전류 피크가 여전히 관찰되어, Nafion에 의한 억제 효과가 부분적으로만 달성되었음을 보여준다. DA의 경우, Nafion 도입 후 0.6 V 부근의 산화 전류가 증가하는 것을 볼 수 있다.

npITO \times 4 전극(Fig. 6d–f)에서는 Nafion 도입 후 AA 및 UA의 전류가 크게 감소했을 뿐만 아니라, DA의 산화 피크 전위가 약 0.20 V로 이동하였다. 이는 flat ITO에서 DA 산화 피크가 0.60 V 부근에 위치하는 것과 비교하여 더 낮은 전위에서 DA 신호가 나타났으며, 상대적으로 양의 전위 영역에서 산화되는 AA 및 UA와의 피크 분리가 개선되었음을 의미한다. 종합하면, Nafion과 같은 전하 선택적 고분자 박막을 이용한 전하 선택적 전기화학 측정은 flat ITO보다 npITO 전극에서 더 효과적으로 구현될 수 있음을 확인하였다.

3. 결 론

본 연구에서는 전극 표면에 고분자 층을 도입하여 촉매 물질의 안정성을 향상시키거나 전극 선택성을 부여하는 전략이 ITO 전극에도 유효한지 검증하였다. 특히 ITO 전극의 구조 및 표면 특성이 고분자 개질 효과에 미치는 영향을 규명하기 위해, 평탄 ITO (flat ITO)와 나노다공성 ITO (npITO) 전극을 비교 대상으로 선정하였다.

촉매 물질의 안정성 측면에서는 Prussian Blue (PB)를 전기화학적으로 ITO 전극에 도금한 뒤 중성 조건에서 반복 측정을 수행하여 ITO 전극의 종류 및 보호층 고분자 종류에 따른 PB의 안정성 변화를 비교하였다. 또한 선택성 향상 측면에서는 Nafion의 음전하 배제 효과를 확인하기 위해 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 전기화학 신호를 관측하고, 이를 도파민(dopamine, DA) 검출에 응용 가능성을 평가하고자 아스코르브산(AA), 요산(UA), 도파민(DA)의 전기화학적 신호를 비교하였다.

그 결과, 나노다공성 ITO 전극에서는 평탄 ITO에 비해 고분자층이 보다 안정적으로 고정되어 PB 안정성 향상 효과가 더 크게 나타났으며, 고분자 층에 기반한 전하 선택성도 보다 효과적으로 구현되었다. 이러한 결과는 나노다공성 ITO가 고분자 보호층 기반의 안정화 및 선택성 부여 전략에 적합한 지지체를 시사하며, ITO 기반 바이오센서의 성능 향상을 위한 설계 및 제작 전략을 확장하는데 실질적인 근거를 제공한다.

References

1. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: electrical properties, *J. Appl. Phys.*, **83**(5), 2631–2645 (1998).
2. S. I. Kim, S. H. Cho, S. R. Choi, M. C. Oh, J. H. Jang, and P. K. Song, Crystallization and electrical properties of ITO: ce thin films for flat panel display applications, *Thin Solid Films*, **517**(14), 4061–4064 (2009).
3. H. Chen, T. Liu, B. Wnag, Z. Liu, Y. Li, Q. Zhao, N.

