



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

하이드로겔 내 물질 전달 현상 및  
금속 나노입자 기반 전기화학적 센서  
개발에 대한 연구

한지훈

제주대학교 대학원

화학과

2024년 2월



# 하이드로겔 내 물질 전달 현상 및 금속 나노입자 기반 전기화학적 센서 개발에 대한 연구

이 논문을 이학 석사 학위논문으로 제출함

한 지 훈

제주대학교 대학원

화학과

지도교수 박 경 순

한지훈의 이학 석사 학위논문을 인준함

2023년 12월

심사위원장	임 희 정	인
위 원	박 경 순	인
위 원	배 세 월	인



# Study of mass transfer in hydrogel and development of electrochemical sensor based on metal nanoparticles

A Thesis submitted to the graduate school of  
Jeju National University in partial fulfillment of  
the requirements for the degree of Master of Chemistry  
under the supervision of **Kyungsoon Park**

The thesis for the degree of Master of Chemistry  
by **Jihun Han**  
has been approved by the dissertation committee.

2023. 12.

Chair	Hee-Jung Lim
Member	Kyungsoon Park
Member	Se Won Bae

## 목 차

요약 .....	iii
List of Figures .....	v
List of Tables .....	ix
<b>I. 서론</b> .....	1
<b>II. 재료 및 방법</b> .....	5
1. 시료 및 시약 .....	5
2. 전기화학 실험을 위한 아가로스 하이드로겔 준비 .....	5
3. UME 제작 .....	6
4. 전기화학 실험 .....	6
5. Cu 나노입자의 전기화학적 합성 후 FE-SEM을 이용한 확인 및 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 의 전기화학적 검출 .....	7
<b>III. 결과</b>	
1. Cyclic Voltammetry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인 .....	8
2. UME를 사용한 Cyclic Voltammetry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인 .....	13
3. Chronoamperometry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인 .....	15
4. 아가로스 하이드로겔 내부에서의 금속 이온의 거동 확인 .....	18
5. ITO 표면에 전기화학적으로 합성된 Cu 나노입자 분석 .....	22
6. 합성된 Cu 나노입자의 활성 면적 확인 .....	24
7. Cu 나노입자의 전기화학적 촉매 작용 확인 .....	25
8. Cu-ITO의 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 선택적 감지 확인 .....	27
9. Cu-ITO의 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 농도에 따른 신호 크기 비교 및 LOD 확인 .....	29

IV. 결론 .....	32
V. 참고문헌 .....	33
Abstract .....	48

# 하이드로겔 내 물질 전달 현상 및 금속 나노입자 기반 전기화학적 센서 개발에 대한 연구

한 지 훈

제주대학교 대학원 화학과

## 요약

일반적으로 전기화학 실험은 액체를 매질로 하여 용액 내부에서 일어나는 전자의 이동을 측정하여 이를 통해 분석을 시행하지만, 이번 연구에서는 아가로스 하이드로겔을 전해질로 사용하여 산화-환원 probe로 ferrocyanide의 반응을 전기화학적으로 측정하여 물질 전달 현상과 자연 대류 효과를 분석하였다. Cyclic voltammetry (CV) 실험을 통해 다양한 macro electrode와 ultramicroelectrode (UME)를 사용하여 ferrocyanide의 물질 전달 현상 및 확산 계수를 구해보았다. 실험 결과, 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달은 용액에서의 거동과 유사하다는 것이 확인되었다. 측정된 스캔 속도와 peak current의 제곱근의 관계가 우수한 선형성을 나타내는 것을 통해 확산이 지배적인 물질 전달 현상임을 확인하였고, 아가로스 하이드로겔내에서 이온 이동 및 대류와 같은 물질 전달 현상이 용액내에서보다 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 용액과 아가로스 하이드로겔의 내부에서 자연 대류의 영향을 확인하기 위해 chronoamperometry (CA) 실험을 시행하였다. CA 곡선과 시간의 역제곱근의 관계에서의 current 신호를 비교했을 때 장시간의 전기화학 측정시 용액에서는 불규칙하고 재현할 수 없는 반응을 나타냈지만 아가로스 하이드로겔에서는 Cottrell 이론에 따라 자연 대류가

감소하여 CA 반응이 300초 이상 동안 더 규칙적이고 재현 가능한 것을 확인할 수 있었다. 이 연구의 결과를 기반으로 하여 기존의 용액상에서가 아닌 아가로스 하이드로겔을 이용해 전기화학적으로 증착하는 방법을 사용하여 Indium tin oxide (ITO) 전극에 Cu 나노입자를 합성하였다. 구리 나노입자가 합성된 ITO 전극을 과산화수소( $H_2O_2$ ) 검출을 위한 전기 촉매 센싱 플랫폼으로 활용하였다. 아가로스 하이드로겔을 이용하여 합성한 Cu 나노입자는 용액을 이용해서 합성한 Cu 나노입자에 비해 더 고르게 분산된 분포를 나타내는 것을 확인하였다. 또한, Cu 나노입자가 응집이 덜 되기 때문에 용액을 이용했을 때보다 전극 표면에서 Cu 나노입자의 전체 활성 표면적이 증가하는 것을 확인하였다. CV 및 CA 측정은 합성된 Cu 나노입자가  $H_2O_2$  환원에 대한 뚜렷한 전기 촉매 활성과 다양한 간섭 물질에 대한 우수한 선택성을 가지고 있음을 확인했다. 이렇게 제작한 센서의 chronocoulometry (CC) 반응은 1-500  $\mu M$ 의  $H_2O_2$  농도 범위에서 지수 함수적으로 증가했으며, 계산된 검출 한계 값은 1.73  $\mu M$ 로 확인되었다. 이 연구는 비효소 감지 application을 위한 금속 나노입자의 전기화학적 합성에 대한 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

## List of Figures

**Figure 1.** Schematic illustration of the electrode configuration for the electrochemical measurements. .... 6

**Figure 2.** Schematic representation and scanning electron microscopy (SEM) images of the Cu electrodeposition on ITO electrode **(a)** in solution, and **(b)** in agarose hydrogel. Schematic illustrations of electrochemical  $H_2O_2$  sensing and measured signals are depicted in ©. .... 7

**Figure 3.** CV curves of the Au disk electrode in aqueous solution and at various concentrations of agarose hydrogels, and plots of the peak current( $I_p$ ) as a function of the square root of the scan rate **(b)**, **(d)**, **(f)**, **(h)**, **(i)** containing 1 mM  $Fe(CN)_6^{4-}$  and 0.1 M KCl. **(a)** and **(b)** in solution phase; **(c)** and **(d)** 9.1 wt% agarose; **(e)** and **(f)** 4.8 wt% agarose; **(g)** and **(h)** 3.2 wt% agarose; and **(i)** and **(j)** 2.4 wt% agarose. .... 9

**Figure 4.** **(a)**  $D$  of  $Fe(CN)_6^{4-}$  as a function of the agarose concentration in the gel. Error bars are obtained based on three independent measurements. **(b)** Plots of the anodic peak current as a function of  $v^{1/2}$  at various agarose concentrations. .... 11

**Figure 5.** The plots of the peak current ( $I_p$ ) vs. scan rate ( $v$ ) under the same conditions as in **Figure 3**. **(a)** in solution; **(b)** 9.1 wt% agarose; **(c)** 4.8 wt% agarose; **(d)** 3.2 wt% agarose; and **(e)** 2.4 wt% agarose. .... 12

**Figure 6. (a)** CV curves of the Au UME (25 $\mu$ m diameter) in the agarose hydrogel depending on the agarose concentration (colored line) and in solution (black line) containing 0.5 mM Fe(CN) $_6^{4-}$  and 0.1 M KCl. Scan rate: 10mV/s. **(b)** D of Fe(CN) $_6^{4-}$  as a function of the agarose concentration. Error bars are obtained based on three independent measurements. .... 14

**Figure 7. (a)** CA curves of 1 mM Fe(CN) $_6^{4-}$  and 0.1 M KCl in various agarose hydrogel concentrations (colored line) and in solution (black line) at an applied potential of 0.3 V using a Au disk electrode. **(b)** Plots of current as a function of the  $t^{-1/2}$  of **(a)** and highlighted long-term domain (inset). The gray dotted circle showed the current fluctuations due to the natural convection. .... 16

**Figure 8. (a)** CA curves of 0.5 mM Fe(CN) $_6^{4-}$  and 0.1 M KCl in various agarose hydrogel concentrations (colored line) and in solution (black line) at 0.3 V, which is applied to an Au UME. **(b)** Plots of current as a function of the  $t^{-1/2}$  of **(a)**. The gray dotted circle showed the current fluctuations due to the natural convection. .... 17

**Figure 9.** Cyclic voltammetry (CV) of Cu electrodeposition on indium tin oxide (ITO) electrode **(a)** in EB solution and **(b)** in hydrogel, both containing 1.0 mM CuSO $_4$ , 0.1 M K $_2$ SO $_4$ , and 0.5 M H $_2$ SO $_4$  at the scan rate of 50 mV/s. The dotted line indicates the background signal without CuSO $_4$ . .... 19

**Figure 10.** (a) CV and (c) LSV of Cu electrodeposition on ITO using agarose hydrogel containing 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> depending on a scan rate. (b) Plots of cathodic peak current (I<sub>PC</sub>) vs. square root of the scan rate( $\nu$ ) and (d) plots of cathodic peak potential (E<sub>PC</sub>) vs. log  $\nu$  of (a). Error bars are obtained based on three independent measurements. .... 21

