

## 표면 개질된 인듐 주석 산화물 전극 기반 전기화학 센서의 연구 동향

서민지\*

한국고원대학교 화학교육과

(2024년 11월 5일 접수 : 2024년 11월 11일 수정 : 2024년 11월 11일 채택)

## A Review of Surface-Modified Indium Tin Oxide and its Applications in Electrochemical Sensors

Minjee Seo\*

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

(Received November 5, 2024 : Revised November 11, 2024 : Accepted November 11, 2024)

### 초 록

인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)은 높은 전기 전도도와 투명성을 지닌 대표적인 투명 전도성 산화물로서, 인듐 산화물 격자 내에 5–10 wt%의 주석이 도핑 되어 있다. ITO는 낮은 바탕 전류와 넓은 사용 가능 전압 범위 등 우수한 전기화학적 특성을 가지며, 표면 개질이 용이하여 다양한 전기화학 센서의 기판으로 활용되고 있다. 그러나 카본 및 금속 전극에 비해 촉매 활성이 낮아 주로 표면에 효소나 금속 등의 촉매 물질을 고정시켜 사용된다. 본 총설에서는 ITO 전극의 제작 방법과 표면의 성질, 다양한 표면 개질 방법을 종합적으로 소개하고, 전기화학 센서에 활용된 사례를 다루었다. 또한 다공성 등의 나노 구조로 제작된 ITO 전극의 제작 방법별 특징과 이를 센서에 적용한 연구들을 제시하였다. 이를 통해 ITO 전극의 표면 특성이 촉매 물질의 고정 및 ITO 자체의 촉매 성능에 미치는 영향을 이해하고, 안정적이고 효율적인 전기화학 센서 설계를 위한 방향성을 제시하고자 한다.

**Abstract :** Indium tin oxide (ITO), composed of indium(III) oxide doped with 5–10 wt% of tin(IV) oxide, is a type of transparent conductive oxide (TCO) well known for its high electrical conductivity and optical transparency. Due to its electrochemical properties such as low background current, wide potential window, and its feasibility in surface modification, ITO is widely used as a substrate for electrochemical sensors and electrocatalysts. However, since ITO itself exhibits poor catalytic abilities, it is often modified with catalytic materials such as enzymes or metals. This review discusses the fabrication methods, surface characteristics, and modification strategies of ITO, along with research involving its use in electrochemical sensors, to provide insights into its properties and support the development of stable and efficient sensor designs.

**Keywords :** Indium tin oxide, Electrochemical sensor, Surface modification

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

## 1. 서 론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxides, TCO)은 높은 전기 전도도와 투명도를 지닌 물질로, 대표적으로 인듐 도핑된 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 불소 도핑된 주석 산화물(fluorine tin oxide, FTO), 안티모니 주석 산화물(antimony doped tin oxide, ATO), 알루미늄 도핑된 아연산화물(Al-doped ZnO, AZO) 등이 있다.<sup>1,2)</sup> 이 중에서도 인듐 주석 산화물(ITO)은 인듐 산화물( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 격자 구조 내에 주석(Sn)이 5–10 atomic%만큼 도핑되어 있는 n-형 TCO로써,<sup>3)</sup> 전기 전도도( $10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ ) 및 투명성이 우수하고, 표면 개질이 가능하기 때문에 터치 패널, 발광 다이오드, 디스플레이 등의 광전자 소재뿐만 아니라 태양광 전지<sup>4)</sup>, 전기 변색 센서<sup>5)</sup> 등으로 활발히 쓰여왔다. ITO는 또한 낮은 바탕 전류, 넓은 가용 전압 범위<sup>6)</sup>라는 전기화학적 특징을 가지며, 표면 개질(modification)을 통한 촉매 물질 고정 및 식각(etching)이 용이하여 다양한 형태의 전기화학 센서 기판으로도 유용하게 사용된다.<sup>7,8)</sup> ITO는 카본 및 금속류 전극에 비해 낮은 촉매 활성을 가지기 때문에 주로 전처리(pretreatment) 과정을 거쳐 표면에 효소나 금속 등의 촉매 물질을 고정시킨 후 센서로 활용되며<sup>8)</sup>, 표면 개질 없이 ITO 자체만으로 전기화학 센서에 응용된 사례는 상대적으로 제한적이다. 본 총설에서는 ITO 전극의 제작 방법, 물리 화학적인 성질, 다양한 표면 개질 방법을 소개하고, 전기화학 센서에 사용된 사례를 다룬다. 더 나아가서, 다공성(porous)과 같은 나노 구조로 제작된 ITO 전극들을 제작 방법 별로 소개하며, 센서에 적용된 연구도 함께 제시한다. 이를 통해 ITO 전극에 대한 이해를 높이고, 안정적이면서도 효율적인 ITO 기반 센서 구축에 기여하여 ITO 전극의 활용 범위를 확장하고자 한다.

## 2. 인듐 주석 산화물 전극의 제작 방법

ITO 전극은 일반적으로  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 를 9:1의 무게

비로 혼합한 타겟을 사용하여, 유리나 같은 평평한 기판 위에 전자 빔 증착(e-beam evaporation)이나 스퍼터링(sputtering) 등의 물리 기상 증착(physical vapor deposition, PVD) 방법으로 얇은 필름 형태로 제작된다.<sup>3,9)</sup> 이 때, 기체의 조성 및 압력, 증착 속도, 기판 온도, 증착 후 온도 처리 조건에 따라 형성된 ITO 필름의 전도성 및 분광학적 성질이 크게 영향 받는 것으로 알려져 있다.<sup>9,10)</sup> 상온에서 증착된 수백 나노미터 두께의 ITO는 비정질(amorphous) 구조로 형성되며, 이를 특정 온도 이상으로 가열하면 결정화가 일어나면서 전도성 및 투명도가 향상된다. 따라서 우수한 전기 광학성을 가지는 ITO 전극을 제작하기 위해서는 ITO 필름 증착 후 200–500 °C 사이의 열 처리 과정을 필요로 한다.<sup>9,11–13)</sup> 이때, 수소( $\text{H}_2$ ) 및 질소( $\text{N}_2$ ) 가스가 5:95 비율로 구성된 포밍 가스(forming gas) 환경 하에 열처리를 수행할 시, ITO 격자 내에 있는 산소가 산소 기체 형태로 빠져나가게 되면서 격자 내에 산소 공공(oxygen vacancy)이 증가하고, 이로 인해 ITO의 전기 전도도가 향상될 수 있다.<sup>14)</sup>

