



2차원 탄소 나노 구조를 가진 그래핀 소재의 바이오 센서 및 태양전지 응용에 관한 연구 동향

박형기¹ , 김승일^{2,3}, 문지윤^{2,3}, 최준희^{2,3}, 현상화^{2,3}, 이재현^{2,3} 

¹ 아주대학교의료원 의과대학

² 아주대학교 신소재공학과

³ 아주대학교 에너지시스템학과

A Brief Review of the Application on Solar Cells and Biosensors Using Graphene Materials of 2-Dimensional Carbon Structure

Hyeong Gi Park¹, Seung-Il Kim^{2,3}, Ji-Yun Moon^{2,3}, Jun-Hui Choi^{2,3}, Sang-Hwa Hyun^{2,3}, and Jae-Hyun Lee^{2,3}

¹ School of Medicine, Ajou University Medical Center, Ajou University, Suwon 16499, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 16499, Korea

³ Department of Energy Systems Research, Ajou University, Suwon 16499, Korea

(Received November 4, 2021; Revised November 11, 2021; Accepted November 15, 2021)

Abstract: This paper describes why we must use graphene materials for solar cells and biosensors. It has been superior in several properties such as super-thin film, higher tensile strength, high current density, high thermal conductivity, and high mobility. Therefore, graphene is one of the emerging advanced materials because of its applicability in various electronic device applications. We investigated the requirements of graphene materials for the application of solar cells and biosensors. In addition, we discussed the research trends such as transducers in biosensors and transparent electrodes in solar cells. The research on graphene materials and their application will be beneficial and helpful for the near future.

Keywords: Graphene, CVD, Transparent conducting oxide, Biosensor, Solar cells

1. 서론

현대사회는 빠르게 변화하면서 많은 정보들로 넘쳐나고 있으며 이러한 정보의 홍수속에 초연결을 통한 4차 산업혁명 시대를 살고 있다. 이러한 혁신적인 시대에서 무엇보다

도 중요한 것은 새로운 시대를 맞이할 수 있도록 뒷받침이 가능한 새로운 소재를 발굴하는 것이다. 이 말은 기하급수적으로 늘어난 정보를 신속하게 처리하고 즉각적으로 활용할 수 있는 것은 무엇보다 중요하다는 의미이며 이러한 이속속에서 다양한 소재들 중에서 그래핀도 그에 못지않게 중요한 신소재임에 틀림없다. 그래핀(graphene)은 탄소 원자들의 sp^2 결합으로 이루어진 벌집모양의 2차원 평면 구조인데 그래핀의 종류로는 다층 구조의 흑연, 나노 구조의 탄소 동소체, 탄소 나노 튜브(carbon nano tube)와 더불어 축구공 모양의 풀러렌(fullerene)으로 분류될 수 있다. 2004년 러시아 출신의 물리학자 Andre Geim,

✉ Hyeong Gi Park; hgpark007@ajou.ac.kr

Jae-Hyun Lee; jaehyunlee@ajou.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

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.

Konstantin Novoselov에 의해 스킨 테이프를 이용해 떼어내는 방식으로 그래핀을 처음으로 분리했으며 이를 계기로 그래핀 소재를 다양한 영역에서 활용할 수 있는 연구의 시작점이 되었다 [1]. 그림 1은 그래핀 연구부터 제조를 위한 개발 역사에 대해 나타낸 것으로 2020년에는 그래핀을 파우더 형태로 생산하는 등의 수준까지 이르게 되었는데 [2] 이는 그래핀이 가진 전기적, 기계적, 광학적 및 열적으로 우수한 물성을 지녔고 이와 더불어 화학적으로 안정적이기 때문에 다양한 분야에서 응용이 기대되고 있기 때문이다.