**Figure 11.** Scanning electron microscopy (SEM) images of Cu nanoparticles on ITO electrode (a) in solution, (c) in agarose hydrogel, both containing 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a potential of -0.8V (vs. Ag/AgCl QRE) and deposition time of 30s. (b,d) shows a high magnification of Cu particles of (a,c), respectively. .... 23

**Figure 12.** Plots of the capacitive current measured at -0.1 V vs. Ag/AgCl with the scan rate variation at Cu-modified ITO electrode (a) in solution, (b) in agarose hydrogel containing 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Inset: cyclic voltammograms of each electrode according to the scan rate in the same condition. .... 24

**Figure 13.** CV curves of the bare ITO (dotted line) and Cu nanoparticle-modified ITO in the presence (red line) or absence of 5.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (black line) in phosphate buffer (pH 7.4). Scan rate: 100 mV/s. .... 26

**Figure 14.** CV curves of Cu nanoparticle on ITO electrode containing 5.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in phosphate buffer (pH 7.4) after each of the 25 cycles. Scan rate: 100 mV/s. .... 26

**Figure 15.** Amperometric behaviors observed from an ITO electrode modified with copper nanoparticles. The measurements were conducted in an Ar-saturated phosphate buffer solution, where the sequential addition of 0.5 mM interference molecules (nitrate, glucose, and ascorbic acid) and 0.5/1.0 mM  $H_2O_2$  as the target molecule. .... 28

**Figure 16. (a)** The measured CCs at -0.6 V (vs. Ag/AgCl) with various concentrations of  $H_2O_2$  in phosphate buffer (pH 7.4). **(b)** Calibration results for the charge values at 5 s in panel **(a)**. The electrodeposition of Cu was conducted at -0.8 V for 30 s. All data were corrected using the average value of the double-layer charging current obtained from five measurements in the absence of  $H_2O_2$ . The dotted line represents the three times SD value of the background current without  $H_2O_2$ . .... 30

## List of Tables

<b>Table 1.</b> The comparison of various nanomaterial-based sensors for non-enzymatic detection of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	31
---	----

## I. 서론

하이드로겔은 높은 전자 전도도[1-3], 구조적 조정 가능성[4] 그리고 물질 전달 특성[5]으로 인해 에너지 저장 및 변환[6,7], 약물 전달[8,9], 바이오센서[10,11], 그리고 전기화학적 기기[12,13] 등의 다양한 응용 분야에서 유망한 소재로 주목받고 있다. 하이드로겔은 친수성 고분자 사슬로 이루어진 3차원의 그물구조로 이루어져 있어 용해되지 않고도 다량의 물을 함유할 수 있다[14]. 하이드로겔 고분자는 구성 성분에 따라 (1)합성된 고분자, (2)천연 고분자, 그리고 (3)합성 및 천연 원료로 만들어진 하이브리드 물질의 3가지로 분류할 수 있다[15]. 천연 하이드로겔 중에서도 1,3-결합  $\beta$ -D-galactopyranose, 1,4-결합 3,4-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose 를 반복 단위로 하는 선형의 다당류로 이루어진 아가로스는 생체적합성, 무독성, 저렴한 비용, 우수한 실험적 특성 등으로 자주 사용되고 있다[16,17].

물질이 어떠한 위치에서 전극 표면으로 이동하는 물질 전달 현상(확산, 이온 이동, 대류)은 전기화학 반응에서 매우 중요한 요소이다. 따라서 이 물질 전달 현상에 대한 통찰력을 얻는 것이 용액과 하이드로겔을 사용하는 전기화학의 응용 분야에서 매우 중요하다. 고분자 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상에 대한 연구는 학계에 거의 보고되지 않았다. 하이드로겔을 사용하여 자연 대류와 이온 이동을 최소화하면 장시간의 전기 분해 과정에서 우수한 재현성을 얻을 수 있고, 전기화학의 기본 이론(예: Randles-Sevcik, Cottrell, Shoup and Szabo 방정식)을 확인하기 용이하다[18-21].

Ultramicroelectrode (UME)는 disk electrode의 직경 또는 band electrode의 폭 또는 길이가 25  $\mu\text{m}$ 이하인 전극을 말한다[22]. 1970년대 후반에 도입된 이래로 UME는 기존의 일반 macro electrode에서와는 다른 고유한 거동으로 인해 전기화학 분석에 널리 사용되고 있다. UME를 사용할 때의 유리한 특성은 다음과 같다.

1. UME는 일반적인 macro electrode를 사용할 때보다 더 높은 signal to noise(S/N) 비, 낮은 검출 한계, 향상된 전기화학 분석 감도를 보여준다.

Noise 신호는 전극의 전기 활성 영역과 비례하는 반면에, 분석 물질의 산화-환원 반응과 관련된 Faradaic 반응은 활성 영역 및 비활성 영역을 포함한 전체 전극의 영역에 비례하기 때문이다[23].

2. Working electrode와 reference electrode 간 용액의 저항으로 인해 발생하는 ohmic drop 혹은 iR drop은 UME에서의 낮은 current 값(nA ~ pA 규모)으로 인해 무시할 수 있다[24]. 이러한 특성 때문에 전해질 농도가 낮은 용액, 유기 용매, 고체 또는 기체상에서의 전기화학 측정을 비롯한 분석에서의 도구로 사용되고 있다[25].
3. UME는 낮은 cell time constant (RC)로 인해 초기 transient state와 향상된 물질 전달 특성으로 인해 steady-state에서도 사용할 수 있다. 따라서 UME는 특히 빠른 균질 또는 이종 반응 연구에 적합하다[26].

UME를 사용했던 이전의 연구는 일반적으로 용액상에서 수행되었고, 하이드로겔/UME 계면에서의 전기화학적 현상은 거의 조사되지 않았다. 그렇기 때문에 본 연구에서는 아가로스 하이드로겔에서의 물질 전달 현상(특히 대류 현상)을 macro electrode와 UME를 사용하여 조사하였다. Macro electrode와 UME를 사용하여 cyclic voltammetry (CV)와 chronoamperometry (CA)를 시행하고 측정된 current 값을 사용하여 산화-환원 probe의 확산 계수(D)를 계산하였다. 그 결과를 바탕으로 각 전극에 최적화된 아가로스 하이드로겔의 농도를 제시하였다.

이와 같은 연구의 결과를 통해 아가로스 하이드로겔 내에서도 용액 내에서도 거의 같은 환경의 역할을 할 수 있고, 용액을 사용할 때보다 자연 대류 현상을 줄일 수 있다는 점에 착안하여 다음 연구를 진행하였다.

나노입자의 크기, 형태 및 결정 구조와 같은 특성을 제어하는 것은 전기화학을 이용한 나노입자의 합성법에서 굉장히 중요하다. 따라서, 하이드로겔을 매질로 이용하여 용질의 불규칙한 이동 현상(자연 대류 등)을 최소화할 수 있기 때문에 금속 나노입자의 합성 방법 중 전기화학적 증착 방법의 하나로 유용하게 이용할 수 있을 것으로 예상하였다.

금속 나노입자를 기반으로 한 전기 촉매는 반응의 경로를 변경하고 활성화 장벽

을 낮춰 전극에서의 전기화학 반응을 향상시키는 촉매의 한 종류이다. 최근 나노 복합체, 특히 금속 나노입자는 높은 표면적, 향상된 질량 수송, 구조적 안정성, 향상된 광학 및 전자적 특성과 같은 촉매의 다양한 장점으로 주목받고 있다[27]. 높은 선택성, 감도 및 안정성을 갖춘 전기 촉매의 제조는 마이크로 일렉트로닉스 [28,29], 에너지 변환[30,31], 전기 도금[32,33] 및 전기화학 감지[34-37] 분야의 주요 연구 목적이다. 다양한 방법 중 금속 나노입자로 전극 표면을 형성하기 위해서는 기체[38,39] 또는 용액을 이용한 방법[40,41]이라는 두 가지 고전적인 방법이 있다. 그러나 sputtering, 기체상 증착, 화학 기체상 증착과 같은 진공 상태에서의 증착 방법은 시간 소모, 고가의 장비, 합성된 나노입자의 특성 제어 문제 등의 문제를 일으킬 수 있다. 금속 나노입자의 전기 촉매적인 거동은 입자의 크기, 형태, 밀도 및 결정 구조와 같은 본질적인 특성에 크게 의존한다는 점에 유의해야 한다 [42,43]. 나노입자는 일반적으로 화학적인 합성으로 용액 단계에서 형성된다. 그러나 유독성 환원제 및 휘발성 유기 용매와 결합된 가혹한 반응 조건은 응용에 큰 장애물이다[44-46]. 이러한 한계를 극복하기 위해 다양한 전극 표면에 금속 나노입자를 전기화학적으로 증착하는 것이 편리하고 효율적인 대안 전략이다[47,48]. 가장 큰 장점은 potential, 전기 분해 시간, 화학적 조성 및 전해질 용액과 같은 전기화학적인 증착에서의 parameter를 사용하여 증착 공정을 편리하게 제어할 수 있다는 것이다[49-51].

본 연구에서는 전기 전도도가 높고 투명하며 화학적 안정성이 뛰어나 전기화학 센서에 일반적으로 사용되는 ITO 전극을 기본 전극으로 사용하여 시행하였다. 이전 연구에 따르면 ITO 전극 자체의 촉매 능력은 상대적으로 제한적이어서 ITO 전극만을 사용하여 표적 물질을 민감하게 검출하는 데 어려움이 있었다[52]. 그러나 금속 나노입자를 ITO 전극에 제작함으로써 금속 나노 촉매로 인해 생성된 current를 ITO 전극에서 효과적으로 검출할 수 있었다[53]. 따라서 구리(Cu) 나노입자를 사용한 본 연구에서 ITO 전극은 향상된 감지 기능을 달성하는 데 적합한 감지 플랫폼임을 확인할 수 있었다.

