

# PdCu를 전기 도금한 레이저 유도 그래핀 전극 기반의 과산화수소 측정 센서 개발

## Development of a Hydrogen Peroxide Sensor Based on Palladium and Copper Electroplated Laser Induced Graphene Electrode

박 대 한\* · 한 지 훈\* · 김 태 현\* · 박 정 호\*

(Daehan Park · Ji-Hoon Han · Taeheon Kim · Jungho Pak)

**Abstract** - In this paper, we describe the fabrication and characterization of a hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) sensor based on palladium and copper (PdCu) electroplated laser induced graphene (LIG) electrodes.  $CO_2$  laser was used to form LIG electrodes on a PI film. This fabrication method allows simple control of the LIG electrode size and shape. The PdCu was electrochemically deposited on the LIG electrodes to improve the electrocatalytic reaction with  $H_2O_2$ . The electrochemical performance of this sensor was evaluated in terms of selectivity, sensitivity, and linearity. The physical characterization of this sensor was conducted using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), which confirmed that PdCu was formed on the laser induced graphene electrode. In order to increase the sensor sensitivity, the Pd:Cu ratio of the electroplated PdCu was varied to five different values and the condition of highest amperometric current at an identical of  $H_2O_2$  concentration was chosen among them. The resulting amperometric current was highest when the ratio of Pd:Cu was 7:3 and this Pd:Cu ratio was employed in the sensor fabrication. The fabricated PdCu/LIG electrode based  $H_2O_2$  sensor exhibited a sensitivity of  $139.4 \mu A/mM \cdot cm^2$ , a broad linear range between 0 mM and 16 mM of  $H_2O_2$  concentrations at applied potential of  $-0.15 V$ , and high reproducibility (RSD = 2.6%). The selectivity of the fabricated sensors was also evaluated by applying ascorbic acid, glucose, and lactose separately onto the sensor in order to see if the sensor output is affected by one of them and the sensor output was not affected. In conclusion, the proposed PdCu/LIG electrode based  $H_2O_2$  sensor seems to be suitable  $H_2O_2$  sensor in various applications.

**Key Words** : Laser induced graphene, Palladium, Copper, Hydrogen peroxide

### 1. 서 론

인체 내에 과량의 활성산소(reactive oxygen species, ROS)가 존재하면 DNA(deoxyribonucleic acid) 손상 및 미토콘드리아의 활성에 영향을 미쳐 노화, 암, 파킨슨병 같은 질병을 유발한다[1]. 활성산소 가운데 과산화수소(hydrogen peroxide,  $H_2O_2$ )는 인체의 노화 과정의 가속화와 함께 많은 병리학적 변화와 관계가 있는 것으로 알려져 있으며, 인체 내의  $H_2O_2$ 가 일정 농도를 초과하면 심근 세포 괴사 또는 사망 등을 일으킬 수 있다[2]. 따라서 생물학 및 의학 분야에서  $H_2O_2$ 의 측정에 대한 관심이 증가하고 있으며,  $H_2O_2$  센서를 제작하는 방법과 더 간단하고 효과적으로 개발하는 것에 대한 끊임없는 연구가 진행되고 있다[3-4].  $H_2O_2$ 를 검출하는 방법으로는 측광법(Spectrophotometry), 화학 발광법

(Chemiluminescence), 적정 분석법(Titrimetry) 등 다양한 분석 기술이 알려져 있지만[5], 그중 전극의 표면에  $H_2O_2$ 를 검출 할 수 있는 물질 또는 입자를 전기화학적 방법으로 증착하는 전기증착 방법은 높은 감도 및 선택성, 센서 구성의 단순함으로 인해 활발한 연구가 진행되고 있다[6]. 전기화학 기반 활성산소 측정 기술에는 일반적으로 효소 및 비효소적 방식으로 나눌 수 있으며, 효소 기반의 센서는 다양한 환경에서 시간이 지남에 따라 효소가 변하는 불안정성과 복잡한 효소 고정화 및 고비용과 같은 단점이 있다[7]. 이러한 효소 센서에 비해 비효소 센서는 효소 고정화의 불필요, 낮은 검출 한계, 저비용 등과 같은 다양한 장점이 있으며, 최근 나노 물질을 이용해 성능을 더욱 향상시키려는 연구가 진행되고 있다[1,8].