## 3. 인듐 주석 산화물 전극의 표면 성질 및 표면 개질 전략

ITO의 표면 성질은 표면 개질 과정에 중요한 영향을 미친다. 특히, 개질되지 않은 ITO의 표면에 존재하는 하이드록시기( $-\text{OH}$ )는 다양한 분자들과 결합을 이룸으로써 표면 개질 및 촉매 물질 고정에 중요한 역할을 한다.  $-\text{OH}$ 는 낮은 pH의 용액에서 양성자화되어 양전하를 띠는  $-\text{OH}_2^+$  형태가 되거나, 높은 pH에서 탈양성자화가 일어나 음전하를 띠는  $-\text{O}^-$  형태가 될 수 있다. 이 때, 표면의 전하가 양에서 음의 값으로 변하는 pH 지점을 PZC (point of zero charge)라고 하는데, 이는 표면의 총 전하가 0이 되는 지점으로 생각할 수 있다(Fig. 1).<sup>15,16)</sup> ITO의 PZC는 6과 7 사이의 값을 가지며, ITO 표면 개질에 있어 중요하게 고려되어야 한다.<sup>7)</sup> 한편, 효율적인 표면 개질을 위해 ITO 전극을 증류수,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 5:1:1 비율로

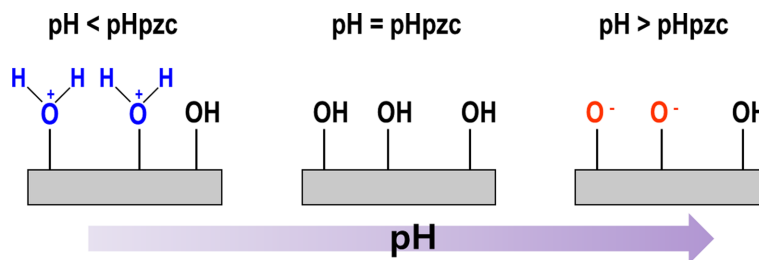


Fig. 1. The change in surface charge of ITO according to pH.

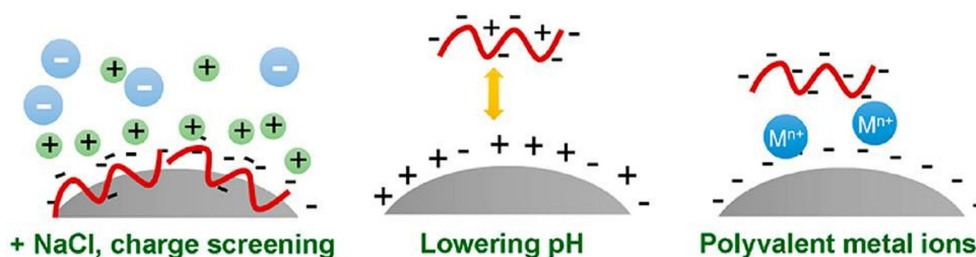


Fig. 2. Scheme illustrating the attraction of DNA with metal oxide nanoparticles by either increasing ionic strength (left), lowering the pH (middle), or adding polyvalent metal ions (right). Copyright 2020, American Chemical Society.<sup>16)</sup>

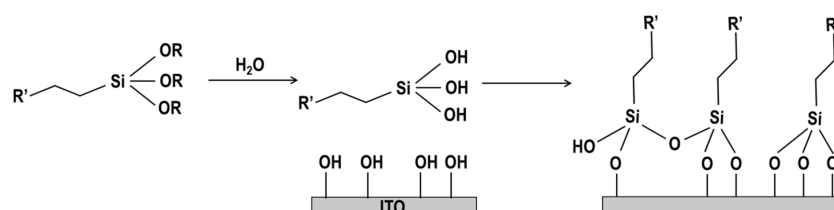


Fig. 3. Hydrolysis of the silane coupling reagent and the condensation reaction with the ITO surface.

혼합한 용액에 담근 후, 60–80 °C에서 30 분–1 시간 동안 처리함으로써 ITO 표면의 -OH 밀도를 늘리는 방법도 자주 사용된다.<sup>17,18)</sup>

ITO 표면에 분자나 물질을 고정하는 개질 방법으로는 주로 정전기적 인력이나 수소결합을 통한 흡착(adsorption), 화학적 결합에 의한 고정화, 그리고 전기도금(electrodeposition/electrografting)이 사용된다. 이외에도, 특정 물질의 고정 없이, 산 혹은 염기 용액에 담가서 전압을 인가하는 전처리 과정을 통해 ITO 표면 성질이 달라지고, 이에 따라 전기화학적 반응이 달라짐을 관측한 연구들도 진행되어왔다.<sup>19–21)</sup>

분자나 단백질 등을 ITO 표면에 흡착시키는 방법은 ITO의 표면 특성을 변경할 수 있는 간편한 개질 방식이다. ITO 표면의 -OH와 외부 분자의 카복실기(-COOH) 혹은 아미노기(-NH<sub>2</sub>) 간의 정전기적 인력 및 수소 결합에 의해 흡착이 가능하다는 사례는 초기에 보고되었으며,<sup>22–24)</sup> cytochrome C와 같은 단백질 또한 정전기적 인력에 의해 ITO에 고정될 수 있음이 보고되었다.<sup>25–27)</sup> 최근에는 인산기(phosphate)가 ITO 표면에 흡착이 잘 일어난다는 점에 기반하여, DNA의 phosphate backbone을 이용한 ITO 표면 흡착이 확인되었다.<sup>28)</sup> 하지만 흡착 기반의 표면 개질 방법은 시간 경과에 따라 흡착된 물질의 양이 감소하거나, 전해질의 종류, 혹은 용액의 pH에 따른 ITO 표면의 -OH 전하 상태에 따라 흡착 정도가 달라진다. 일례로, ITO를 비롯한 다양한 재료의 나노파티클과 DNA 간의 흡착을 늘리기 위해 전해질 농도를 높여 전하 스크리닝(screening)

을 통해 전하 반발력을 줄이거나, pH를 낮춤으로써 표면 전하를 바꾸거나, 흡착의 가교 역할을 하는 다원자 이온을 첨가해주는 방법 등이 쓰이고 있다(Fig. 2).<sup>16)</sup>