일반적으로 알려진 기계적인 박리법을 통해 단층의 그래핀을 flakes 형태의 작은 크기의 조각을 얻어 소자를 제작할 수 있게 되었는데, 이러한 방법은 고품질의 그래핀을 얻는데 매우 유용하지만, 크기나 면적제어를 포함해 대량으로 생산할 수 있는 다수의 소자를 제작하는 프로세스 정립에 한계가 있어 실질적으로 실용화 및 산업화 적용 단계에 이르기까지는 다소 어려움이 있다 [3,4]. 이와 같은 한계를 극복하려면 그래핀을 성장시키는 기술이 매우 중요할 것으로 보며 현재까지 Epitaxial 합성법, 레이저 성장법, 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 화학적 박리법, 유기합성법 등이 개발되었다 [5-9]. 그리고 그래핀과 관련한 응용분야로는 투명 전극소재 혹은 유연 전자 디스플레이용 소재로 활용될 수 있는데 기존의 투명 전도산화막(transparent conducting oxide, TCO) 물질인 인듐 주석산화물(indium tin oxide, ITO) [10]과 비교했을 때 그래핀은 전기적, 광학적 및 화학적으로 우수한 물성을 지녔으며, 이를 응용한 시제품까지 개발되는 등의 이처럼 그래핀과 관련하여 기술적으로 많은 진보가 이루어졌다. 이외에도 2차전지 전극재료, 바이오 의료 분야에 이르기까지 다양하게 활용하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [11,12]. 본 리뷰 논문에서는 그래핀과 관련하여 응용과 관련된 그래핀 소재의 요구조건부터 소재를 활용한 연구경향에 대해 알아보려 한다.

2. Biosensor 및 태양전지 응용을 위한 그래핀 소재의 요구조건

앞서 설명한 것처럼 그래핀은 energy harvesting, 의료분야 뿐만 아니라 환경오염, 화학분야에서 적용가능한데 이번 논문에서 biosensor와 태양전지 응용을 위한 그래핀 소재의 요구조건에 대해 알아보려 한다. Biosensor는 표적물질에 인식하는 기능을 갖는 bio probe가 전기 또는 광학적 변화를 일으키는 transducer와 결합되어 표적물질과의 상호 작용을 인식하여 극 미량의 생화학 물질을 선택적으로 감지할 수 있는 소자를 말한다. 초고감도 biosensor로 활용하는데 있어 민감도(sensitivity)와 선택성(selectivity)이 핵심요소로 낮은 농도의 피, DNA (deoxyribonucleic acid), RNA (ribonucleic acid)를 비롯한 다양한 검체내에 존재하는 바이러스를 감지하고 특정한 바이러스를 선택하여 감지하는 것이 가장 중요한데 이를 응용하려면 다음과 같은 특성이 만족해야 한다. 우선은 전기적 특성 측면에서 높은 전하 이동도 특성을 나타내야 하고 금속과의 접촉에서 ohmic을 형성해야 한다. 아울러 표면에서 외부 물질과의 접촉하기 때문에 민감도가 높아야 하고 electrical potential이 커야 하며, 그 외에도 전류의 변화만을 측정하기 때문에 off current (I_{off})는 필요 없다는 점이다. 반면에 태양전지와 디스플레이 응용은 80% 이상의 투과율, 충분한 charge carrier 농도, 높은 전하 이동도를 통해 전기적, 광학적 특성을 만족시켜야 하는데 이와 관련해서는 면저항 특성이 이에 해당되는데 기존 투명전극 종류로는 FTO (fluorine doped tin oxide), ITO, AZO (aluminum doped zinc oxide)와 유사한 면저항을 갖거나 이보다 낮은 값을 확보하는 것이 중요하다 [13]. 그 외에 doping stability, 유연성, 신축성과 더불어 우수한 기계적 특성, 재료 소모량을 현저히 낮춰야 한다.