비효소 방식에 이용되는 금속에는 금(Au), 백금(Pt), 구리(Cu), 로듐(Rd), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd) 등과 같은 물질들이 있으며 [9-11], 그중 팔라듐은 높은  $H_2O_2$  촉매 활성도, 저비용의 특징을 가지고 있어서 최근 연구가 활발히 진행되고 있다[12]. 또한, Pd은 다른 금속과 합금을 만들면, Pd 나노 입자에 비하여 민감도 및 선택성이 더욱 크게 향상될 수 있다고 알려져 있으며 [12-13], 대표적으로 팔라듐-구리(PdCu) 합금을 이용해  $H_2O_2$

† Corresponding Author : Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Korea University, Korea.  
E-mail: pak@korea.ac.kr

\* Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Korea University, Korea.

Received : September 13, 2018; Accepted : November 7, 2018

검출에 대한 촉매 활성을 현저하게 향상시켰다는 연구결과가 보고되었다[14].

최근에는 더 넓은 표면적과 더 높은 전도성의 물질을 전극으로 구현하기 위해 다공성 레이저 그래핀을 이용한 연구가 진행되고 있고, 하나의 예로서 미국 Rice 대학의 James M. Tour 교수 연구 그룹에서 적외선 CO<sub>2</sub> 레이저를 폴리이미드(polyimide, PI) 필름에 조사하여, 레이저 유도 그래핀 전극(Laser Induced Graphene)을 형성한 연구가 소개되었다[15]. 또한 이를 이용하여 글루코스의 촉매 반응을 유도하기 위해 높은 전도성과 넓은 표면적을 갖는 금속 물질을 LIG 전극 위에 증착하여 글루코스 센서를 제작한 연구 결과가 있다[16].

넓은 표면적과 높은 전도도를 가진 다공성 그래핀 전극에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 촉매 반응을 일으키고 특히 반응성이 뛰어난 Pd와 Cu 나노 입자 합금을 형성하면 뛰어난 성능의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서 제작이 가능할 것으로 생각되어 본 연구에서는 폴리이미드 필름 위에 CO<sub>2</sub> 레이저를 조사하여 LIG 전극을 제작하고, 전극 표면 위에 Pd와 Cu를 전기도금하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 제작했다. 또한 전기화학적 분석법인 순환전압전류법과 전류법을 이용하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 특성 및 간섭물질에 대한 선택성 실험 결과를 분석하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 LIG 전극 제작 방법

LIG 공정으로 작업 전극(working electrode 또는 W.E.), 기준 전극(reference electrode 또는 R.E.), 상대 전극(counter electrode 또는 C.E.)의 구성을 가진 3 전극 기반 전기화학 센서의 전극을 제작하기 위해 CO<sub>2</sub> 레이저(UNIVERSAL社, LS2.30) 장비를 이용하였다. 레이저를 조사하는 공정 조건인 스캔 속도와 레이저 조사 간격과 레이저 파워는 표 1과 같이 설정하였으며, 125 um 두께의 폴리이미드 필름을 이용해 그림 1(a) 같이 LIG 전극을 패터닝하였다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정 영역과 전극의 패드 부분을 제외한 다른 부분을 용액으로부터 보호하기 위해 그림 1(b)에서 보이듯이 테이프를 전기적 경로 위에 부착하여 보호했고 Ag/AgCl 잉크를 기준 전극에 도포하여 LIG 전극 기반 전기화학 센서 제작을 완료하였다. 그림 1(c)는 폴리이미드 기판에 제작된 LIG 전극 기반의 전기화학 센서의 사진을 보인다.

표 1 LIG 전극의 제작을 위한 CO<sub>2</sub> 레이저 장비의 조건

Table 1 CO<sub>2</sub> laser parameters for making LIG electrodes

스캔 속도	PPI	DPI	레이저 파워
7%	1000	500	8.9 W

(PPI: pulse per inch; DPI: dot per inch)

### 2.2 LIG 전극 표면의 Pd:Cu 전기도금 비율 실험

LIG 전극의 표면에 전기도금하는 용액의 Pd와 Cu의 비율에 따

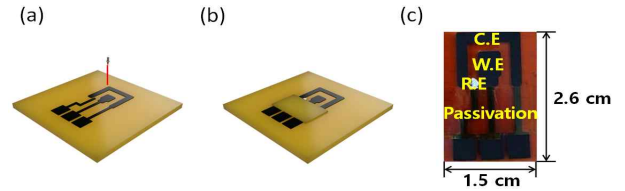


그림 1 LIG 전극 제작 공정 모식도 및 제작된 PdCu/LIG 전극 기반 센서. (a) CO<sub>2</sub> 레이저를 사용하여 제작된 LIG 전극 패터닝 (b) 전극 경로를 보호하고 기준 전극 위에 Ag/AgCl를 도포한 모습 (c) 폴리이미드에 제작된 LIG 전극기반 전기화학적 센서의 사진