반면, 실란 커플링제(silane coupling reagent)를 활용하는 방법을 통해 ITO 표면과 분자 간의 안정적인 Si-O 공유 결합을 형성할 수 있다. 수용액 환경 하에서는 실란 커플링제의 알콕시기(alkoxy group)가 물과의 가수분해를 통해 Si-OH가 되고, 이는 ITO 표면의 -OH 간의 축합 반응(condensation reaction)을 통해 ITO 표면에 Si-O 결합을 형성한다. 비극성 용매 하에서는 실란 커플링제의 알콕시기와 ITO 표면의 -OH기 사이의 직접적인 축합 반응으로 일어난다(Fig. 3).<sup>29)</sup> 이 방법을 활용하여 몇 그룹에서는 octadecyltrimethoxysilane (OTMS), aminopropyl-triethoxysilane (APTES) 등의 실란 계열 분자를 ITO 표면에 고정시킴으로써 ITO 표면을 소수성으로 바꾸거나, 다른 촉매 물질과의 결합이 용이하도록 개질하였다. 이때, 많은 경우 표면에 고정된 실란 커플링제의 밀도를 늘리기 위해 증류수, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH 혼합 용액에 ITO를 전처리함으로써 ITO 표면을 활성화시켰다.<sup>17,18,30–32)</sup> 실란 계열 외에도, 표면에 -OH가 있는 탄소 나노입자<sup>33)</sup> 혹은 실리카 나노입자<sup>34)</sup>와 ITO의 -OH와 사이의 축합 반응을 이용하여 나노입자를 ITO 표면에 고정시킨 사례들도 보고되었다.

전기도금(electrodeposition/electrografting)은 ITO 전극을 도금 용액에 담근 뒤 전압을 걸어줌으로써 표면에 폴리머 혹은 금속 재료의 물질을 고정시키는 방법

이다. ITO 전극을 다양한 금속 전구체 용액에 담근 후 전압을 인가함으로써 금(Au)<sup>35-37</sup>, 백금<sup>38</sup>, 은<sup>39</sup>, 구리<sup>40</sup>, 철-셀레나이드(FeSe)<sup>41</sup> 등의 금속을 나노 입자 형태로 ITO 표면에 입히고, 이를 전기화학 센서 혹은 촉매로 활용한 사례들이 보고되어왔다. 뿐만 아니라, 두 가지 이상의 금속 전구체 혼합 용액을 사용함으로써 Au-Pd<sup>42</sup>, Au-Pt<sup>43</sup> 등의 합금도 ITO 표면에 도금할 수 있다고 알려져 있다. 전기도금 방법은 전극에 가하는 전압의 크기, 시간, 횟수, 혹은 용액 조성을 조절함으로써 입혀지는 금속 나노 입자의 밀도<sup>35,42-44</sup>, 형태 및 크기<sup>38-40</sup>, 합금의 조성비<sup>42</sup> 등을 비교적 간단하게 제어할 수 있으며, 별도의 바인더(binder) 없이 촉매 물질을 ITO 위에 바로 고정시킬 수 있다는 장점이 있다. 금속뿐만 아니라 폴리머 또한 전기도금 방법을 통해 ITO 표면에 고정된 연구들이 보고되었다. 예를 들어, 디아조늄 염(diazonium salt)을 전극 표면에 환원하여 폴리머 층을 고정시킬 수 있다.<sup>45-47</sup> 이 때, 아민류와 NaNO<sub>2</sub>를 혼합하여 디아조늄 양이온을 실시간으로 생성함과 동시에 전기도금을 수행하는 방법이 널리 사용된다. 또한, 아닐린(polyaniline) 용액에서 전기도금을 수행함으로써 전도성 폴리머인 폴리아닐린(polyaniline) 층을 ITO 위에 고정시킬 수 있다.<sup>48,49</sup>

한편, ITO는 특정 용액이나 전기화학적 조건에서 식각(etching)이 활발히 일어나는 것으로도 알려져 있어, 이를 활용한 ITO 마이크로패턴 제작이 활발히 진행되었다.<sup>50</sup> 이러한 ITO 습식 식각(wet etching)의 메커니즘<sup>51</sup>과 함께, 다양한 화학종들이 ITO의 안정성에 미치는 영향 또한 꾸준히 진행되어왔다. Scholten et

al.<sup>52</sup>은 염산(HCl) 농도에 따른 ITO 에칭 속도를 측정하였으며, Fe<sup>3+</sup>와 같은 환원제가 촉매로 작용하여 소량이 존재해도 에칭을 가속화한다고 보고하고, 이에 기반한 에칭 메커니즘을 제시하였다. 이 외에도, 비교적 낮은 농도의 HCl 용액에서 ITO 전극에 가해지는 전압에 따라 에칭 속도가 달라질 수 있다는 연구들도 활발히 진행되었다.<sup>53-56</sup> 예컨대, Folcher et al.<sup>53</sup>은 0.01 M 매우 낮은 농도의 HCl 환경에서도 ITO에 충분히 높은 산화 전위를 가하면 에칭 속도가 증가함을 입증하였고, 이는 Cl<sup>-</sup>이 Cl 라디칼 형태로 산화되고, 이 라디칼에 의해 In-O 결합이 깨지는 메커니즘으로 설명하였다.

#### 4. ITO 활용한 전기화학 센서 연구 동향

##### 4.1 표면 개질된 평탄한 ITO 전극을 활용한 전기화학 센서

다양한 전략 하에 표면이 개질된 ITO 전극들은 바이오마커(biomarker), 환경 오염 물질, 중금속 등 넓은 범위의 센서로 활용되어왔다. Wang et al.<sup>35</sup>은 ITO에 금 나노 입자(Au NP)를 전기 도금한 후 이를 이용하여 효소를 따로 부착하지 않고도 글루코스(glucose) 전기화학 센서를 구축하였으며, 그 후속 연구<sup>36</sup>에서는 AuNPs/ITO 전극에 보론산(boronic acid) 유도체를 결합시킴으로써 글루코스에 대한 선택성을 향상시켰다. Gandarilla et al.<sup>49</sup>은 폴리아닐린을 ITO 위에 도금한 후, 이를 분자 각인 매트릭스(molecularly imprinting matrix)로 활용하여 bovine serum albumin (BSA)에