여러 금속 나노입자 중에서도 Cu 나노입자는 과산화수소( $H_2O_2$ )의 환원 과정에서 전기 촉매의 역할을 할 수 있는 것으로 알려져 있다[54].  $H_2O_2$ 는 다양한 대사 과정 중에 생명체에서 생성되는 강력한 활성 산소종(ROS)이다. 낮은 농도에서는 세

포 과정에서 중요한 역할을 하지만, 농도가 높으면 산화 손상과 세포 사멸을 초래할 수 있다. 또한, 세포 신호 전달 및 방어 메커니즘에서도 중요한 기능을 하며 병원균에 대한 면역 반응에 관여하는 것으로 알려져 있다[55]. 따라서  $H_2O_2$ 의 신속하고 선택적인 모니터링을 위해 식품 안전[56], 임상시험[57], 화장품[58] 및 생의학 분석[59]을 포함한 많은 연구 분야에서 큰 관심을 가지고 연구하고 있다. 적정법[60], 분광법[61], 형광[62], 전기화학[63] 등  $H_2O_2$ 의 양을 측정하기 위한 많은 분석 방법이 개발되어 있다. 사용 가능한 광범위한 분석 기술 중에서 전기화학 분석은 속도, 경제성, 간단한 계측 및 높은 감도[64]로 인해  $H_2O_2$  검출을 위한 적절한 방법으로 입증되어 있다. 이뿐만 아니라, 최근에는  $H_2O_2$  검출을 위한 다양한 고성능의 금속 복합체가 연구되고 있다 [65-67].

또한, 본 연구에서는 아가로스 하이드로겔을 이용한 Cu의 전기화학적 합성으로 이루어진 잘 분산된 Cu 나노입자로 인해 전기 활성 표면적이 크게 증가함을 확인하였다. 본 연구에서 시행한 전기화학적 분석으로 cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), chronocoulometry (CC) 방법을 통해  $H_2O_2$  환원에 대한 Cu 나노입자의 전기 촉매적 성능을 평가하였고, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)를 이용하여 ITO에 전기화학적인 증착 방법으로 합성된 Cu 나노입자를 확인하였다.

전기화학적인 증착 방법에 일반적으로 사용되는 매질인 용액상 전해질을 이용한 연구가 많이 진행되어 있지만, 하이드로겔을 기반으로 한 금속 나노입자의 전기화학적 증착에 대한 연구는 많이 되지 않았다. 따라서 본 연구는 비효소 감지 응용 분야에서 금속 나노입자의 전기화학적 합성에 대한 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 potassium chloride (99.9%), agarose (Low EEO), 그리고 potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate (99.9%), potassium sulfate, sulfuric acid, copper (II) sulfate pentahydrate 시료는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)사에서 구입하였다. Au disk electrode (1.6mm diameter)는 BAS Inc. 사에서 구입하였고, 이를 연마할 때 사용한 MicroPolish alumina (0.3 and 0.05  $\mu\text{m}$ ) powder와 polishing micro-cloth pad는 Buehler 사에서 구입하였다. UME 제조에 사용된 Au (99.99%) microwires (25 $\mu\text{m}$ )는 Goodfellow (Devon, PA, USA)사에서 구입하였다. 전극으로 사용한 ITO가 코팅된 유리(10  $\Omega\text{cm}^{-2}$  sheet resistance)는 Omniscience (Yongi-si, Republic of Korea)에서 구입할 수 있었다. Millipore Milli-Q 정제 시스템을 사용하여 탈이온된 초순수 (resistivity  $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )를 제조하여 사용하였다.

### 2. 전기화학 실험을 위한 아가로스 하이드로겔 준비

여러 농도(9.1, 4.8, 3.2, 2.4 wt%)의 아가로스 수용액을 뚜껑이 있는 내열성 용기에 넣어 90°C 의 온도에서 1시간 동안 수조에서 물중탕하여 아가로스가 완전히 용해될 수 있도록 하였다. 하이드로겔 내에서의 용질의 이동을 방해할 수 있는 기포를 진공 펌프를 이용해 제거하였다. 이렇게 준비된 아가로스 용액을 평평한 유리 용기에 넣고 아가로스가 완전히 응고되기 전에 Au disk electrode를 클램프를 이용해 수직으로 고정하여 습도가 조절되는 챔버에서 서서히 냉각시켜 응고되도록 하였다. 이렇게 겔화가 완료된 아가로스 하이드로겔은 단단하며 불용성인 폴리머 네트워크를 형성하며 재사용이 가능하였다. 하이드로겔의 건조 방지를 위해 증류수를 넣어 보관하였다. 하이드로겔을 이용한 전기화학적 측정을 위해 산화-환원 redox와 supporting electrolytes을 포함한 수용액에 12시간 이상 담가두어 하이드로겔 내부와 용액이 평형을 이룰 수 있도록 한 후 실험에 사용하였다.

### 3. UME 제작

Au UME는 이전 연구를 참고하여 제작되었다[68]: Au microwire를 에탄올과 증류수로 여러 번 세척한 뒤 한쪽이 밀봉된 모세관에 넣었다. 반대쪽 구멍에 금속 wire를 삽입하고 은 페이스트를 사용하여 Au microwire에 접착시켰다. 그런 다음 모세관의 표면을 연마하여 Au microwire가 모세관 표면에 노출되도록 하였다. 매끈한 표면이 얻어질 때까지 표면을 연마하고 ferrocene-methanol 용액을 사용하여 전극의 표면적을 확인하였다.

### 4. 전기화학 실험

실험에 사용한 전기화학적 cell은 working electrode (WE)로 Au disk electrode, UME를 사용하였고 counter electrode (CE)로 Pt wire, reference electrode (RE)로 Ag/AgCl를 사용하여 이루어진 일반적인 3전극 시스템으로 이루어진 방법을 사용하였다. 각 전극은 Figure 1과 같이 아가로스 하이드로겔 내부에 위치하도록 설정하였다. 전기화학적 실험은 CHI 601e potentiostat (CH Instruments, Austin, TX, USA)를 사용하여 Faraday cage 내부에서 시행하였다.

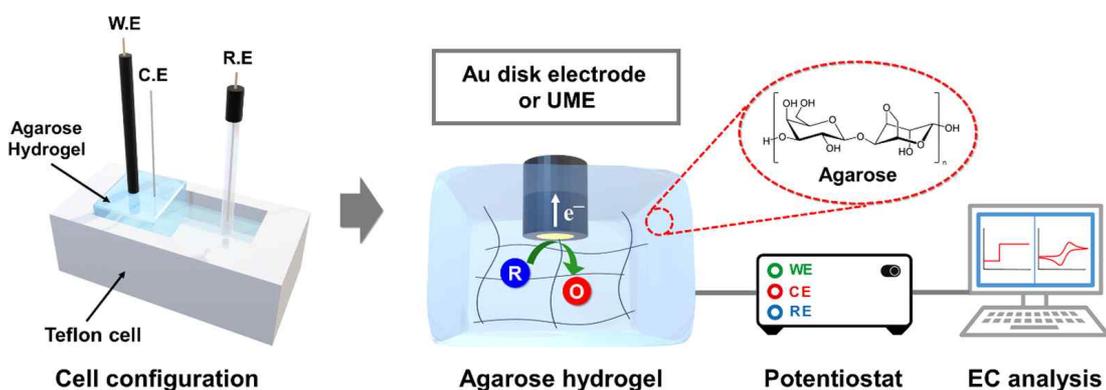
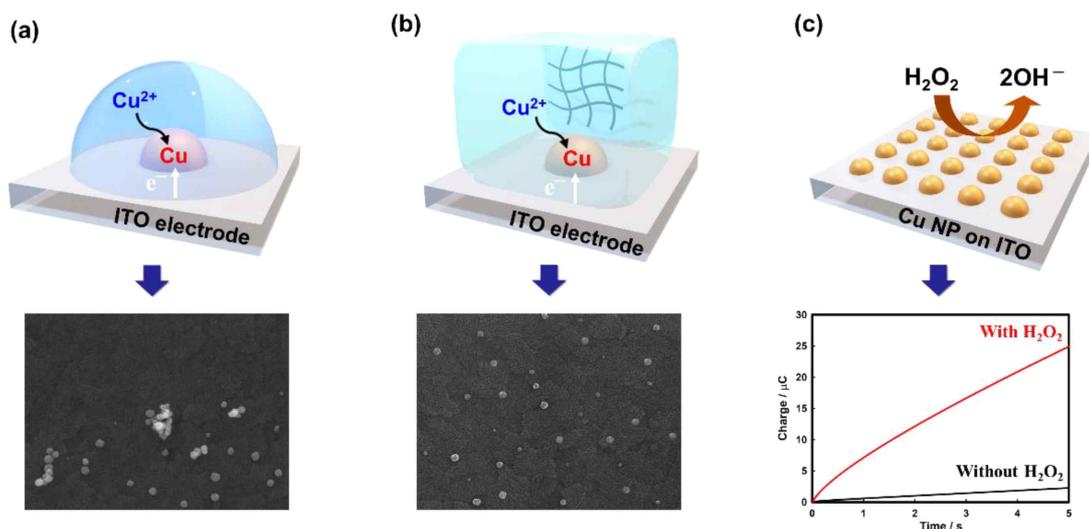


Figure 1. Schematic illustration of the electrode configuration for the electrochemical measurements.