Fig. 1 Schematic view of LIG electrode fabrication process and the photograph of the fabricated PdCu/LIG electrode based sensor (a) Patterning step of LIG electrode by using CO<sub>2</sub> laser, (b) Protecting the electrode path and applying Ag/AgCl on the reference electrode (c) The fabricated LIG electrode-based electrochemical sensor

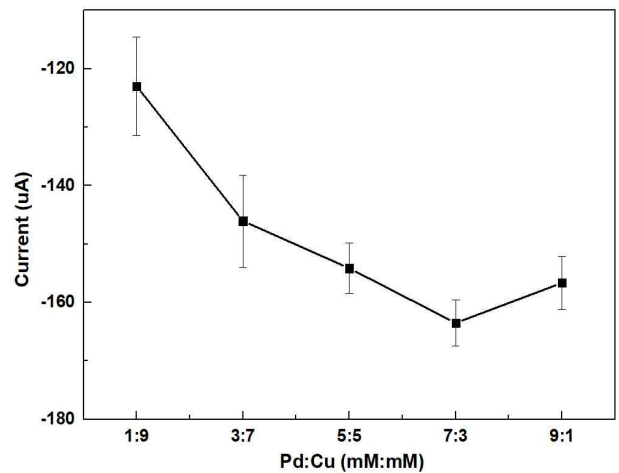


그림 2 5가지 Cu<sup>2+</sup>와 Pd<sup>2+</sup> 이온 비로 LIG 전극에 PdCu를 도금하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 5 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 넣고 전류법으로 측정된 전류의 평균과 표준편차 그래프

Fig. 2 Graph of the mean and standard deviation of the measured amperometric currents from the fabricated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensors whose LIG electrodes were electroplated at five Cu<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> ratios.

라 동일한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에서라도 전류법으로 측정되는 전류값이 변할 수 있으므로, 가장 높은 전류값이 측정되는 조건을 찾기 위해서 LIG 전극의 표면에 전기도금할 Pd와 Cu의 비율을 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1과 같이 5가지로 나누어 전기도금으로 증착하고 그 결과를 분석하였다. PdCl<sub>2</sub>(Sigma Aldrich, USA)와 CuCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, USA), 0.1 M의 HClO<sub>4</sub>를 혼합하여 전기도금 용액을 제작하였고, 전류법(amperometry)으로 600초 동안 -0.5 V의 일정한 전압을 인가하여 LIG 작업 전극에 Pd와 Cu를 증착하였다.

그 후, 일정 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 Pd와 Cu의 조성 비율에 전류법으로 측정되는 전류값을 검토했고, 7 mM의 Pd와 3 mM의 Cu 비율로 증착한 전극에서 측정된 전류가 가장 큰 것을 확인하였다. 그림 2는 위에서 언급한 도금용액 내 Pd<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup> 이온의 5가지 농도비(또는 Pd와 Cu의 비)에 따라 LIG 전극에 PdCu를 전기도금하여 제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 5 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 넣고 전류법으로 측정된 전류를 나타낸 그래프이다. 그림 2의 결과로부터 동일한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에서 Pd와 Cu의 비가 7 : 3인 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 전류법 측정 전류가 가장 큰 것으로 측정되어서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 제작 시 도금 용액의 Pd와 Cu 금속 이온의 비율을 7 : 3이 되도록 선택하였다.

그림 3(a)는 제작된 LIG 전극 표면에 Pd와 Cu가 예상대로 증착되었는지 확인하기 위해 FE-SEM(FEI Quanta 250 FEG)으로 촬영한 10k 배율 사진이며, 그림 3(b)는 그림 3(a)의 붉은 선으로 표시한 부분을 확대한 50k 배율 사진이다. 그림 3(c)는 전기도금한 Pd와 Cu의 비율을 확인하기 위해 수행한 EDS 분석 결과를 그래프와 표로 나타냈고 EDS 그래프를 통해 Pd와 Cu가 약 7:3의 비율임을 확인할 수 있었다.