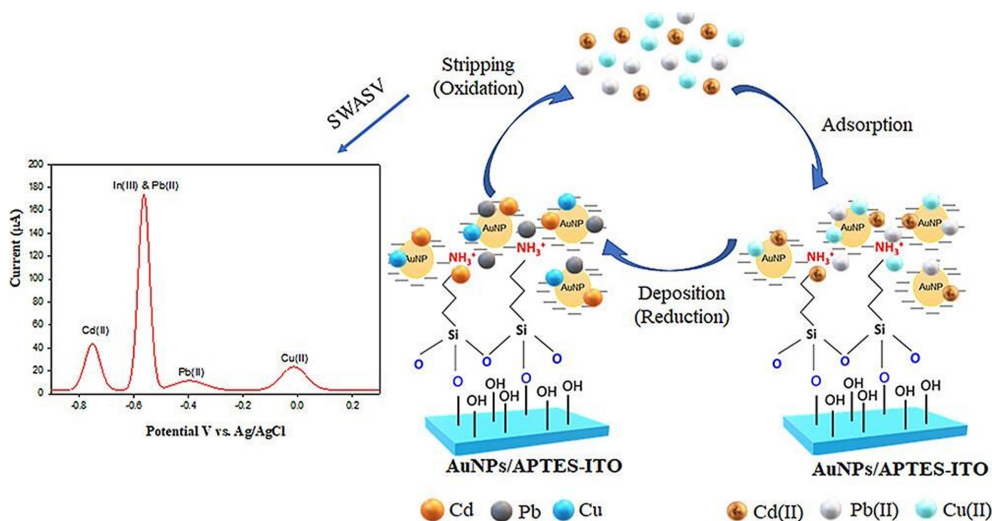


Fig. 4. Scheme of AuNPs/APTES-ITO electrodes and the mechanism of the simultaneous detection of heavy metal ions Cd(II), Pb(II), and Cu(II). Copyright 2023, American Chemical Society.<sup>32)</sup>

대해 선택성이 높은 센서를 선보였다. 한편, 카테콜아민(catecholamine) 계열의 신경 전달 물질에 대해서도 ITO 기반의 전기화학 센서들이 개발되어왔다.<sup>35,57,58)</sup> Shen et al.<sup>37)</sup>은 금 나노 입자를 ITO 위에 도금한 후, Au-S 결합을 통해 L-cysteine을 부착하고, L-cysteine의 카복실기와 도파민 간의 정전기적 인력을 활용하여 도파민에 대해 선택성이 높은 전기화학 센서로 활용하였다. Radveikiene et al.<sup>58)</sup>은 ITO를 과산화수소 및 암모니아수 혼합 용액에 처리하여 표면을 친수성으로 만든 후, ITO 표면의 하이드록시기와 cyclodextrins (CDs)의 하이드록시기 작용기 간의 공유 결합을 통해  $\beta$ - 및  $\gamma$ -CD 들을 ITO에 고정시켰다. 이는 아드레날린(adrenaline), 도파민과 같은 분자들을 인식하는 역할을 함으로써 선택성이 높으면서도 수십 nM 수준의 농도까지 측정할 수 있는 센서 시스템을 제공해준다. 이 외에도, 은을 ITO 위에 도금한 후 하이드라진(hydrazine) 전기화학 센서로 활용하거나<sup>39)</sup>, 탄소 나노 입자 표면의 -OH와 ITO 표면의 -OH 간의 축합 반응을 통해 탄소 나노 입자를 고정시키고 이를 이용하여 캡사이신(capsaicin)을 전기화학적으로 측정하였다.<sup>33)</sup>

한편, 중금속 이온의 검출이 가능한 전기화학 센서들은 유도결합플라즈마 분석기(inductively coupled plasma-mass spectrometry) 혹은 원자 흡수 분광법(atomic absorption spectrophotometer)에 비해 시료 전처리가 간단하면서도 경제적인 분석 방법으로 각광받고 있다. Mohamad Nor et al.<sup>32)</sup>은 전처리 과정을 통해 ITO 표면을 활성화시키고, APTES를 ITO 표면에 고정하여 그 위에 금 나노 입자를 부착하였다. 개질된 ITO 전극은 Cd(II), Pb(II), 그리고 Cu(II) 이온을 동시에 검출하는 데에 사용되었다(Fig. 4). 이외에도, Hariri et al.<sup>43)</sup>은 ITO 위에 Au 및 Pt의 합금을 도금하였고, 이는 Hg(II)에 대해 높은 감도를 보였다.

#### 4.2 나노 구조로 제작된 ITO 전극을 활용한 전기화학 센서

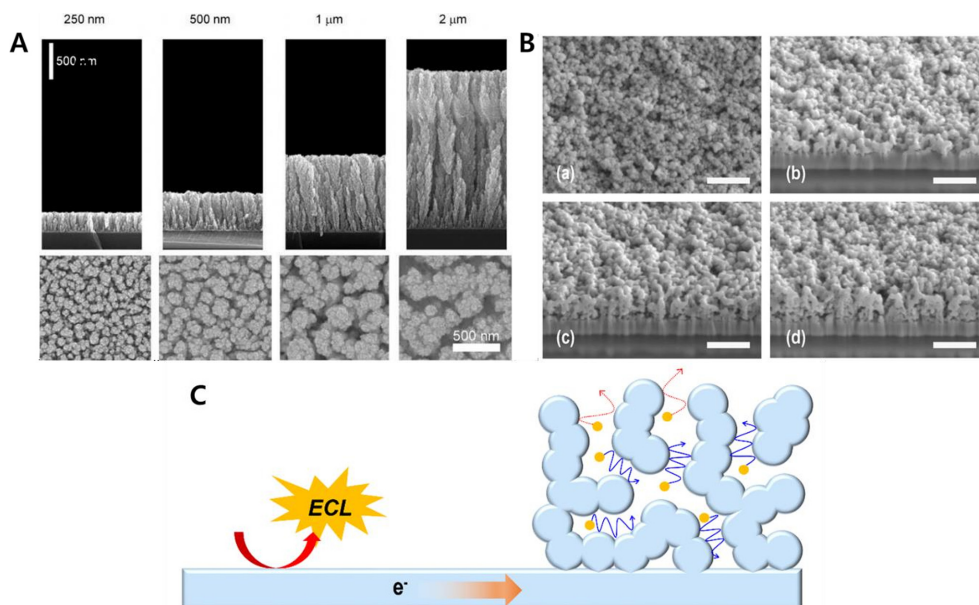
평탄한 인듐 주석 산화물 전극 외에도 인듐 주석 산화물을 다공성 나노 구조로 제작함으로써 표면적이 크게 증가된 전극을 전기화학 센서에 활용한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 다공성 전극의 넓어진 표면적은 효소, 단백질 등의 분자를 더 많이 고정할 수 있어, 바이오센서의 감도를 올릴 수 있다. 또한, 인듐 주석 산화물의 가시광선 영역에서의 투명성을 바탕으로 광전기화학(photoelectrochemical), 분광전기화학(spectroelectrochemical) 분야의 연구에 유용하게 활용되거나, 광학 센서(optical sensor)로도 사용될 수 있다.