## 5. Cu 나노입자의 전기화학적 합성 후 FE-SEM을 이용한 확인 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전기화학적 검출

Cu 나노입자의 전기화학적 합성을 위해 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 포함하는 용액을 내부에 함유한 아가로스 하이드로겔을 Figure 2와 같은 cell에 위치하도록 하여 실험을 시행하였다. WE로 ITO, CE로 Pt wire, Ag/AgCl quasi-RE를 사용한 3전극 시스템으로 이루어진 방법을 사용하였고 ITO sheet는 전기화학 cell에 넣어서 실험하기 위해 2.5 × 2.5 cm 크기로 잘라서 사용하였다. ITO는 사용 전에 acetone과 isopropanol을 이용하여 초음파 bath에서 5분동안 sonication한 후 질소 stream으로 건조하는 철저한 세척 과정을 거쳤다. 이렇게 만든 Cu 나노입자가 합성된 ITO 전극을 FE-SEM (TESCAN, MIRA III, 15 kV)를 사용하여 ITO 기판에 합성된 Cu 나노입자를 확인하였다. 그리고 Cu 나노입자의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 대한 전기 촉매효과를 확인하기 위해 다양한 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이 포함된 전기화학적 buffer (EB: pH 7.4; 0.7 M NaCl, 0.1 M phosphate buffer)을 사용한 전기화학적 측정을 CHI 601e를 이용하여 수행하였다.



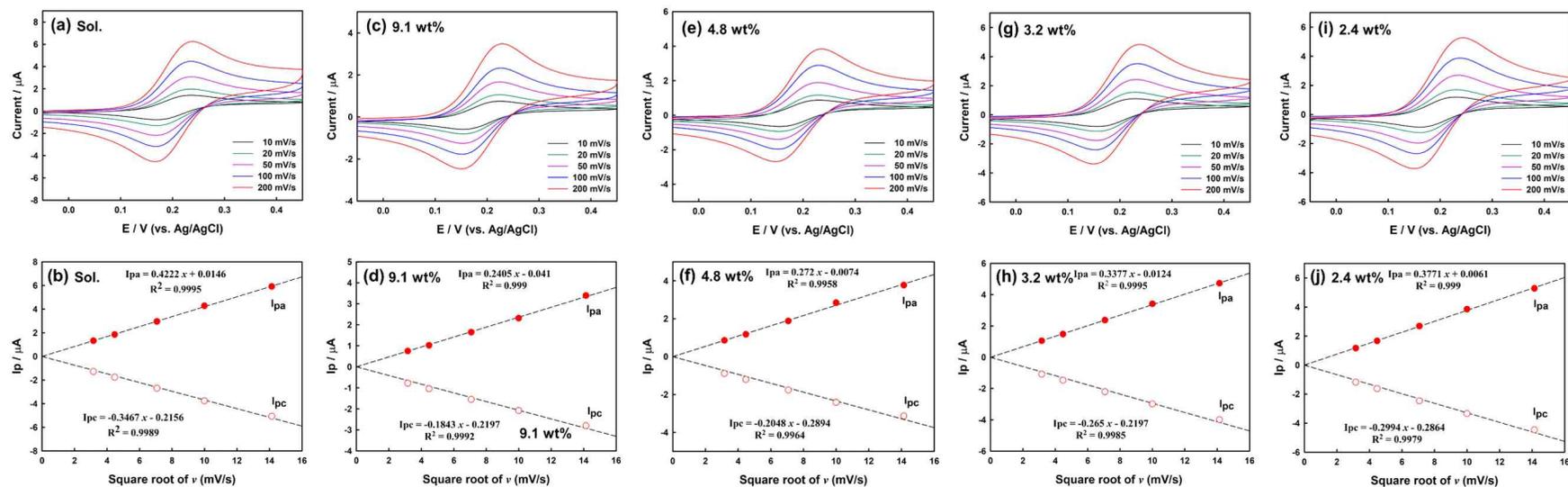
**Figure 2.** Schematic representation and scanning electron microscopy (SEM) images of the Cu electrodeposition on ITO electrode (a) in solution, and (b) in agarose hydrogel. Schematic illustrations of electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing and measured signals are depicted in (c).

### III. 결과

#### 1. Cyclic Voltammetry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인

용액 내에서의와 여러 농도의 하이드로겔 내부에서의 물질 전달 현상을 분석하기 위해서 전기화학적 가역성이 좋고 일전자 반응을 하는 ferrocyanide ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ )를 전기화학적 산화-환원 probe로 선택이 되었다. Au disk electrode를 사용하여 용액 내에서의 ferrocyanide의 산화, 환원과정을 스캔 속도에 따른 cyclic voltammetry (CV) 실험을 시행하였다(Figure 3(a)). 용액 내에서의 CV 실험에서 측정된 peak-to-peak separation ( $\Delta E$ ) 값은 약 63mV로, 이론적인 일전자 반응을 하는 가역적인 물질의  $\Delta E$  값( $25^\circ\text{C}$ 에서 57mV)과 비슷한 수치를 보였다[22]. 또한, 스캔 속도가 증가함에 따라 anodic, cathodic peak current가 모두 증가하며 peak current의 크기 값과 스캔 속도의 제곱근 사이의 선형 관계를 확인하였다(Figure 3(b)). 이러한 선형성은 용액상에서의 물질 전달이 대부분 확산 현상을 통해 조절된다는 것을 보여준다[69].

아가로스 하이드로겔은 농도에 따라 1~900 nm의 넓은 기공 크기 분포를 가진 다공성 구조를 가지고 있다[70]. 산화-환원 probe가 겔의 채널/기공을 통해 전극 표면으로 이동하는 현상은 전기화학에서 매우 중요하다. 아가로스의 농도가 2.4에서 9.1 wt%로 증가함에 따라 양극 및 음극의 peak current ( $I_p$ )는 모두 용액상에서의 peak current의 크기보다 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 아가로스의 농도가 증가함에 따라, 그래프가 약 10-12 mV 정도씩 anode 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이러한 anodical shift는 하전된 ferrocyanide 분자와 아가로스 중합체의 골격을 이루는 친수성 분자 사이의 상호작용 및 안정화 정도가 더 높다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터, 이 실험에 사용한 산화-환원 probe인 ferrocyanide는 이번 연구에서 테스트한 하이드로겔 네트워크에서 자유롭게 움직일 수 있을 정도로 충분히 작은 것을 알 수 있었다[71].



**Figure 3.** CV curves of the Au disk electrode in aqueous solution and at various concentrations of agarose hydrogels, and plots of the peak current ( $I_p$ ) as a function of the square root of the scan rate (b), (d), (f), (h), (i) containing 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and 0.1 M KCl. (a) and (b) in solution phase; (c) and (d) 9.1 wt% agarose; (e) and (f) 4.8 wt% agarose; (g) and (h) 3.2 wt% agarose; and (i) and (j) 2.4 wt% agarose.

산화-환원 probe의 상온에서의 확산 특성을 확인하기 위해서 아가로스 하이드로겔에서 ferrocyanide의 확산 계수(D)를 Randles-Sevcik 방정식을 사용하여 계산하였다[22].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

여기서  $I_p$ 는 순 peak current 값(A);  $n$ 은 산화-환원 과정에서 전달된 전자의 수;  $A$ 는 전극의 면적( $\text{cm}^2$ );  $D$ 는 산화-환원 probe의 확산 계수( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$ 는 농도( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $v$ 는 스캔 속도( $\text{V}/\text{s}$ )이다. 앞의 식 (1)을 통해 용액상에서 ferrocyanide의 확산 계수를 구했을 때  $6.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 구할 수 있었다. 이 값을 토대로 여러 농도의 아가로스 하이드로겔에서의 확산 계수를 비교해보았다(Figure 4). 아가로스에서의 확산 계수 값은 용액에서의 값과 거의 비슷하지만, 물질 전달 현상은 아가로스의 농도가 증가함에 따라 저하되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 아마도 용질과 아가로스 고분자 네트워크 사이의 공간적 방해 및 상호작용으로 인해 아가로스에서의 용질 투과성이 방해받기 때문으로 추정된다 [72,73]. 2.4 wt%의 아가로스의 경우, 확산 계수가  $5.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 계산되었다(Figure 4(a)). 이 확산 계수 값의 약간의 차이는 고분자에서도 아가로스 하이드로겔의 물 부분을 통과하는 용질의 우수한 투과성으로 설명할 수 있다. 아가로스 농도가 2.4 wt% 미만이면 너무 희석되어 단단한 고분자 구조를 형성하지 못하기 때문에 전기화학을 위한 하이드로겔 내에서의 물질의 이동이 어려워져 실험 결과가 제대로 나오지 않았다.

다음으로 용액과 여러 아가로스 농도에서의  $v^{1/2}$ 에 대한  $I_p$ 의 의존성을 실험을 통해 확인하였다(Figure 4(b)). 스캔 속도가 증가함에 따라  $I_p$ 가 증가하며  $I_p$ 와  $v^{1/2}$  사이의 선형 관계를 관찰할 수 있었다. 또한, 용질과 아가로스 고분자 섬유 사이의 입체 장애가 증가하기 때문에 용질의 확산 계수의 값은 아가로스의 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 이 과정에서 선형을 이루는 그래프를 얻을 수 있는 것은 일반적으로 산화-환원 분자의 지배적인 물질 전달 현상이 확산 현상에 의한 것을 나타낸다. 또한, 동일한 실험 결과를 스캔 속도( $v$ )와  $I_p$ 의 그래프를 그려보았을 때

선형을 이루게 되면 물질이 전극에 흡착되어 산화-환원 반응이 일어나는 것을 의미하는데, 선형을 이루지 않는 것을 보아 용액과 아가로스 하이드로겔 내에서의 산화-환원 probe는 흡착 등의 방해가 없이 확산 현상에 의해 물질 전달되며 전극으로 운반되는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다(Figure 5). 따라서 아가로스 하이드로겔 농도와 관계없이 확산이 물질 전달의 주요 요인임을 알 수 있다.