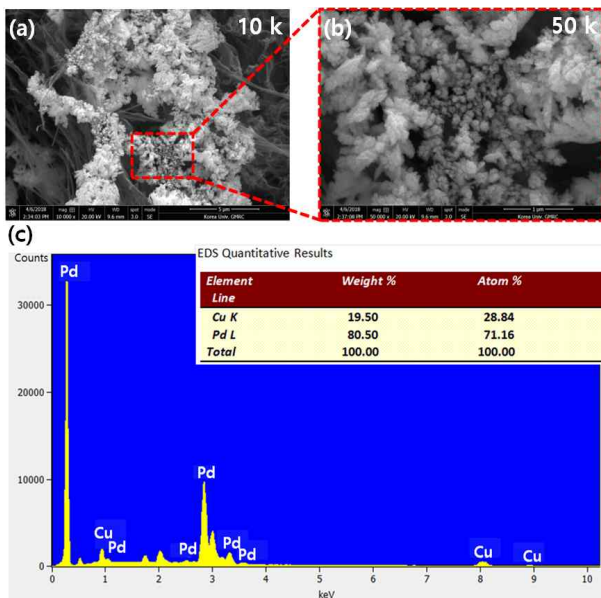


그림 3 LIG 위 전기도금된 PdCu의 SEM 사진 (a) 10k 배율 (b) 10k 배율에서 빨간색 테두리 부분을 확대한 50k 배율 (c) PdCu/LIG 전극의 EDS 분석 결과

Fig. 3 SEM image of the electrodeposited PdCu on LIG, (a) 10 k magnification (b) 50 k magnification (c) EDS results of the PdCu/LIG

### 2.3 제작된 PdCu/LIG 기반 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 전기화학 분석

그림 4와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도에 따른 전기화학 분석을 위해 제작된 PdCu/LIG 기반 전극의 작업 전극(PdCu/LIG), 상대 전극

(LIG), 기준전극(Ag/AgCl)을 각각 포텐쇼스탯 (potentiostat, Ivium Technologies, nSTAT)에 연결하여 0.1 M의 PBS 용액에 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하고 센서의 전기화학 반응을 측정하였다. 전기화학분석은 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)과 전류법을 이용하였으며, 각각의 분석법에 대한 설정 파라미터는 표 2에 정리하였다.

표 2 순환전압전류법과 전류법 측정에 사용된 설정 파라미터  
Table 2 Parameters used for cyclic voltammetry and amperometry measurements

순환전압전류법		전류법	
스캔율	스캔범위	인가전압	측정시간
10 mV/s	-0.6 V~ 0.8V	-0.15 V	1150 s

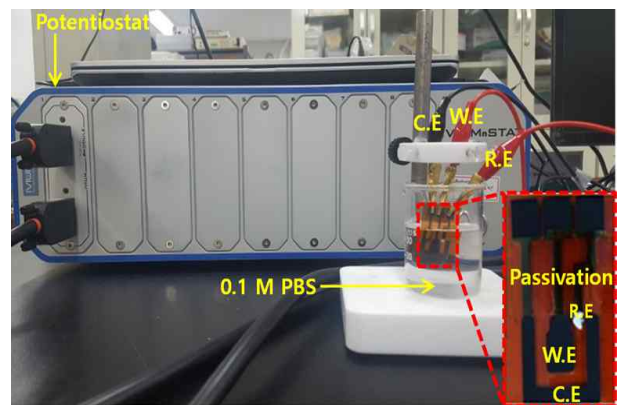


그림 4 Ivium 사의 nSTAT potentiostat을 이용하여 제작된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 성능 측정을 위한 셋업 사진

Fig. 4 Photograph of measurement set-up for characterizing the fabricated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrochemical sensor using Ivium nSTAT potentiostat.