다공성 구조의 인듐 주석 산화물 전극을 제작하는 방법에는 전자 빔 증착(e-beam evaporation), 인듐 주

석 산화물 전구체와 폴리머 류의 템플레이트를 활용한 졸-겔(sol-gel)법, 인듐 주석 산화물 나노파티클 적층에 의한 방법이 있으며, 제작 방법에 따라 전극 구조, 형성된 포어의 크기, 표면 성질 등이 다르게 나타난다. 전자 빔 증착을 활용한 방법은 전극의 두께를 증착 시간에 따라 간편하게 조절할 수 있으며, 다양한 종류의 기판 위에 넓은 면적으로 형성 가능하다는 장점이 있다. 그 중에서 경사각 증착법(glancing angle deposition, GLAD)은 증착하고자 하는 기판을 일정한 각도로 기울인 뒤 기판을 회전시키면서 증착하는 방식으로, 기울여진 각도에 의해 증착이 안되어 빈 공간이 생기는 그림자 효과(Shadow Effect)가 발생하여, 기판 위에 나노로드(nanorod) 형태로 증착이 된다. 이때 기판을 기울이는 각도, 증착 속도, 증착 시간에 따라 형성되는 나노 로드 크기 및 간격, 두께를 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다(Fig. 5A).<sup>31,59,60)</sup> 또한, 나노로드 구조의 전극들은 동공 내부로의 접근성이 우수하여, 단백질 및 효소의 고정도 효과적으로 이루어질 수 있다. Lin et al.<sup>31)</sup>은 86°의 각도로 기울여서 약 140 nm의 간격을 가지는 나노 기둥(nanopillar) 형태의 인듐 주석 산화물 전극을 제작하였다. 과산화수소 및 암모니아수 혼합 용액을 활용한 전처리를 통해 인듐 주석 산화물 전극 표면을 활성화시켜 3-glycidoxypolydimethoxymethylsilane (GPDMS)를 결합시킨 후, 그 위에 톨유사 수용체(toll-like receptor proteins, TLRs)에 속하는 TLR-4-MD-2 혹은 TLR-5를 고정하였다. 이 방법으로 박테리아 부산물인 Lyophilized lipopolysaccharide 혹은 flagellin에 대한 전기화학 센서를 구축하였고, 나노 기둥 전극의 넓은 표면적에 의해 평탄한 ITO 전극보다 센서 민감도가 30배 높은 센서를 구축할 수 있었다. 이외에도, Dulac et al.<sup>47)</sup>은 GLAD 방법으로 제작한 2  $\mu$ m 두께의 메조포러스 ITO 전극 표면에 4-diazoniumbenzoic acid를 전기도금 방법으로 입힌 후 재조합 단백질 Hemoglobin I (rN6KHbI)를 아미드 결합으로 고정시켰다. 이 때 헴(heme) 작용기의 흡광도를 통해 메조포러스 표면 전체에 걸쳐 단백질이 고정되어 있음을 확인할 수 있었다. GLAD-ITO 전극의 가시광선 영역에서의 투명도에 기반하여, 개질된 rN6KHbI/GLAD-ITO 전극을 광학 바이오센서로 활용하여 Cell signaling 및 inflammatory 질병과 관련된 중요한 바이오마커인 H<sub>2</sub>S를 높은 선택성과 민감도로 측정하였다.

한편, Vapour-liquid-solid (VLS) 메커니즘에 기반하여 인듐 주석 산화물을 나노와이어 형태로 기판 위에 형성시킴으로써 나노 구조체로 제작할 수 있다. 이는 전자 빔 증착이 이뤄지는 동안, 증착 기판에 In-Sn의 공융점(eutectic point) 이상의 온도를 가하게 되면 In-





**Fig. 5.** (A) side- and top-view Scanning Electron Microscope images of ITO films deposited by GLAD (Glancing angle deposition) with differing film thicknesses. Copyright 2012, American Chemical Society.<sup>60)</sup> (B) Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) image of nanoporous ITO electrodes prepared by spin coating ITO nanoparticles. (a) The top view and cross section FESEM images of electrodes spin coated (b) 2 times, (c) 3 times, and (d) 4 times are shown. The scale bar represents 500 nm. (C) A scheme depicting the detection of hydrogen peroxide based on a BPE-ECL system utilizing nanoporous ITO on one side of the BPE. Copyright 2019, Elsevier.<sup>68)</sup>

Sn liquid alloy가 형성되고, 이는 1D 나노와이어 구조로 전극이 자라게끔 해준다. 이 때 온도 조절을 통해 나노와이어의 두께 및 길이를 변화시킬 수 있다.<sup>61,62)</sup> Pruna et al.<sup>62)</sup>은 VLS 원리에 기반하여 50 nm 두께, 700 nm 길이를 가지는 ITO 나노와이어 층을 형성하고, ITO 표면에 4-carboxymethyl aryl diazonium (CMA)를 전기 도금하였다. CMA 개질된 나노구조 ITO 전극 위에 EDC/NHS crosslinking을 통해 Ab-TNF- $\alpha$  monoclonal antibody 들을 고정함으로써 TNF- $\alpha$ 에 대해 민감도가 높은 센서를 제작할 수 있었다.

폴리머류 템플레이트를 활용한 졸-겔법은 ITO 전구체(precursor)를 블록공중합체(block copolymer)와 같은 템플레이트와 혼합시킨 후 300 도 이상에서의 열처리를 통해 템플레이트가 제거되면서 동공이 형성되는 방법이다. 이는 동공의 형태나 크기가 균일하게 형성될 뿐만 아니라, 사용하는 템플레이트 폴리머의 종류를 바꿔줌으로써 동공 크기의 정밀한 제어가 가능하게 해준다. Smarsly 그룹에서는 ITO 전구체 용액에 poly(ethylene-co-butylene)-b-poly(ethylene oxides) 블록공중합체를 혼합시켜 10 nm 이하의 나노동공<sup>63)</sup>을, 더 큰 PIB-PEO 폴리머를 혼합시켜 25–45 nm의 범위의 나노 동공을 형성시킬 수 있었다.<sup>14)</sup> 이 외에도,

Aksu et al.<sup>64)</sup>은 인듐 및 주석이 같은 분자 내에 속한 indium tin tris-tert-butoxide (ITBO)를 전구체로, 블록공중합체 Pluronic F127 혹은 계면활성제 Brij 700를 템플레이트로 사용하여 수~수십 nm 크기의 동공을 가지는 메조포러스 ITO 전극을 제작하였다.