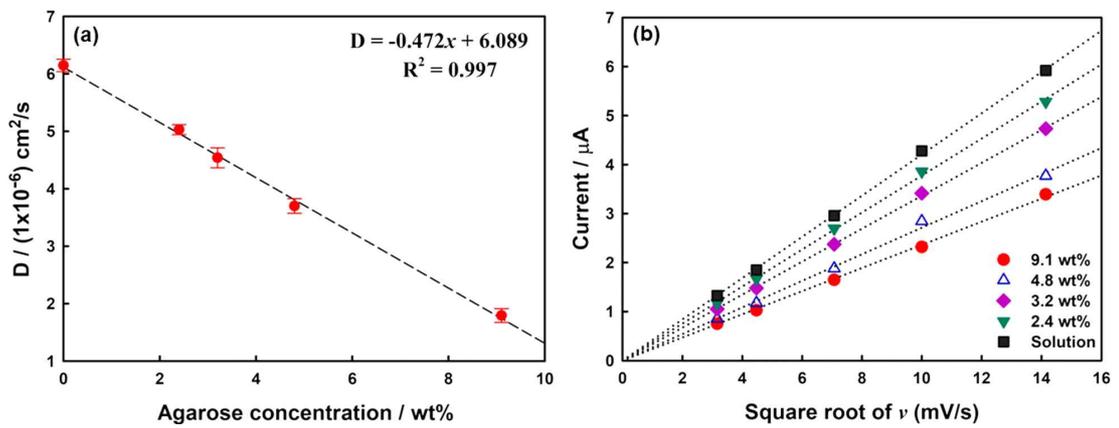


Figure 4. (a)  $D$  of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  as a function of the agarose concentration in the gel. Error bars are obtained based on three independent measurements. (b) Plots of the anodic peak current as a function of  $v^{1/2}$  at various agarose concentrations.

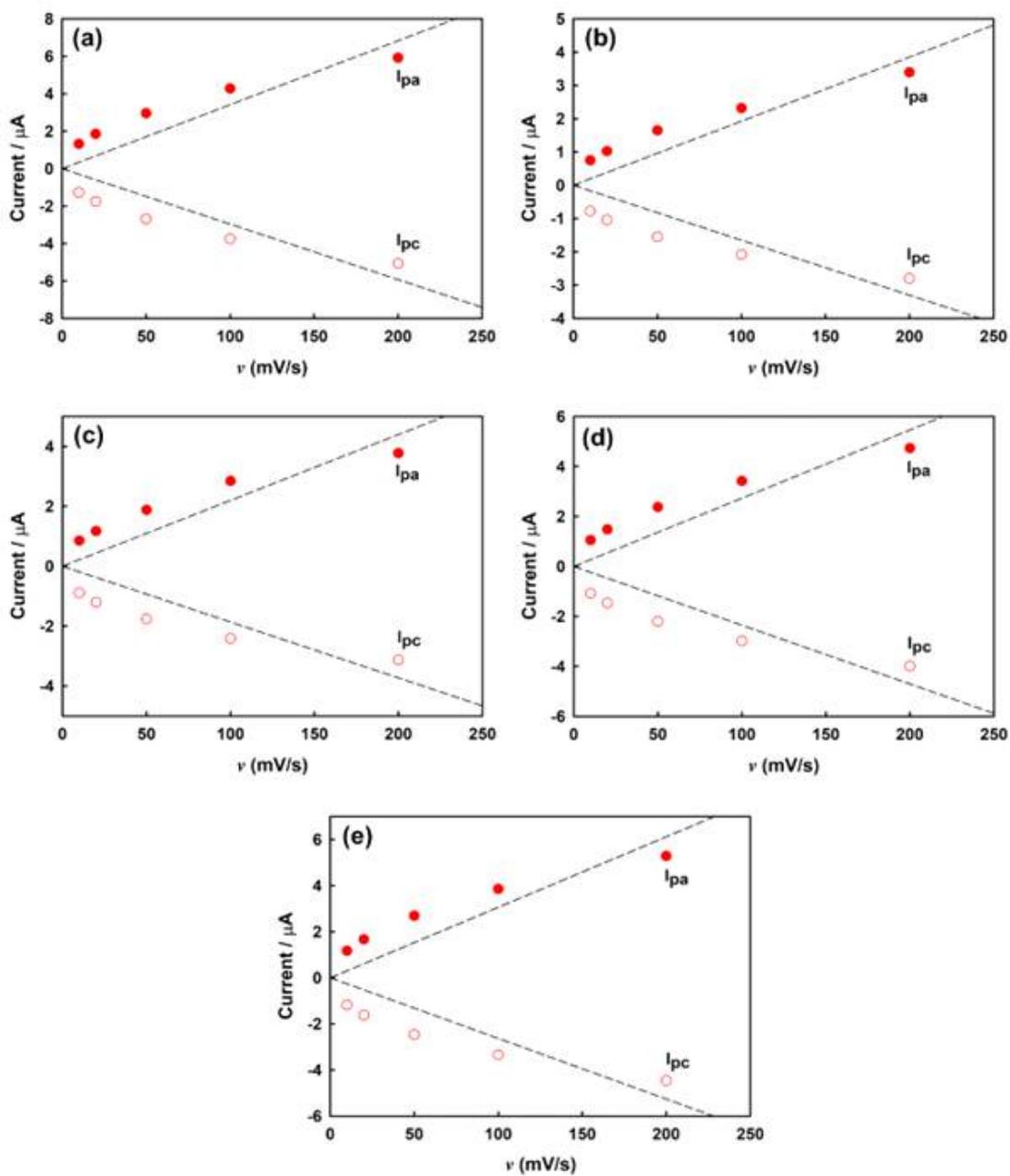


Figure 5. The plots of the peak current ( $I_p$ ) vs. scan rate ( $v$ ) under the same conditions as in Figure 3. (a) in solution; (b) 9.1 wt% agarose; (c) 4.8 wt% agarose; (d) 3.2 wt% agarose; and (e) 2.4 wt% agarose.

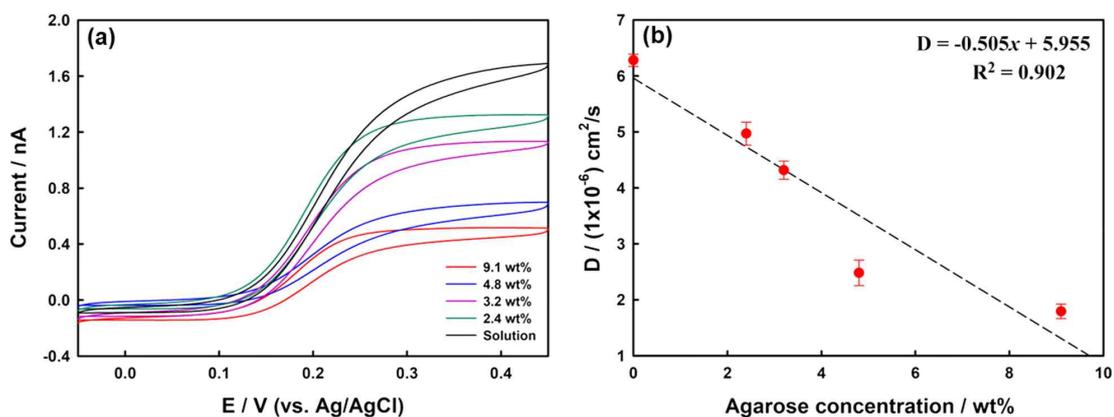
## 2. UME를 사용한 Cyclic Voltammetry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인

다음으로는 UME를 사용했을 때 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상을 조사하였다. UME는 직경이 수십 마이크로미터 이하인 전극으로, 좁은 면적에서의 전기화학 현상을 관찰하기에 좋은 전극이다.

UME의 경우, 반구형으로 확산을 하는 것이 물질 전달의 지배적 요인이기 때문에 일반적인 macro electrode의 추세와 달리  $E_p$  값을 초과하는 potential에서도 current 감소가 발생하지 않는다. 따라서 산화-환원 probe의 확산 계수 값을 계산하는 데 UME를 이용하면 더 편리하게 구할 수 있다. 여러 아가로스 하이드로겔 농도에서 steady-state current ( $I_{SS}$ )에 도달하는 것을 실험을 통해 확인하였다 (Figure 6(a)). UME의  $I_{SS}$ 는 다음의 식을 통해 설명할 수 있다[22,74].

$$I_{SS} = 4nFDcr \dots\dots\dots (2)$$

여기서  $r$ 은 UME의 전극 반지름을 뜻한다. 식 (2)을 사용하여 여러 아가로스 하이드로겔 농도에서 ferrocyanide의 확산 계수 값을 구하여 비교하였다(Figure 6(b)). 이 때, 2.4 및 3.2 wt% 아가로스 하이드로겔에서 ferrocyanide의 확산 계수는 일반적인 macro electrode에서 측정된 값과 유사한 것으로 확인되었다. 그러나 고농도 아가로스 하이드로겔(4.8 및 9.1 wt%)의 확산 계수를 계산해 봤을 때, 선형성을 벗어나는 것을 확인하였다. 이는 아가로스 하이드로겔의 균일성이 일반적으로 높은 아가로스 농도에서 감소하기 때문에, 겔 내부의 UME와 접촉하는 아가로스 하이드로겔 부분의 불균일성에 기인한 것으로 판단하였다. UME의 표면적은  $0.000491 \text{ mm}^2$ 이며, 이는 일반적인 macro electrode의 표면적( $\sim 2.01 \text{ mm}^2$ ,  $1/4096$ )에 비해 매우 작다. 따라서 UME를 이용해 측정되는 current는 고농도 아가로스 하이드로겔의 불균일성에 영향을 받으며, 이때 ferrocyanide의 확산 계수는 다르게 계산되어야 한다. 이 결과에 따라 아가로스 농도가 4.8 wt%를 초과하는 아가로스 하이드로겔은 UME와 함께 사용하지 않는 것이 좋을 것으로 판단하였다.