그래핀 소재는 태양전지에 응용하는 것 외에도(plasma display panel, PDP) 광학필터 및 전자차폐재, 터치스크

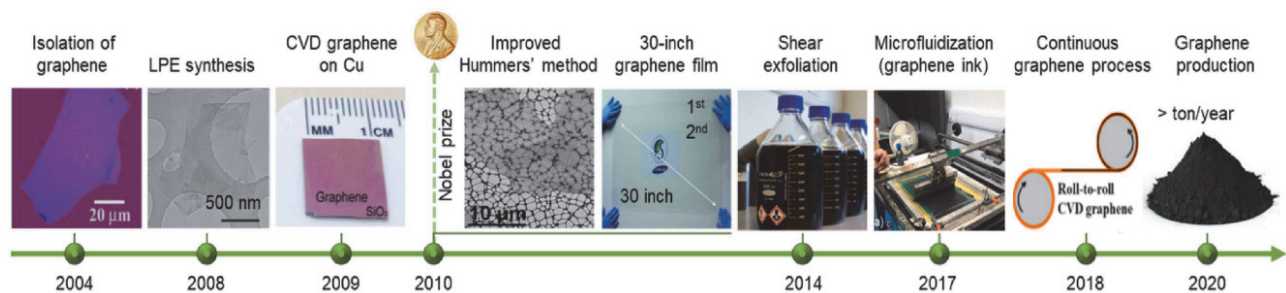


Fig. 1. Historical research and development timeline for the fabrication of graphene. Reprinted permission from Elsevier Ref. [2].

린 등의 활용될 수 있으며 80%의 투과율과 함께 폭 넓은 면저항 범위를 충족하기 때문에 충분하게 활용할 수 있다는 것을 그림 2를 통해 알 수 있다. 여기서 언급한 내용의 공통점은 높은 전하 이동도 특성을 확보하는 것으로 전기적, 광학적 특성 둘 다 만족하기 위한 것으로 해석할 수 있다. 다시 말해서, 예를 들면 면저항을 30 Ω/sq, 그래핀 두께를 10 nm, 상온 (300 K)일 때 그래핀의 doping concentration이 $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 일 경우로 가정하면 이동도의 값이 기존 투명전극의 전하 이동도 보다 높은 특성이 요구되는 것을 알 수 있고 이는 그래핀 성장에 필요한 기판 및 성장법이 중요하다는 것을 의미한다 [14,15]. GIST [16] 그룹이 조사한 내용에 따르면 높은 투과도 및 낮은 면저항 특성을 가진 그래핀을 얻으려면 Cu 기판을 활용해 CVD 증착 방식으로 진행하는 것이 가장 우수한 것으로 분석되었다. 그래서, 이러한 위 내용을 기초로 하여 그래핀 소재가 응용된 사례에 대해 논의하고자 한다.

3. 그래핀 소재를 이용한 태양전지 및 바이오 센서의 응용 연구사례

앞서 설명한 바와 같이 그래핀 소재를 기반으로 biosensor 및 태양전지에 적용을 위한 소재의 요구 조건에 대해 논의하였다. 그래서 이번 절에서는 그래핀 소재를 바탕으로 한 광전자 소자의 일종인 태양전지 및 Biosensor 연구 적용 사례에 대해 알아보하고자 한다.

그래핀의 결정 구조는 sp² 결합에 의해 육각형 형태의 연결이 2차원 방향으로 구성되어 있어 마치 넓게 퍼진 honeycomb의 결정 구조로 이러한 그래핀의 물리적 성질 중, 두께 측면과 안정적인 분자구조로 존재하여 우리가 알고 있는 가장 얇은 막의 소재이며 투과율 또한 97%로 기존 투명전극과 비교하면 매우 높으며 전하 이동도 또한 실리콘보다 100배 높기 때문에 투명전극으로 활용이 가능한데, 그림 3은 그래핀을 태양전지에 적용한 사례를 보여주는

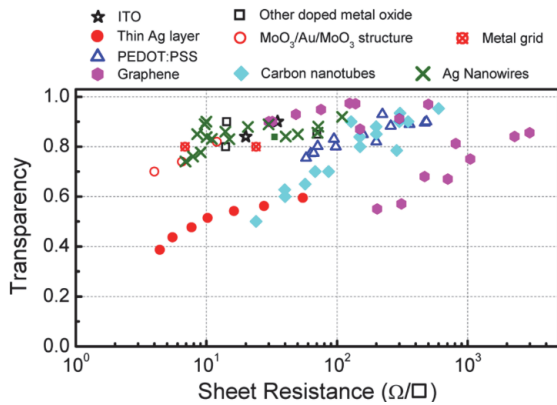


Fig. 2. A research trend of sheet resistance and transmittance at various transparent electrode materials for application of biosensors and solar cells. Reprinted permission from SPIE Journal of Photonics for Energy Ref. [13].

Table 1. Requirements for graphene materials.