하지만 졸-겔법을 통해 형성된 ITO 전극은 비정질(amorphous) 구조를 나타내므로 추가적인 열처리를 통해서 결정화 될 수 있으며, 동공의 크기를 늘리는 것에 한계가 있어 큰 효소나 단백질을 고정시키는 데에 한계가 있다. 반면 ITO를 나노파티클 형태로 먼저 합성한 후 이를 적층시키는 방법을 통해 나노다공성 전극을 결정 구조를 제어할 수 있으며, 비교적 큰 표면적의 전극을 제작할 수 있다.<sup>65–69)</sup> Seo et al.<sup>68)</sup>은 ITO 나노파티클 분산 용액을 바이폴라 전극(bipolar electrode, BPE)의 한쪽에 적층시켜 과산화수소의 환원이 일어나는 전극으로 활용함으로써 과산화수소의 농도를 맞춘 평탄한 ITO 전극에서 발생하는 전기화학발광(electrochemiluminescence) 신호로 시각화시켰다. 이때, 스핀 코팅(spin coating) 방법을 활용하여 ITO 나노파티클을 적층하였으며, 스핀 코팅하는 횟수를 조절함으로써 다공성 ITO 층의 두께를 조절할 수 있었다(Fig. 5B, C). 나노파티클들을 적층하는 방법의

단점은 동공의 크기가 랜덤하게 형성되어 동공의 구조나 크기를 제어하기 어렵다는 점이다. 이를 해결하기 위해 Hwang et al.<sup>69)</sup>은 크기가 제어되면서도 모서리가 절단된 나노큐브(nanocube) 형태의 ITO 나노입자를 합성하고, 이를 전극 위에 드롭 캐스팅(drop casting)하였다. 이 때 ITO 나노큐브들이 자가조립을 통해 배열되어, 모서리 사이에 수 nm 수준의 제어된 동공이 형성되었다. 이렇게 균일한 동공을 가지는 나노다공성 ITO 전극을 사용하여 아스코르브산(ascorbic acid)의 산화 피크가 평탄한 ITO 전극에 비해 앞당겨짐을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

본 총설에서는 인듐 주석 산화물 전극의 제작방법 및 표면 성질, 그리고 이에 기반한 표면 개질 전략들을 사례별로 소개하였다. 또한, 표면 개질된 인듐 주석 산화물 전극을 전기화학 센서에 활용한 연구들을 다루었으며, 평탄한 구조뿐만 아니라 나노구조체로 제작하여 활용한 사례도 제시하였다. 인듐 주석 산화물은 대부분의 화학적 환경에서 안정성이 우수하고, 표면 개질이 용이하며 생체적합성도 뛰어나다. 또한 낮은 바탕 전류와 넓은 사용 가능 전압 범위라는 전기화학적 특징을 지니며, 금이나 유리탄소(glassy carbon)에 비해 상대적으로 저렴하다. 이러한 특성으로 인해 다양한 전기화학 센서나 촉매의 기판으로서 무궁무진한 활용 잠재력을 갖고 있다. 이외에도, polyethylene terephthalate (PET)와 같은 다양한 유연한 기판 위에 증착이 가능하여 웨어러블 전기화학 센서 분야에 응용될 전망을 가지고 있다. ITO의 표면 특성은 표면 개질을 통한 촉매 물질의 고정이나 ITO 자체의 촉매 성능에 중요한 영향을 미친다. 따라서 이에 대한 깊은 이해가 수반된다면, 더욱 안정적이면서도 효율적인 전기화학 센서의 설계가 가능할 것으로 보인다.

## References

1. B. G. Lewis and D. C. Paine, Applications and processing of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin.*, **25**(8), 22–27 (2000).
2. J.-J. Lin and Z.-Q. Li, Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 343201 (2014).
3. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2631–2645 (1998).
4. H. Chen, L. Tao, B. Wang, Z. Liu, Y. Li, Q. Zhao, N. Wang, 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**, 356–363 (2018).
5. W. Xu, K. Fu, C. Ma, and P. W. Bohn, Closed bipolar electrode-enabled dual-cell electrochromic detectors for chemical sensing, *Analyst*, **141**, 6018–6024 (2016).
6. J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, and T. F. Jaramillo, Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: Inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte, *PLoS ONE*, **9**(10), e107942 (2014).
7. Md. R. Akanda, A. M. Osman, M. K. Nazal, and Md. A. Aziz, Review—recent advancements in the utilization of indium tin oxide (ITO) in electroanalysis without surface modification, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037534 (2020).
8. 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).
9. D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C. O. Yang, and B. Lewis, A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8445–8450 (1999).
10. R. X. Wang, C. D. Beling, S. Fung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, and S. Li, Influence of gaseous annealing environment on the properties of indium-tin-oxide thin films, *J. Appl. Phys.*, **97**, 033504 (2005).
11. C. Guillén and J. Herrero, Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen, *J. Appl. Phys.*, **101**, 073514 (2007).
12. C. Liu, T. Mihara, T. Matsutani, T. Asanuma, and M. Kiuchi, Preparation and characterization of indium tin oxide films formed by oxygen ion beam assisted deposition, *Solid State Commun.*, **126**(9), 509–513 (2003).
13. J. H. Park, C. Buurma, S. Sivananthan, R. Kodama, W. Gao, and T. A. Gessert, The effect of post-annealing on indium tin oxide thin films by magnetron sputtering method, *Appl. Surf. Sci.*, **307**, 388–392 (2014).
14. T. von Graberg, P. Hartmann, A. Rein, S. Gross, B. Seelandt, C. Röger, R. Zieba, A. Traut, M. Wark, and J. Janek, Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: Effect of mesostructure on electrical conductivity, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 025005 (2011).
15. B. Liu and J. Liu, Sensors and biosensors based on metal oxide nanomaterials, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **121**, 115690 (2019).
16. M. P. Kushalkar, B. Liu, and J. Liu, Promoting DNA adsorption by acids and polyvalent cations: Beyond charge screening, *Langmuir*, **36**(38), 11183–11195 (2020).
17. I. Markovich and D. Mandler, Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium-tin oxide (ITO) surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **500**(1–2), 453–460 (2001).
18. Z. Zhang, Y. Hu, H. Zhang, L. Luo, and S. Yao, Layer-