**Figure 6.** (a) CV curves of the Au UME (25µm diameter) in the agarose hydrogel depending on the agarose concentration (colored line) and in solution (black line) containing 0.5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and 0.1 M KCl. Scan rate: 10mV/s. (b)  $D$  of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  as a function of the agarose concentration. Error bars are obtained based on three independent measurements.

### 3. Chronoamperometry 실험을 통해 아가로스 하이드로겔 내에서의 물질 전달 현상 확인

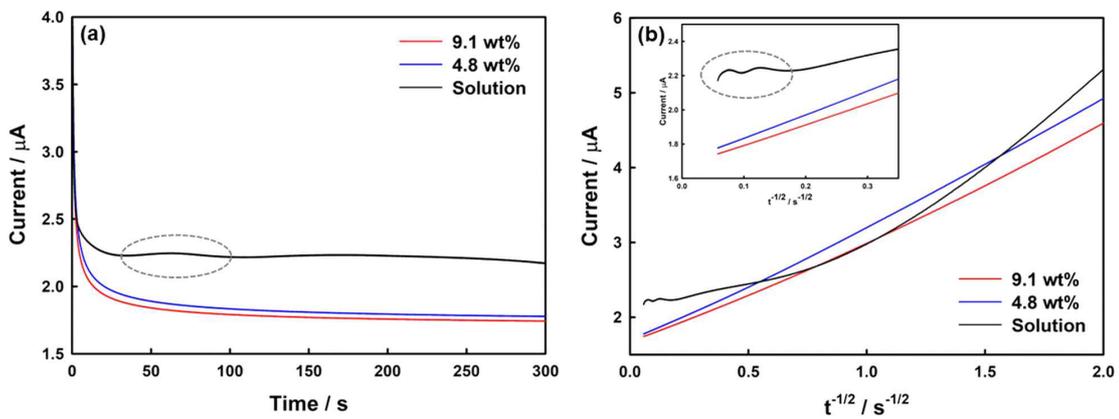
다음으로 전기화학적 분석방법인 chronoamperometry (CA) 실험을 여러 농도의 아가로스 하이드로겔을 이용해서 일반적인 macro electrode 및 UME를 사용하여 시행하였다. CA 분석은 일정한 potential을 임의의 시간 동안 가해주어 그때 발생하는 current의 크기를 측정하는 방법으로 흡착, 화학 반응, 확산 과정 등의 분석에 필수적인 방법이다. 하지만 오랜 시간에 걸친 CA 실험 시에는 예상치 못한 자연 대류로 인해 불규칙하고 재현 불가능한 결과를 제공하여 이론적 결과와 편차를 일으키는 경우가 많다. 20초 이상의 시간에 걸친 CA 측정에는 대류 장애가 포함될 수 있으며 300초 이상의 CA는 더 이상 확산에 의해 제어되지 않는다[22]. 밀도 구배[75], 열 대류[76] 및 기계적 진동[69]으로 인해 발생하는 자연 대류는 확산층을 파괴할 수 있으며 일반적으로 Cottrell 방정식(식 (3))에서 예측한 것보다 더 큰 current를 생성하게 된다.

용액 내에서와 여러 농도의 아가로스 하이드로겔에서의 ferrocyanide의 CA 실험을 시행하였고, 아가로스 하이드로겔 내에서의 결과로 얻은 current 곡선은 부드럽고 재현 가능한 current의 감소를 나타내지만, 용액상에서의 결과는 30초 이상 지났을 때 current가 하이드로겔을 이용했을 경우보다 클 뿐만 아니라, 재현 불가능하게 출렁이면서 나타나게 되는 것을 확인하였다(Figure 7(a)). CA 실험을 통해 얻은 시간에 따른 current의 변화를 Cottrell 방정식을 통해 분석할 수 있다.

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \dots\dots\dots (3)$$

아가로스 하이드로겔에서는 아가로스 농도에 관계 없이 current와  $t^{-1/2}$  사이의 선형성이 100초 이상의 오랜 시간 동안에도 양호하게 형성되어 전기화학 반응에 대한 확산 제어 거동과 대류 현상의 효과적인 방지를 보여준다(Figure 7(b)). 그러나 용액의 steady-state current(검은색 선)는 선형성에서 벗어난 것으로 보이며, 불규칙한 곡선은 자연 대류 효과로 인해 발생하는 것으로 가정하고[77] 이 시간대에

서는 확산이 아닌 자연 대류 현상이 물질 전달에서 지배적인 역할을 하는 것으로 판단하였다. 이러한 CA 측정 결과를 통해 오랜 시간의 전기 분해 중에도 아가로스 하이드로겔을 사용하여 자연 대류를 성공적으로 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다.



**Figure 7.** (a) CA curves of 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and 0.1 M KCl in various agarose hydrogel concentrations (colored line) and in solution (black line) at an applied potential of 0.3 V using a Au disk electrode. (b) Plots of current as a function of the  $t^{-1/2}$  of (a) and highlighted long-term domain (inset). The gray dotted circle showed the current fluctuations due to the natural convection.

UME를 사용하여 0.5 mM ferrocyanide의 CA를 측정해보았고, 그 결과로 nA ~ pA 수준의 매우 낮은 current를 얻을 수 있었다(Figure 8). nA 레벨은 background current noise의 영향을 크게 받기 때문에 전기화학적 측정에 있어서 UME를 사용할 때 일반적으로 측정하려는 전체 전기화학 cell을 Faraday cage에 배치하여 background current noise와 예기치 않은 진동 또는 대류를 줄일 수 있도록 한다. CA 측정결과 용액 내에서 측정된 current는 일반적인 macro electrode에서보다 변동이 감소한 것을 확인할 수 있다(Figure 8(a)). 그러나 100 초 이상의 장시간 측정 결과에는 current의 변동이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이때, 아가로스 하이드로겔 내에서의 실험 결과를 보면 이러한 current의 변동을 더욱 억제할 수 있는 것을 실험을 통해 확인하였다(Figure 8(b)). 장시간의 측정 시 아가로스 하이드로겔 내에서의 결과는 current의 변동이 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 아가로스 하이드로겔을 이용한 전기화학 실험에서는 일반적인 용액을 이용한 실험과는 달리 예기치 않은 대류 현상을 최소화할 수 있는 조건을 만들 수 있음을 알게 되었다.

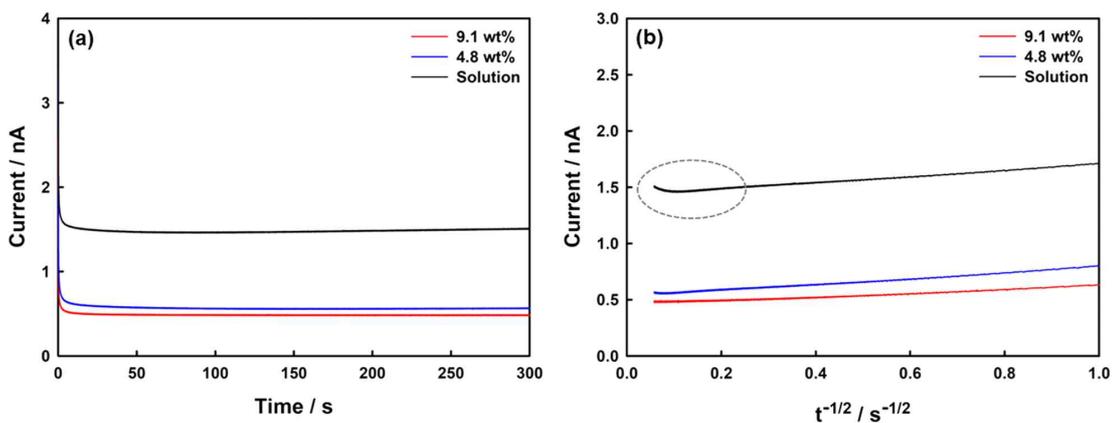
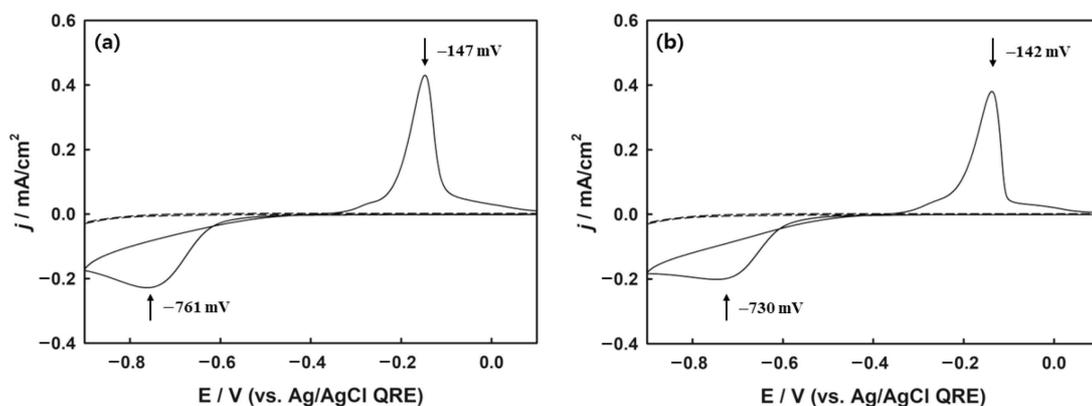


Figure 8. (a) CA curves of 0.5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and 0.1 M KCl in various agarose hydrogel concentrations (colored line) and in solution (black line) at 0.3 V, which is applied to an Au UME. (b) Plots of current as a function of the  $t^{-1/2}$  of (a). The gray dotted circle showed the current fluctuations due to the natural convection.