- Wnag, H. He, H. Liu, and Z. Guo, Highly efficient charge collection in dye-sensitized solar cells based on nanocomposite photoanode filled with indium-tin oxide interlayer, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **1(2)**, 356–363 (2018).
4. E. B. Aydin and M. K. Sezgintürk, Indium Tin Oxide (ITO): A promising material in biosensing technology, *TrAC. Trends Anal. Chem.*, **97**, 309–315 (2017).
 5. W. Xu, K. Fu, C. Ma, and P. W. Bohn, Closed bipolar electrode-enabled dual-cell electrochromic detectors for chemical sensing, *Analyst*, **141(21)**, 6018–6024 (2016).
 6. B.-K. Kim, J. Y. Lee, J. H. Park, and J. Kwak, Electrochemical detection of dopamine using a bare indium-tin oxide electrode and scan rate control, *J. Electroanal. Chem.*, **708**, 7–12 (2013).
 7. H. Silah, C. Erkmén, E. Demir, and B. Uslu, Modified indium tin oxide electrodes: electrochemical applications in pharmaceutical, biological, environmental and food analysis, *TrAC. Trends Anal. Chem.*, **141**, 116289 (2021).
 8. M. Seo, S. Y. Yeon, J. Yun, and T. D. Chung, Nanoporous ITO implemented bipolar electrode sensor for enhanced electrochemiluminescence, *Electrochim. Acta*, **314**, 89–95 (2019).
 9. D. Lin, K. D. Harris, N. W.C. Chan, and A. B. Jemere, Nanostructured indium tin oxide electrodes immobilized with toll-like receptor proteins for label-free electrochemical detection of pathogen markers, *Sens. Actuators B Chem.*, **257**, 324–330 (2018).
 10. M. Dulac, A. Melet, K. D. Harris, B. Limoges, E. Galardon, and V. Balland, An optical H₂S biosensor based on the chemoselective Hb-I protein tethered to a transparent, high surface area nanocolumnar electrode, *Sens. Actuators B Chem.*, **290**, 326–335 (2019).
 11. A. A. Karyakin, Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications, *Electroanalysis*, **13(10)**, 813–819 (2001).
 12. R. Li, X. Liu, W. Qiu, and M. Zhang, In vivo monitoring of H₂ O₂ with polydopamine and prussian blue-coated microelectrode, *Anal. Chem.*, **88(15)**, 7769–7776 (2016).
 13. F. Jia, C. Yu, J. Gong, and L. Zhang, Deposition of prussian blue on nanoporous gold film electrode and its electrocatalytic reduction of H₂O₂, *J. Solid State Electrochem.*, **12(12)**, 1567–1571 (2008).
 14. A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, and L. Gorton, On the mechanism of H₂O₂ reduction at prussian blue modified electrodes, *Electrochem. Commun.*, **1(2)**, 78–82 (1999).
 15. A. J. S. Ahammad, Hydrogen peroxide biosensors based on horseradish peroxidase and hemoglobin, *J. Biosens. Bioelectron.*, *s9* (2013).
 16. A. A. Karyakin and E. E. Karyakina, Prussian blue-based ‘artificial peroxidase’ as a transducer for hydrogen peroxide detection. application to biosensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **57(1–3)**, 268–273 (1999).
 17. F. Ricci and G. Palleschi, Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of prussian blue modified electrodes, *Biosens. Bioelectron.*, **21(3)**, 389–407 (2005).
 18. J.-D. Qiu, H.-Z. Peng, R.-P. Liang, and M. Xiong, Preparation of three-dimensional ordered macroporous prussian blue film electrode for glucose biosensor application, *Electroanalysis*, **19(11)**, 1201–1206 (2007).
 19. L. M. N. Assis, R. Leones, J. Kanicki, A. Pawlicka, and M. M. Silva, Prussian blue for electrochromic devices, *J. Electroanal. Chem.*, **777**, 33–39 (2016).
 20. R. Koncki, Chemical sensors and biosensors based on prussian blues, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **32(1)**, 79–96 (2002).
 21. F. Ricci, A. Amine, G. Palleschi, and D. Moscone, Prussian blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability, *Biosens. Bioelectron.*, **18(2–3)**, 165–174 (2003).
 22. S. Wu, J. Liu, X. Bai, and W. Tan, Stability improvement of prussian blue by a protective cellulose acetate membrane for hydrogen peroxide sensing in neutral media, *Electroanalysis*, **22(16)**, 1906–1910 (2010).
 23. N. A. Sitnikova, A. V. Borisova, M. A. Komkova, and A. A. Karyakin, Superstable advanced hydrogen peroxide transducer based on transition metal hexacyanoferrates, *Anal. Chem.*, **83(6)**, 2359–2363 (2011).
 24. X. Wang, H. Gu, F. Yin, and Y. Tu, A glucose biosensor based on prussian blue/chitosan hybrid film, *Biosens. Bioelectron.*, **24(5)**, 1527–1530 (2009).
 25. A. A. Karyakin, O. V. Gitelmacher, and E. E. Karyakina, Prussian blue-based first-generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose, *Anal. Chem.*, **67(14)**, 2419–2423 (1995).
 26. J. Chou, T. J. Ilgen, S. Gordon, A. D. Ranasinghe, E. W. McFarland, H. Metiu, and S. K. Buratto, Investigation of the enhanced signals from cations and dopamine in electrochemical sensors coated with nafion, *J. Electroanal. Chem.*, **632(1–2)**, 97–101 (2009).
 27. K. Wu and S. Hu, Determination of dopamine at a multi-wall carbon nanotube-nafion film coated glassy carbon electrode, *Microchim. Acta*, **144(1–3)**, 131–137 (2004).
 28. P.-Y. Chen, R. Vittal, P. -C. Nien, and K.-C. Ho, Enhancing dopamine detection using a glassy carbon electrode modified with MWCNTs, quercetin, and Nafion®, *Biosens. Bioelectron.*, **24(12)**, 3504–3509 (2009).
 29. Y. Li and X. Lin, Simultaneous electroanalysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid by poly (vinyl alcohol) covalently modified glassy carbon electrode, *Sens. Actuators B Chem.*, **115(1)**, 134–139 (2006).
 30. A. Goux, J. Ghanbaja, and A. Walcarius, Prussian blue electrodeposition within an oriented mesoporous silica film: preliminary observations, *J. Mater. Sci.*, **44(24)**, 6601–6607 (2009).
 31. C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S. Z. Qiao, and Z. J. Xu, Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity, *Chem. Soc. Rev.*, **48(9)**, 2518–2534 (2019).