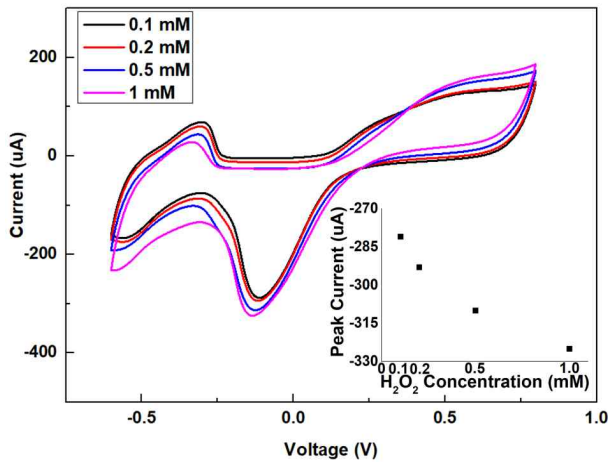
### 2.3.1 순환전압전류법 측정 결과

제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 이용하여 환원 피크 전류가 측정되는 전압값을 확인하기 위해 제작한 센서를 이용하여 순환전압전류법으로 센서의 산화/환원 전류를 측정하였다. 측정 용액 내의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 0.1, 0.2, 0.5, 1 mM로 변화시키며, 제작된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 이용하여 측정된 순환전압전류법 출력 곡선들을 그림 5에 나타냈다. 그림 5의 결과를 분석한 결과, -0.15 V에서 피크 환원전류가 측정됨을 확인하였고, 각 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에서 측정된 피크 환원전류값들을 그림 5의 내부에 추가 그래프로 삽입하여 보였고, 그 값들은 표 3에 정리하였다. 그림 5를 보면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가해도 일정한 전압인 -0.15 V에서 피크 환원전류가 증가함을 확인할 수 있고, 따라서 전류법으로 센서의 출력을 측정하려 할 때에 이 전압에서 측정하는 것이 적절하다고 판단된다.

**표 3** -0.15 V의 인가 전압에서 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mM의 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 측정된 피크 환원 전류값

**Table 3** The peak reduction currents measured from the 0.1, 0.2, 0.5, and 1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions at the applied bias of -0.15 V

인가 전압 (V)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 농도 (mM)	환원 피크 전류 (μA)
-0.15	0.1	- 281
	0.2	- 293
	0.5	- 310
	1.0	- 325



**그림 5** 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mM 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 제작된 PdCu/LIG 기반 센서를 이용한 순환전압전류법 측정 그래프. 우측 하단의 작은 그래프는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도별 피크 환원전류 값 그래프임.

**Fig. 5** Cyclic voltammetry result graph of the fabricated PdCu/LIG based sensor in 0.1, 0.2, 0.5, and 1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions. The lower right graph shows the peak reduction currents at the above H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations

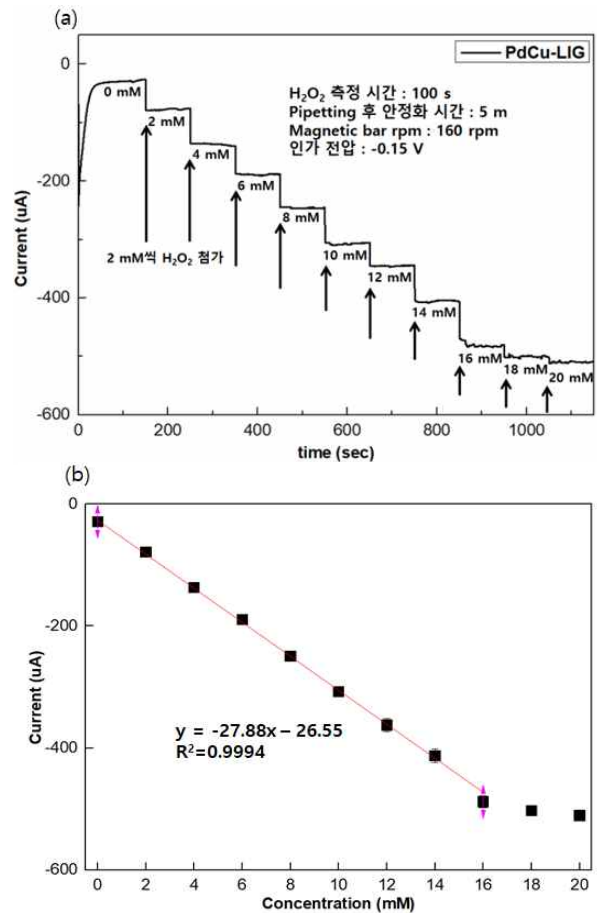
### 2.3.2 전류법 측정 결과

앞 절의 순환전류전압법 측정 결과로부터 제작된 센서의 피크 환원전류가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도와 관계없이 거의 일정하게 -0.15 V에서 측정되는 것을 확인한 후, 이 일정한 전압을 인가한 상태에서 시간에 따라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액의 농도를 다르게 주입하는 경우 측정되는 전류가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따라 변화하는지를 측정하기 위해 제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 이용하여 전류법으로 센서의 환원전류를 측정하였다. 그림 6(a)는 제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 안정화를 위해 0-150초 동안 0.1 M PBS 용액에서 포화전류값을 측정한 후, 매 100초마다 순차적으로 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 주입하면서 0 mM-20 mM까지 측정하였다. 제작한 센서는 16 mM까지 우수한 선형성을 보였으며 16 mM 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가될 때 선형성을 잃기 시작함을 확인하였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 검출 한계는 16 mM임을 확인하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에