#### 4. 아가로스 하이드로겔 내부에서의 금속 이온의 거동 확인

이와 같은 연구의 결과를 통해 아가로스 하이드로겔을 사용하게 되면 용액을 사용할 때와 유사한 환경을 가지고 있어 전기화학 실험에 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 용액을 사용할 때 일어날 수 있는 물질 전달의 특성 중 하나인 자연 대류 현상을 줄일 수 있다는 점에 주목하여 다음 연구를 진행하였다. 나노입자의 크기, 형태 및 결정 구조와 같은 특성을 제어하는 것은 전기화학을 이용한 나노입자의 제조에서 굉장히 중요하다. 따라서, 하이드로겔을 매질로 이용하게 되면 용질의 불규칙한 이동 현상(자연 대류 등)을 최소화할 수 있기 때문에 금속 나노입자의 합성 방법 중 하나인 전기화학적 증착 과정 중에 유용하게 이용할 수 있을 것으로 예상하여 하이드로겔을 이용하여 금속 나노입자의 합성을 시행하였다.

ITO 전극 표면에 Cu를 전기화학적으로 증착하는 과정은 0.1 V에서 -0.9 V의 potential 범위에서 용액과 아가로스 하이드로겔을 이용해서 시행되었다(Figure 9). 용액과 하이드로겔 내에서 모두 Cu 이온의 환원 및 ITO 기판에서 Cu 금속의 양극 박리와 관련된 산화-환원의 peak를 확인할 수 있었다. Cu 금속이 전기화학적으로 증착되기 시작하는 potential은 약 -500 mV 정도로 관찰되며, 이를 통해 초기에는 kinetic이 우위를 차지하며 조절되는 것을 알 수 있다. 또한, 다른 기판에서의 금속 이온의 환원이 시작되는 potential은 underpotential deposition (UPD)의 경우를 제외하고는 결정학적 기판-금속 불일치로 인해 일반적으로 동일한 금속 간의 개시 potential보다 높다[78]. 결과적으로 증착 및 용해 potential의 차이로 인해 음극과 양극 current파 사이의 crossover가 두 증착 공정 모두에서 관찰된다. 역스캔에서는 전극 표면에서 금속 Cu의 산화 용해로 인해 anodic peak potential이 약 -140 mV으로 확인되었다.



**Figure 9.** Cyclic voltammetry (CV) of Cu electrodeposition on indium tin oxide (ITO) electrode **(a)** in EB solution and **(b)** in hydrogel, both containing 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at the scan rate of 50 mV/s. The dotted line indicates the background signal without CuSO<sub>4</sub>.

흥미로운 점은 아가로스 하이드로겔 내에서 측정된 cathodic peak potential( $E_{PC}$ )이 -730 mV로 용액 내에서 측정된 -761 mV에 비해 감소했지만, anodic peak potential ( $E_{PA}$ )은 두 경우를 비교했을 때 거의 차이가 없었다는 점이다. 이는 하전된 Cu 이온과 아가로스 고분자의 친수성 작용기 사이의 높은 상호작용과 안정화로 인해 아가로스 내에서의 Cu 이온이 용액에서보다 더 안정적으로 움직인다는 것을 시사한다. Cathodic peak current ( $I_{PC}$ )를 비교한 결과, 아가로스 하이드로겔 내에서는 0.198 mA/cm<sup>2</sup>로 측정되었고 용액 내에서의 결과값은 0.227 mA/cm<sup>2</sup>로 더 높은  $I_{PC}$ 가 측정되는 것을 확인했다. 아가로스 하이드로겔 내에서 Cu 이온의 물질 전달이 방해받는 것은 산화-환원 probe와 아가로스 폴리머 네트워크 사이의 입체적 구조로 인한 방해와 상호 작용 때문이라고 가정하였다[5].

스캔 속도의 변화에 따른 Cu 산화-환원 과정의 CV를 얻어 아가로스 하이드로겔 내에서 Cu 이온의 물질 전달 특성을 보다 자세히 이해하는 실험을 시행하였다. 실험 결과 스캔 속도가 증가함에 따라 cathodic current와 anodic current가 모두 증가한 것을 확인할 수 있었다(**Figure 10(a)**). 이 결과를 토대로 Cu의 전기화학적 증착 과정에서 cathodic peak current ( $I_{PC}$ )는 스캔 속도의 제곱근( $v^{1/2}$ )에 따라

변화하게 된다는 것을 확인하였다. Randles-Sevcik 방정식(식 (1))은 벌크 용액에서 확산 현상에 의해서만 전기활성종이 전극으로 이동하는 것으로 가정한 식이다. 이 식에 따르면  $I_{pC}$ 와  $v^{1/2}$ 의 선형 관계는 아가로스 하이드로겔 내에서 Cu 이온의 물질 전달이 이온 이동이나 대류가 아닌 확산에 의해 제어되는 것을 알 수 있다 [79]. 또한, 보상되지 않은  $iR$  강하로 인해 스캔 속도가 10 mV/s에서 200 mV/s로 증가함에 따라 Cu 음극 peak potential의 negative shift가 관찰되었다 (Figure 10(c)). 아가로스 하이드로겔을 사용하여 ITO 전극에 Cu를 전기화학적으로 증착시킬 때  $\log v$ 에 따른 cathodic peak potential ( $E_p$ )의 변화를 실험을 통해 확인하였다(Figure 10(d)).  $E_p$ 와  $\log v$  사이의 선형 관계를 통해 확인된 바와 같이, ITO에 대한 Cu 이온이 전기화학적으로 증착되는 반응은 전기화학적으로 비가역적인 반응임을 알 수 있다. ITO에 대한 Cu 증착 공정의 동역학을 결정하기 위해 다음 방정식(식 (4))을 사용하여 실온에서의 전하 이동 계수( $\alpha$ )를 계산하여 0.411의 값을 얻을 수 있었다[80,81].

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857RT/anF \dots\dots\dots (4)$$

여기서 R은 이상 기체 상수(8.314 J/mol·K), T는 온도(K), n은 속도 결정 단계의 전자 수,  $\alpha$ 는 전하 전달 계수, F는 Faraday 상수(96,485 C/mol)이다.