- by-layer assembly sensitive electrochemical sensor for selectively probing *L*-histidine based on molecular imprinting sol-gel at functionalized indium tin oxide electrode, *Biosens. Bioelectron.*, **26**(2), 696–702 (2010).
19. M. Brumbach, P. A. Veneman, F. S. Marrikar, T. Schulmeyer, A. Simmonds, W. Xia, P. Lee, and N. R. Armstrong, Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes, *Langmuir*, **23**(22), 11089–11099 (2007).
  20. M. Choi, K. Jo, and H. Yang, Effect of different pretreatments on indium-tin oxide electrodes, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**(2), 421–425 (2013).
  21. R. Frank, M. Klenner, F. D. Zitzmann, S. Schmidt, T. Ruf, H.-G. Jahnke, R. Denecke, and A. A. Robitzki, Electrochemical restructuring of thin layer indium tin oxide electrode arrays for optimized (bio)electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, **259**, 449–457 (2018).
  22. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, and G. Pagani, Adsorption of ferrocene compounds on indium–tin–oxide electrodes. Enhancement of adsorption by decomposition of ferrocenium molecules by oxygen, *Langmuir*, **14**(7), 1728–1733 (1998).
  23. C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N. R. Armstrong, Characterization of indium–tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions, *Langmuir*, **18**(2), 450–457 (2002).
  24. C. Carter, M. Brumbach, C. Donley, R. D. Hreha, S. R. Marder, B. Domercq, S. Yoo, B. Kippelen, and N. R. Armstrong, Small molecule chemisorption on indium–tin oxide surfaces: Enhancing probe molecule electron-transfer rates and the performance of organic light-emitting diodes, *J. Phys. Chem. B*, **110**(50), 25191–25202 (2006).
  25. Y. Liu, K. Peters, B. Mandlmeier, A. Müller, K. Fominykh, J. Rathousky, C. Scheu, and D. Fattakhova-Rohlfing, Macroporous indium tin oxide electrode layers as conducting substrates for immobilization of bulky electroactive guests, *Electrochim. Acta*, **140**, 108–115 (2014).
  26. Y. Yang, D. Du, F. Kong, J. Fan, and T. Qiu, Interaction between indium tin oxide nanoparticles and cytochrome *c*: A surface-enhanced Raman scattering and absorption spectroscopic study, *J. Appl. Phys.*, **117**, 245307 (2015).
  27. Y. Yang, F. Kong, M. Li, J. Fan, and T. Qiu, Interaction between indium tin oxide nanoparticles and ferricytochrome *c*: Conformation, redox state, and adsorption scheme, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **213**, 64–72 (2019).
  28. B. Liu and J. Liu, DNA adsorption by indium tin oxide nanoparticles, *Langmuir*, **31**(1), 371–377 (2015).
  29. F. Ahangaran and A. H. Navarchian, Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **286**, 102298 (2020).
  30. J. Muñoz, C. Navarro-Senent, N. Crivillers, and M. Mas-Torrent, Study of carbon nanotube-rich impedimetric recognition electrode for ultra-low determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Microchim. Acta*, **185**, 255 (2018).
  31. 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).
  32. N. Mohamad Nor, S. N. Nasrul, N. D. Zakaria, and K. A. Razak, Simultaneous sensing of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) using gold nanoparticle-modified APTES-functionalized indium tin oxide electrode: Effect of APTES concentration, *ACS Omega*, **8**(19), 16587–16599 (2023).
  33. P. Suphocksoonthorn, N. Thongsai, W. Wei, P. Gopalan, and P. Paoprasert, Highly sensitive and stable sensor for the detection of capsaicin using electrocatalytic carbon dots grafted onto indium tin oxide, *Sens. Actuators B: Chem.*, **329**, 129160 (2021).
  34. R. Chavalala and P. Mashazi, Pd nanocatalysts adsorbed onto silica nanoparticle coated indium tin oxide: a reusable nanozyme for glucose detection, *J. Mater. Chem. B*, **11**, 7961–7971 (2023).
  35. J. Wang, X. Cao, X. Wang, S. Yang, and R. Wang, Electrochemical oxidation and determination of glucose in alkaline media based on Au (111)-like nanoparticle array on indium tin oxide electrode, *Electrochim. Acta*, **138**, 174–186 (2014).
  36. M. Chen, X. Cao, K. Chang, H. Xiang, and R. Wang, A novel electrochemical non-enzymatic glucose sensor based on Au nanoparticle-modified indium tin oxide electrode and boronate affinity, *Electrochim. Acta*, **368**, 137603 (2021).
  37. H. Shen, W. Wang, M. Wang, W. Zhang, Y. Zhang, X. Kong, and X. Cao, L-cysteine self-assembled Au(111)-like nanoparticles modified indium tin oxide electrode for determination of dopamine in the presence of uric acid, *Microchem. J.*, **174**, 107043 (2022).
  38. J. Liu, C. Zhong, X. Du, Y. Wu, P. Xu, J. Liu, and W. Hu, Pulsed electrodeposition of Pt particles on indium tin oxide substrates and their electrocatalytic properties for methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, **100**, 164–170 (2013).
  39. R. Sivasubramanian and M. V. Sangaranarayanan, A facile formation of silver dendrites on indium tin oxide surfaces using electrodeposition and amperometric sensing of hydrazine, *Sens. Actuators B: Chem.*, **213**, 92–101 (2015).
  40. N. S. K. Gowthaman and S. A. John, Fabrication of different copper nanostructures on indium-tin-oxide electrodes: shape dependent electrocatalytic activity, *CrystEngComm*, **18**, 8696–8708 (2016).
  41. A. K. Dutta, S. K. Maji, A. Mondal, B. Karmakar, P.