**표 4** 이전에 발표된 유사 연구와 본 연구에서 제작한 PdCu/LIG 기반 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 성능 비교

**Table 4** Comparison of performance of the fabricated PdCu/LIG based H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor with that of the previously published sensors

Sensor	Sensitivity (μA/mM·cm <sup>2</sup> )	Linear range (mM)	Ref.
Cu/Psi/CPE	NA	0.5 - 3.8	[17]
Nanoporous PtCu/C/GCE	69.4	Up to 4	[18]
HRP-PD/Gr	92.82	0.025-3.5	[19]
PdCu/LIG	139.4	0.5 - 16	본 논문



**그림 6** (a) PdCu가 도금된 LIG 전극에 -0.15 V의 인가전압에서 0.1 M의 PBS 용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 2 mM씩 연속적으로 첨가하면서 측정한 전류법 결과 (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도별 환원 피크전류 값 상관관계 결과

**Fig. 6** (a) I-t curves of PdCu deposited LIG electrodes obtained by consecutively adding 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into 0.1 M PBS solution at -0.15 V applied potential (b) Correlation between peak reduction current and hydrogen peroxide concentration

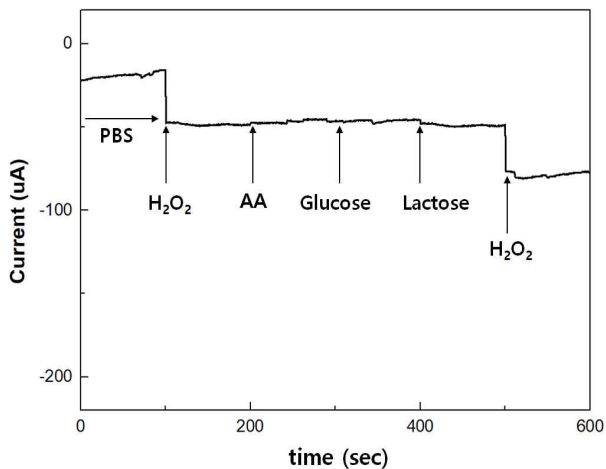


그림 7 제작된 PdCu/LIG 기반 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서에 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 간섭물질(0.5 mM AA, Glucose, Lactose)을 주입하며 -0.15 V의 전압을 인가하여 전류법으로 연속 측정된 전류 측정 결과

Fig. 7 Amperometric responses of PdCu/LIG H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor to the consecutive addition of 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and interferences (0.5 mM of AA, Glucose, Lactose) into 0.1 M PBS solution at -0.15 V applied potential

다른 환원 피크전류의 상관관계는 그림 6(b)과 같이  $R^2=0.9994$ 로 높은 값을 보였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 선형적으로 전류값이 증가함을 확인했다. 또한 제작된 PdCu/LIG 기반 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 민감도는 그림 6(b)에서 27.88 uA/mM에 작업 전극(W.E) 면적의 크기인 0.2 cm<sup>2</sup>로 나누어 139.4  $\mu$ A/mM·cm<sup>2</sup> (%RSD = 2.6, n = 5)으로 나타났으며, %RSD 값이 낮으면 센서의 재현성이 우수함을 의미한다. 표 4는 이전에 발표된 결과[19-21]와 본 연구에서 제작된 센서의 출력을 비교하여 정리했는데, 본 연구에서 제작된 PdCu/LIG H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서가 더 우수한 민감도와 더 우수한 선형범위를 가짐을 보여준다.

### 2.3.3 선택성 측정

제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 선택성 실험을 위해서, 제작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서를 0.1 M PBS 용액에 넣고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정 전류에 변화를 초래하는 것으로 알려진[20] 아스코르브산(AA, L-Ascorbic acid Bioextra), 포도당(D-Glucose) 및 젓당(D-Lactose monohydrate Bioultra)을 순차적으로 첨가하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 측정에 어떤 영향을 미치는지 전류법을 이용해 분석하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 간섭 물질의 연속 주입에 의해 얻어진 I-t 곡선을 그림 7에 보였는데, 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 대표적 간섭 물질인 아스코르브산, 젓당 및 포도당이 본 연구에서 제작한 PdCu/LIG 기반 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 측정에 영향을 미치지 않음을 의미한다.