Properties	ITO	Graphene
Thickness (nm)	100	< 1.2
Charge mobility (cm ² /Vs)	50	20,000
Electron density (/cm ³ @300K)	10 ²⁰	10 ¹²
Sheet resistance (Ω/□)	<40	<50
Transmittance (%)	< 90	> 90
Bandgap (eV)	~ 4	0

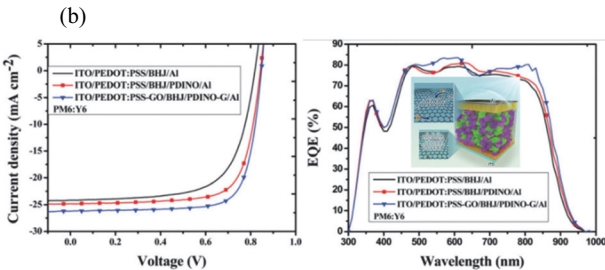
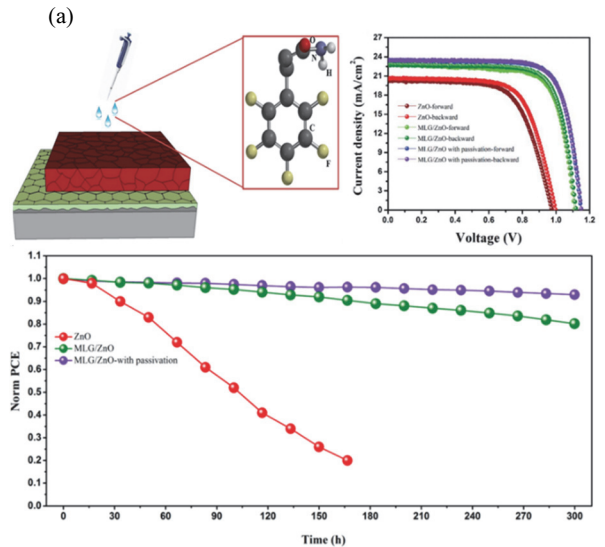


Fig. 3. An example of solar cell applications based on graphene; (a) Perovskite solar cells which are based on monolayer graphene/ZnO, (b) PEDOT:PSS organic solar cells using n-doped graphene. Reprinted permission from Ref. [17,18].

것으로 그림 3(a)는 MIT 그룹의 M. M. Tavakoli는 단일 그래핀층과 ZnO와의 결합을 통해 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 개발했는데, 초기 효율 변환 값은 21.03%로 300시간을 연속적으로 빛을 조사하였을 때 19.81%의 변환효율과 비교해보면 94.2%의 높은 신뢰성을 가진다고 보고하였다 [17]. 유기 태양전지를 적용한 중국의 Guizhou Institute of Technology 그룹의 F. Pan은 개방전압 0.85V, 단락전류 밀도 25.65 mA/cm², 충전율(fill factor, FF) 75.78%, 변환효율 16.52%를 얻었는데 여기서 주목할 점은 기존 단일 그래핀의 일함수(work function) 4.6 eV보다 그래핀/ITO로 구성된 구조의 일함수가 3.64 eV까지 낮았다는 점에서 상당히 고무적인 결과이며 전기전도도 또한 높은 것으로 보고했으며 이를 그림 3(b)에서 보여주고 있다 [18].

기존의 ITO, IGZO (indium gallium doped zinc oxide), In₂O₃ (indium (III) oxide or amphoteric oxide of indium), ZTO (zinc tin oxide), CdO (cadmium oxide)와 같은 투명 전극 박막의 전계효과 트랜지스터를 기반으로 바이오센서 [19]를 휴대하기 위해서는 소자의 크기를 줄여야 하는데, 소자의 크기를 줄이게 되면 검출하는 표면적이 줄어들게 되고 이로 인해 검출 민감도가 급격히 떨어져 휴대할 수 있는 센서로 활용하는데 문제가 있기 때문에 이를 해결하려면 그래핀을 기반으로 하는 바이오센서가 해결책이 될 수 있다. 이는 표적 대상 물질로 하는 생체분자의 작은 크기가 그래핀의 원자 크기와 비슷한 점, 생체분

자와 결합할 수 있는 표면적이 기존에 비해 향상되기 때문이다. 현재 이 시간에도 우리 곁에 존재하며 괴롭히는 코로나 바이러스(SARS-CoV-2) 검출을 위해 코로나 바이러스의 스파이크 항체로 기능화된 graphene-based field effect transistor (G-FET)를 제작하는 연구개발이 활발하다.