- Biswas, and B. Adhikary, Iron selenide thin film: Peroxidase-like behavior, glucose detection and amperometric sensing of hydrogen peroxide, *Sens. Actuators B: Chem.*, **173**, 724–731 (2012).
42. J. Tang, X.-C. Tian, W.-H. Pang, Y.-Q. Liu, and J.-H. Lin, Codeposition of AuPd bimetallic nanoparticles on to ITO and their electrocatalytic properties for ethanol oxidation, *Electrochim. Acta*, **81**, 8–13 (2012).
  43. M. B. Hariri, R. S. Moakhar, P. S. Abdar, H. Zargamezhad, M. Shone, S. A. Rahmani, N. Moradi, V. Niksefat, K. S. Bahadori, and A. Dolati, Facile and ultrasensitive voltammetric electro detection of  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous media using electrodeposited AuPtNPs/ITO, *Anal. Methods*, **13**, 2688–2700 (2021).
  44. B.-K. Kim, D. Seo, J. Y. Lee, H. Song, and J. Kwak, Electrochemical deposition of Pd nanoparticles on indium-tin oxide electrodes and their catalytic properties for formic acid oxidation, *Electrochem. Commun.*, **12**(10), 1442–1445 (2010).
  45. M. Lo, A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, J.-J. Aaron, M. A. Oturan, and M. M. Chehimi, The role of diazonium interface chemistry in the design of high performance polypyrrole-coated flexible ITO sensing electrodes, *Electrochem. Commun.*, **77**, 14–18 (2017).
  46. M. Lo, A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, J.-J. Aaron, M. A. Oturan, and M. M. Chehimi, Tracking metal ions with polypyrrole thin films adhesively bonded to diazonium-modified flexible ITO electrodes, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**, 20012–20022 (2018).
  47. M. Dulac, A. Melet, K. D. Harris, B. Limoges, E. Galaron, and V. Balland, An optical  $\text{H}_2\text{S}$  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).
  48. M. A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat, R. Viter, and A. Ramanavicius, Hybrid electrochemical/electrochromic Cu(II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode, *Sens. Actuators B: Chem.*, **248**, 527–535 (2017).
  49. A. M. D. Gandarilla, R. S. Matos, Y. R. Barcelay, H. D. da Fonseca Filho, and W. R. Brito, Molecularly imprinted polymer on indium tin oxide substrate for bovine serum albumin determination, *J. Polym. Res.*, **29**, 166 (2022).
  50. S. Lee, H. Lee, S. Y. Yeon, and T. D. Chung, Enhanced adhesion of functional layers by controlled electrografting of ethylenediamine on ITO for electrochemical immunoassay in microfluidic channel, *Biosens. Bioelectron.*, **229**, 115201 (2023).
  51. S. H. Han, J. Rho, S. Lee, M. Kim, S. I. Kim, S. Park, W. Jang, C. H. Lee, B.-Y. Chang, and T. D. Chung, In situ real-time monitoring of ITO film under a chemical etching process using fourier transform electrochemical impedance spectroscopy, *Anal. Chem.*, **92**(15), 10504–10511 (2020).
  52. M. Scholten and J. E. A. M. van den Meerakker, On the mechanism of ITO etching: The specificity of halogen acids, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 471–475 (1993).
  53. G. Folcher, H. Cachet, M. Froment, and J. Bruneaux, Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical oxidation of chlorides, *Thin Solid Films*, **301**(1–2), 242–248 (1997).
  54. C. A. Huang, K. C. Li, G. C. Tu, and W. S. Wang, The electrochemical behavior of tin-doped indium oxide during reduction in 0.3 M hydrochloric acid, *Electrochim. Acta*, **48**(24), 3599–3605 (2003).
  55. E. R. Spada, F. R. de Paula, C. C. Plá Cid, G. Candiotti, R. M. Faria, and M. L. Sartorelli, Role of acidic and basic electrolytes on the structure and morphology of cathodically reduced indium tin oxide (ITO) substrates, *Electrochim. Acta*, **108**, 520–524 (2013).
  56. L. Liu, S. Yellinek, I. Valding, A. Donval, and D. Mandler, Important implications of the electrochemical reduction of ITO, *Electrochim. Acta*, **176**, 1374–1381 (2015).
  57. J. Jiao, J. Zuo, H. Pang, L. Tan, T. Chen, and H. Ma, A dopamine electrochemical sensor based on Pd- Pt alloy nanoparticles decorated polyoxometalate and multiwalled carbon nanotubes, *J. Electroanal. Chem.*, **827**, 103–111 (2018).
  58. I. Radveikienė, D. Palinauskas, E. Ragauskaitė, and G. Bagdžiūnas, Self-assembled cyclodextrins-based nanostructures on indium-tin-oxide for a detection of catecholamine neurotransmitters, *Appl. Surf. Sci.*, **600**, 154170 (2022).
  59. K. M. Byun, N.-H. Kim, J. W. Leem, and J. S. Yu, Enhanced surface plasmon resonance detection using porous ITO–gold hybrid substrates, *Appl. Phys. B*, **107**, 803–808 (2012).
  60. C. Renault, C. P. Andrieux, R. T. Tucker, M. J. Brett, V. Balland, and B. Limoges, Unraveling the mechanism of catalytic reduction of  $\text{O}_2$  by microperoxidase-11 adsorbed within a transparent 3D-nanoporous ITO film, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(15), 6834–6845 (2012).
  61. R. R. Kumar, K. N. Rao, K. Rajanna, and A. R. Phani, Low temperature and self catalytic growth of ultrafine ITO nanowires by electron beam evaporation method and their optical and electrical properties, *Mater. Res. Bull.*, **52**, 167–176 (2014).
  62. R. Pruna, A. Baraket, A. Bonhommé, N. Zine, A. Errachid, and M. López, Novel nanostructured indium tin oxide electrode for electrochemical immunosensors: Suitability for the detection of TNF- $\alpha$ , *Electrochim. Acta*, **283**, 1632–1639 (2018).
  63. D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, and B. M. Smarsly, Transparent conducting films of indium tin oxide with 3D mesopore architecture, *Adv. Mater.*, **18**(22), 2980–2983 (2006).
  64. Y. Aksu, S. Frasca, U. Wollenberger, M. Driess, and A. Thomas, A molecular precursor approach to tunable porous tin-rich indium tin oxide with durable high

- electrical conductivity for bioelectronic devices, *Chem. Mater.*, **23**(7), 1798–1804 (2011).
65. P. G. Hoertz, Z. Chen, C. A. Kent, and T. J. Meyer, Application of high surface area tin-doped indium oxide nanoparticle films as transparent conducting electrodes, *Inorg. Chem.*, **49**(18), 8179–8181 (2010).
66. B. H. Farnum, Z. A. Morseth, A. M. Lapidus, A. J. Rieth, P. G. Hoertz, M. K. Brennaman, J. M. Papanikolas, and T. J. Meyer, Photoinduced interfacial electron transfer within a mesoporous transparent conducting oxide film, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(6), 2208–2211 (2014).
67. M. Seo, J. H. Bae, D. W. Hwang, B. Kwak, J. Yun, S. Y. Lim, and T. D. Chung, Catalytic electron transfer at nanoporous indium tin oxide electrodes, *Electrochim. Acta*, **258**, 90–97 (2017).
68. 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).
69. D.-W. Hwang, H. J. Yang, H. Kang, J. H. Bae, and T. D. Chung, Enhanced electrochemical reactions at hierarchical nanoporous indium tin oxide based on self-assembly of nanocubes, *Electrochim. Acta*, **467**, 143086 (2023).