## 3. 결론

본 연구를 통해 폴리이미드 필름 표면에 CO<sub>2</sub> 레이저를 조

사하여 형성되는 LIG 전극을 제작하고, Pd와 Cu를 전기도금하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정 센서를 성공적으로 제작하고 그 특성을 분석하였다.

PdCu의 전기도금은 Pd와 Cu를 7 : 3의 비율로 증착한 전극에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 가장 높은 환원전류가 측정되었고, 전기도금된 Pd와 Cu의 비율은 EDS 분석으로 확인하였다. 제작된 센서를 이용하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도별로 발생하는 환원전류를 순환전압전류법과 전류법으로 측정하여 센서의 성능을 분석한 결과, 0 mM~20 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록 환원 피크전류가 증가함을 확인했고, 16 mM까지는 측정 환원전류가 매우 선형적임을 보였다. 본 논문에서 서술한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서가 이전에 보고된 유사 센서들의 연구 결과들과 비교하여 더 우수한 성능을 보였고, 그 이유는 PdCu/LIG 기반의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 표면적이 LIG 전극 구조에 의해 넓어진 효과인 것으로 판단된다. 제작된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 센서의 농도별 피크 환원 전류값의 상관관계는  $R^2=0.9994$ , 민감도는 139.4  $\mu$ A/mM·cm<sup>2</sup>로 우수한 특성을 보였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 선택성 실험을 통해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 간섭물질로 알려진 아스코르브산, 포도당, 젓당이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 측정에 거의 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

본 연구를 통해 이 센서는 높은 선택성, 감도, 우수한 선형 범위, 제조 용이성으로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정 센서로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 센서산업고도화를 위한 첨단센서육성사업[10054488, 1000개 이하 세포샘플의 다변수(pH, 용존산소, 열량) 동시분석이 가능한 대사량 측정시스템 개발]과 미래창조과학부재원으로 한국연구재단의 지원을 받은 사업[2017R1A2B4009088, 레이저 유도 그래핀 전극을 이용한 인체 땀 분석용 IoT 기반 웨어러블 멀티센서 개발 연구] 일환으로 수행된 연구임.

### References

- [1] Liu, H., Weng, L., & Yang, C. "A review on nanomaterial-based electrochemical sensors for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NO inside cells or released by cells", *Microchimica Acta*, vol. 184, no. 5, pp. 1267-1283, 2017.
- [2] Wei-Wei, W. A. N. G., Yu, Q. I. U., ZHANG, S. P., Jia-Wei, L. I., Xiao-Quan, L. U., & Xiu-Hui, L. I. U. "A hydrogen peroxide sensor based on Pt@Au nanoparticles loading to polyethyleneimine functionalized carbon nanotubes", *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 6, pp. 835-841, 2014.
- [3] J. V. B. Kozan, Silva, R. D., Serrano, S. H. P., Lima, A. W. O., & Angnes, L. "Biosensing hydrogen peroxide utilizing carbon paste electrodes containing peroxidases