그림 4는 코로나 바이러스 감지를 위한 그래핀 소재 기반의 바이오 센서의 검지 성능을 확인한 것으로 정상 피험자와 코로나 감염 환자 사이의 반응 신호를 비교한 것이다. FET 기반의 바이오센서는 100 fg/mL의 임상 수송 배지에서 1 fg/mL (femto gram per milli liter) 농도에서 SARS CoV-2 스파이크 단백질을 감지할 수 있다고 보고하였다 [20]. Zhang et al 그룹 또한 코로나 바이러스 검출용 센서 개발을 발표하였는데, 0.2 pM의 검출 한계 특성과 함께 2분 내에 코로나 바이러스를 검출할 수 있다고 보고하였다 [21]. 앞서 3절에서 언급한 것과 같이 어떤 바이러스 종류에 관계없이 검출 한계의 단위는 micro부터 femto (10⁻¹⁵) 단위에 이르기까지 그래핀 소재를 적용하는 것이 조류독감(avian influenza virus), 에볼라 바이러스(ebola virus), B형 간염 바이러스(hepatitis B virus), 인간 면역 결핍 바이러스(HIV), 노로바이러스(norovirus), 유두종 바이러스(papillomavirus), 로타바이러스(rotavirus), 지카바이러스(zika virus) 및 코로나 바이러스와 같이 다양한 종류의 바이러스를 검출하는데 탁월하다는 것을 의미한다.

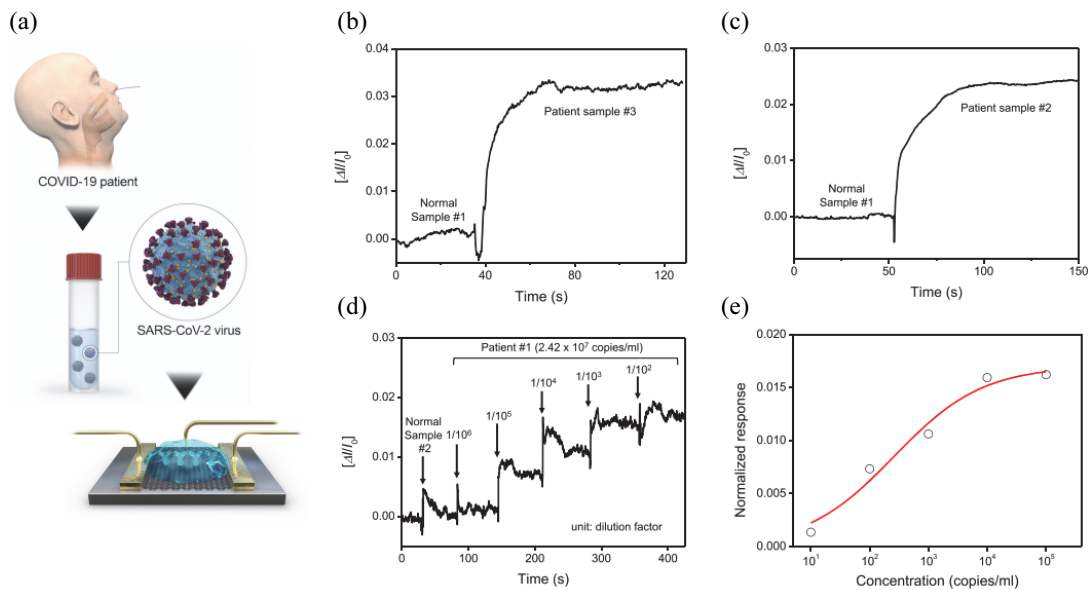


Fig. 4. An application of biosensor which is based on graphene materials for COVID-19 detection A comparison of the electrical signal between normal and COVID-19 patients as a function of time, the real-time reaction of COVID-19 sample). Reprinted permission from Ref. [20].