- naturally immobilized on coconut (Cocos nucifera L.) fibers”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 591, no. 2, pp. 200-207, 2007.
- [4] R. Majidi, “A biosensor for hydrogen peroxide detection based on electronic properties of carbon nanotubes”, *Molecular Physics*, vol. 111, no. 1, pp. 89-93, 2013.
- [5] Miao, Y. E., He, S., Zhong, Y., Yang, Z., Tjiu, W. W., & Liu, T. “A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag/SnO<sub>2</sub> composite nanotubes by electro-spinning”, *Electrochimica Acta*, vol. 99, no. 1, pp. 117-123, 2013.
- [6] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, “Electrochemical fabrication of Rh-Pd particles and electrocatalytic applications”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, no. 6, pp. 663-668, 2011.
- [7] Chen, X., Wu, G., Cai, Z., Oyama, M., & Chen, X. “Advances in enzyme-free electro-chemical sensors for hydrogen peroxide, glucose, and uric acid”, *Microchimica Acta*, vol. 181, no. 7, pp. 689-705, 2014.
- [8] Zhang, Z., Gu, S., Ding, Y., & Jin, J. “A novel nonenzymatic sensor based on LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> modified electrode for hydrogen peroxide and glucose”, *Anal.Chim. Acta*, vol. 745, pp. 112-117, 2012.
- [9] Meng, F., Yan, X., Liu, J., Gu, J., & Zou, Z. “Nanoporous gold as non-enzymatic sensor for hydrogen peroxide” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4657-4662, 2011.
- [10] Miscoria, S. A., Barrera, G. D., & Rivas, G. A. “Analytical performance of a glucose biosensor prepared by immobilization of glucose oxidase and different metals into a carbon paste electrode” *Electro- analysis An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 14, no. 14, pp. 981-987, 2002.
- [11] Luque, G. L., Ferreyra, N. F., & Rivas, G. A. “Glucose biosensor based on the use of a carbon nanotube paste electrode modified with metallic particles” *Microchimica Acta*, vol. 152, no. 3-4, pp. 277-283, 2006.
- [12] Hsieh, M. W., & Whang, T. J. “Electro- deposition of PdCu alloy and its application in methanol electro-oxidation” *Applied Surface Science* vol. 270, pp. 252-259, 2013.
- [13] Chen, K. J., Pillai, K. C., Rick, J., Pan, C. J., Wang, S. H., Liu, C. C., & Hwang, B. J. “Bimetallic PtM (M= Pd, Ir) nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotube enzyme-free, mediator-less amperometric sensor for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 33, no. 1, pp. 120-127, 2012.
- [14] Liu, A., Geng, H., Xu, C., & Qiu, H. “A three-dimensional hierarchical nanoporous PdCu alloy for enhanced electrocatalysis and biosensing”, *Analytica chimica acta*, vol. 703, no. 2 pp. 172-178, 2011.
- [15] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L., & Tour, J. M. “Laser-induced porous graphene films from commercial polymers”, *Nature communications*, vol. 5, no. 5714, 2014.
- [16] Kim, G. J., Kim, T., & Pak, J. “Development of flexible glucose measurement sensor based on copper nanocube electroplated laser induced graphene electrode”, *The Korean Institute of Electrical Engineers*, vol. 67, no. 3, pp. 413-418, 2018.
- [17] Ensafi, A. A., Abarghoui, M. M., & Rezaei, B. “Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 196, pp. 398-405, 2014.
- [18] JJanyasupab, M., Liu, C. W., Zhang, Y., Wang, K. W., & Liu, C. C. “Bimetallic Pt-M (M= Cu, Ni, Pd, and Rh) nanoporous for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based amperometric biosensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 179, no. 209-214, 2013.
- [19] Nandini, S., Nalini, S., Manjunatha, R., Shanmugam, S., Melo, J. S., & Suresh, G. S. “Electrochemical biosensor for the selective determination of hydrogen peroxide based on the co-deposition of palladium, horseradish peroxidase on functionalized-graphene modified graphite electrode as composite”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 689, pp. 233-242, 2013.
- [20] Anzai, J. I., Takeshita, H., Kobayashi, Y., Osa, T., & Hoshi, T. “Layer-by-layer construction of enzyme multilayers on an electrode for the preparation of glucose and lactate sensors: elimination of ascorbate interference by means of an ascorbate oxidase multilayer”, *Analytical chemistry*, vol. 70, no. 4, pp. 811-817, 1998.

## 저 자 소 개



### 박 대 한 (Daehan Park)

2016년 고려대학교 제어계측공학과 졸업.  
2016~현재 고려대학교 전기전자공학과 석사  
과정 재학.

E-mail : eogkszkf@korea.ac.kr



**한지훈 (Ji-Hoon Han)**

2013년 고려대학교 전기전자전파공학과 석사 졸업. 2013~현재 고려대학교 전기전자공학과 박사 과정 재학.

E-mail : dafory@gmail.com



**김태헌 (Taeheon Kim)**

2007년 경성대학교 멀티미디어통신공학과 졸업. 2009~현재 고려대학교 전기전자공학과 석·박사통합 과정

E-mail : page21c@korea.ac.kr



**박정호 (Jungho Pak)**

1985년 미국 Purdue 대 전기공학과 졸업(학사), 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사), 1992년~1995년 미국 Intel사 책임연구원, 1995년~현재 고려대 전기전자공학부 교수.

Tel : 02-3290-3238

E-mail : pak@korea.ac.kr