4. 결론

이번 리뷰 논문에서는 그래핀 소재를 기반으로 하여 투명전극으로 활용되는 태양전지 및 전도성 나노 구조체로 활용할 수 있는 FET 기반의 바이오센서 연구 사례에 대해 서술하였다. 흑연으로부터 그래핀을 얻는 방법이 2004년에 발표된 이래로 많은 연구가 활발히 이루어졌는데 그래핀이 가진 super material이라는 점이다. 이는 그래핀이 세상에 존재하는 어떤 물질보다 가장 가볍고, 구리보다 100만배 높은 전류밀도로 인한 우수한 전도성. 구리보다 10배 높은 열전도율, 인장강도는 강철의 200배와 함께 실리콘보다 100배 높은 우수한 전자이동도는 그 동안 세상에 없던 물리적 특성 때문에 주목하게 된 것이다. 이러한 그래핀 소재를 이용한 태양전지 및 바이오센서 적용의 예를 통하여 코로나와 같은 갑작스럽게 맞닥뜨린 바이러스까지 진단할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해 그래핀 소재의 대면적으로 코팅할 수 있는 기술이 점차 개발되면 앞으로 다양한 분야에서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Hyeong Gi Park
Jae-Hyun Lee

<https://orcid.org/0000-0002-9590-1623>
<https://orcid.org/0000-0001-5117-8923>

감사의 글

이 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 혁신성장 선도 고급연구인재 육성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2021M3H1A1048922).

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>]
- [2] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. J. Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume, and S. S. Ray, *FlatChem*, **27**, 100224 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224>]
- [3] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. V. Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science*, **294**, 1488 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1065389>]
- [4] W. Y. Kim and K. S. Kim, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 408 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.163>]
- [5] W. Yang, G. Chen, Z. Shi, C. C. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, D. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Yao, Y. Zhang, and G. Zhang, *Nature Mater.*, **12**, 792 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3695>]
- [6] D. Wei and X. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 023110 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3675636>]
- [7] C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, and D. H. Min, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2211 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300159f>]
- [8] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, *Nano Lett.*, **7**, 3394 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0717715>]
- [9] H.M.A. Hassan, V. Abdelsayed, A. El R. S. Khder, K. M. AbouZeid, J. Ternner, M. S. El-Shall, S. I. Al-Resayes, and A. A. El-Azhary, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3832 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B906253J>]
- [10] H. Park, D. Kim, E. C. Cho, S. Q. Hussain, J. Park, D. Lim, S. Kim, S. Dutta, M. Kumar, Y. Kim, and J. Yi, *Curr. Appl. Phys.*, **20**, 219 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.09.009>]
- [11] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, and E. T. Sayed, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **135**, 110026 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>]
- [12] I. Novodchuk, M. Bajcsy, and M. Yavuz, *Carbon*, **172**, 431 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.048>]
- [13] H. Park, Y. J. Lee, J. Park, Y. Kim, J. Yi, Y. Lee, S. Kim, C. K. Park, and K. J. Lim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **19**, 165 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s42341-018-0026-8>]
- [14] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kimm, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>]
- [15] E. Zion, A. Butenko, A. Sharoni, M. Kaveh, and I. Shlimak, *Phys. Rev. B*, **96**, 245143 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245143>]
- [16] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, and T. Lee, *Nanotechnology*, **23**, 112001 (2012). [DOI: <http://stacks.iop.org/Nano/23/112001>]
- [17] M. M. Tavakoli, R. Tavakoli, P. Yadav, and J. Kong, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 679 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA10857A>]
- [18] F. Pan, C. Sun, Y. Li, D. Tang, Y. Zou, X. Li, S. Bai, X. Wei, M. Lv, X. Chen, and Y. Li, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3400 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9EE02433F>]
- [19] A. Kumar, A. K. Goyal, and N. Gupta, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 115022 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abb2b>]
- [20] G. Seo, G. Lee, M. J. Kim, S. H. Baek, M. Choi, K. B. Ku, C. S. Lee, S. Jun, D. Park, H. G. Kim, S. J. Kim, J. O. Lee, B. T. Kim, E. C. Park, and S. I. Kim, *ACS Nano*, **14**, 5135 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02823>]
- [21] X. Zhang, Q. Qi, Q. Jing, S. Ao, Z. Zhang, M. Ding, M. Wu, K. Liu, W. Wang, Y. Ling, Z. Zhang, and W. Fu, *ArXiv:2003.12529 [Physics.app-ph]* (2020). [DOI: <http://arxiv.org/abs/2003.12529>]