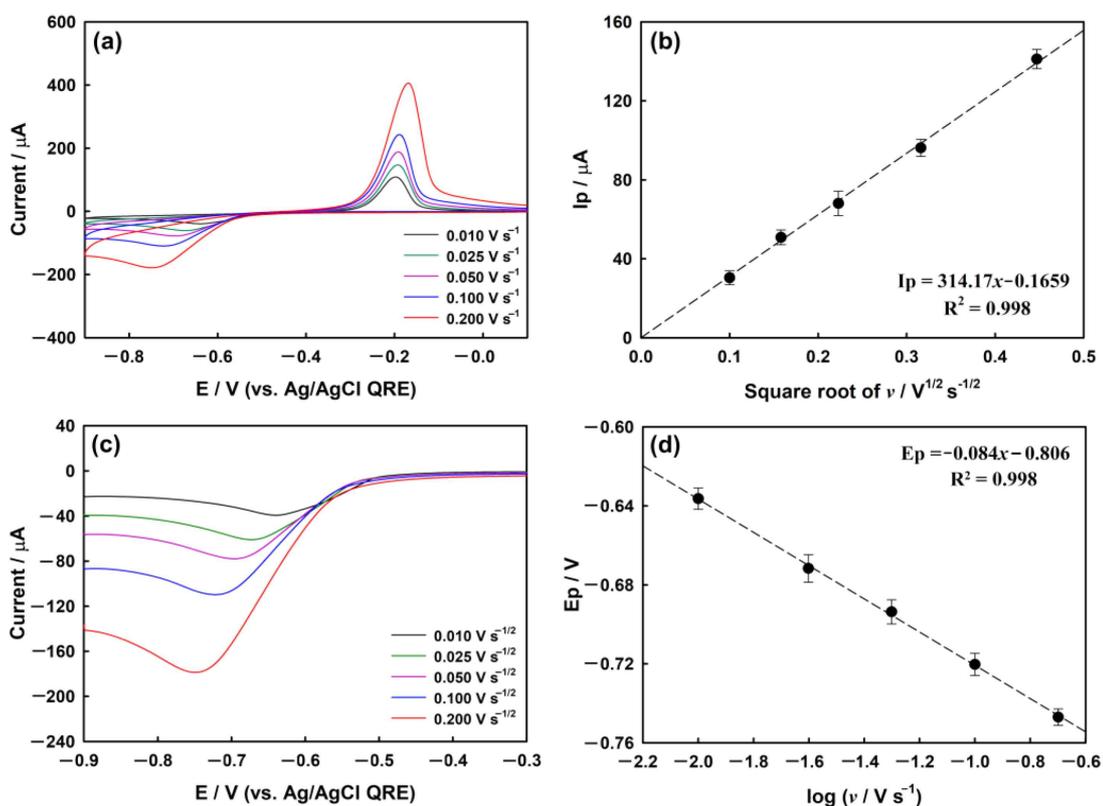
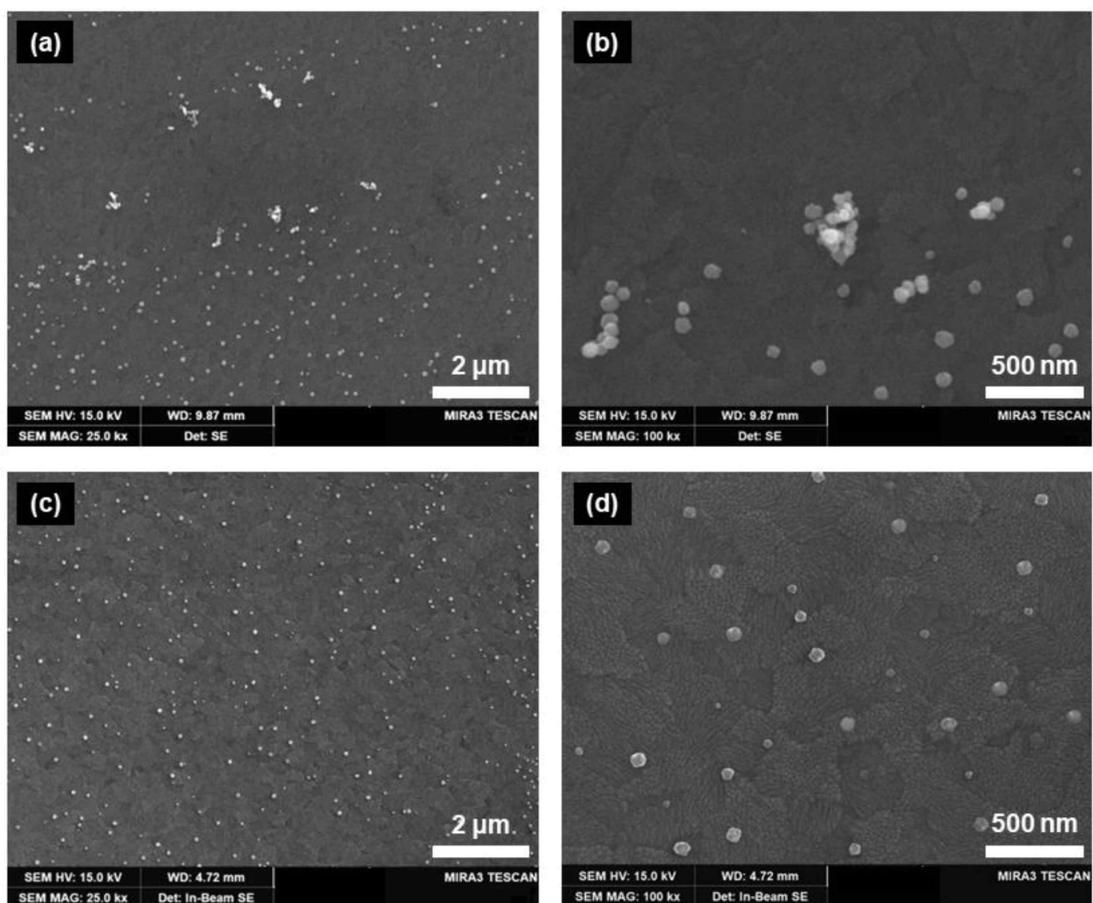


Figure 10. (a) CV and (c) LSV of Cu electrodeposition on ITO using agarose hydrogel containing 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> depending on a scan rate. (b) Plots of cathodic peak current ( $I_{PC}$ ) vs. square root of the scan rate ( $\nu$ ) and (d) plots of cathodic peak potential ( $E_{PC}$ ) vs.  $\log \nu$  of (a). Error bars are obtained based on three independent measurements.

## 5. ITO 표면에 전기화학적으로 합성된 Cu 나노입자 분석

다음으로 용액과 아가로스 하이드로겔을 이용했을 때의 두 가지 조건에서 ITO 전극의 표면에 합성된 Cu 나노입자의 표면 형태를 확인하였다(Figure 11). 이전 연구에서 아가로스 하이드로겔에서의 금속의 전기화학적 증착 결과는 용액상에서의 방법을 통해 얻은 결과와 비교했을 때 더욱 규칙적이고 잘 분산된 나노입자를 만드는 것을 알 수 있었다[82]. 이를 통해 금속 이온이 전극으로 불규칙하게 이동하는 것은 아가로스 하이드로겔 내부의 고분자 네트워크에 의해 억제될 수 있다고 가정하여 연구를 진행하였다[5]. 아가로스 하이드로겔 내에서의 Cu 나노입자의 전기화학적 증착 과정 또한 Ag 나노입자의 경우와 유사하게 확산 현상을 통해 수행되는 것을 확인하였다(Figure 10(b)). 따라서 ITO 전극에 잘 분산된 Cu 나노입자를 얻기 위해서는 불규칙하고 제어할 수 없는 대류와 같은 확산 이외의 요인에 의한 간섭을 방지하는 것이 매우 중요하다. 금속 나노입자를 전기 촉매로 사용할 때에는 금속 나노입자와 용액 내 반응물 사이의 전자 전달을 포함하는 전기화학 반응의 부위 역할을 한다. 일반적으로 금속 나노입자의 가용 활성 부위가 많아질수록 더 많은 반응물을 생성물로 전환할 수 있어 촉매 활성도가 높아진다는 특징이 있다. 따라서 나노입자의 활성 영역과 크기, 모양, 조성을 제어하는 것은 전기 촉매 능력을 향상시키는 데 굉장히 중요하다. Scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여 용액 내에서 30초 동안  $-0.8$  V potential을 가하여(Ag/AgCl QRE 대비) 얻은 Cu 나노입자의 이미지를 얻어보았고, 이를 통해 입자의 밀도가 고르지 않고 응집되어 있음을 확인하였다(Figure 11(a)). 이와 대조적으로, 아가로스 내에서의 Cu 나노입자의 형성은 각각의 개별 Cu 나노입자 사이가 비교적 질서 있게 잘 분포되어있으며 더욱 규칙적인 모양을 보이는 것을 볼 수 있다(Figure 11(c)).



**Figure 11.** Scanning electron microscopy (SEM) images of Cu nanoparticles on ITO electrode **(a)** in solution, **(c)** in agarose hydrogel, both containing 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a potential of -0.8 V (vs. Ag/AgCl QRE) and deposition time of 30 s. **(b,d)** shows a high magnification of Cu particles of **(a,c)**, respectively.

## 6. 합성된 Cu 나노입자의 활성 면적 확인

용액과 아가로스 하이드로겔에서 얻은 ITO에서 Cu 나노입자의 상대적인 표면적을 비교하기 위해, non-faradaic 충/방전이 유일한 전기화학 공정인 potential 범위에서 이중층(double-layer) capacitance ( $C_{dl}$ ) 측정에 기반을 둔 방법을 채택하였다. 앞서의 연구[83]에 따르면 Cu는 perchlorate ( $ClO_4^-$ )을 흡수하지 않는다. 따라서  $HClO_4$ 가 있을 때,  $H^+$ 의 이중층 충전/방전 반응은 이중층 영역에서 유일한 전기화학 공정이 되게 된다. Figure 12의 내부의 작은 그림은 용량성 영역 내에서 스캔 속도를 변화시켜 가면서(0.01-0.08 V/s) 0.1 M  $HClO_4$ 를 포함하여 시행한 결과의 그래프이다. 용액 내에서의 실험 결과(Figure 12(a))와 아가로스 하이드로겔 내에서의 실험 결과(Figure 12(b))를 통해 두 경우에서 모두 -0.1 V에서 용량성 current와 스캔 속도 사이의 선형 관계를 이루는 것을 확인할 수 있었다.

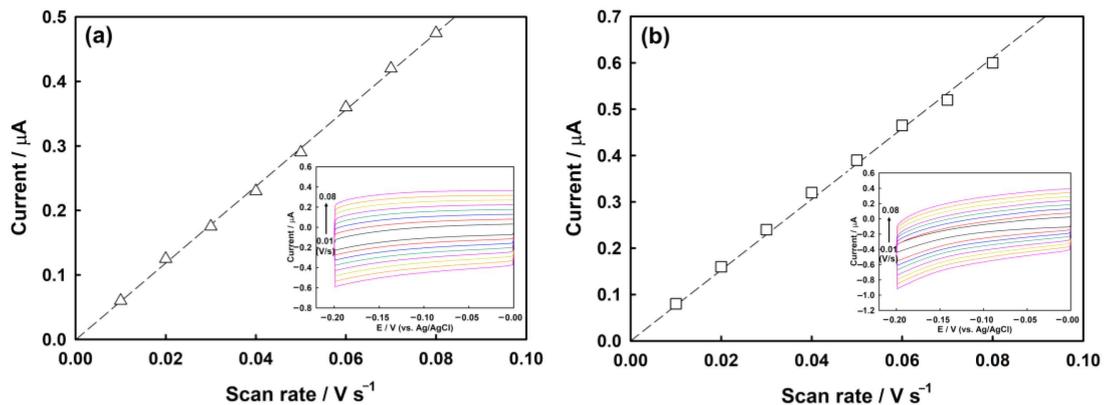


Figure 12. Plots of the capacitive current measured at -0.1 V vs. Ag/AgCl with the scan rate variation at Cu-modified ITO electrode (a) in solution, (b) in agarose hydrogel containing 0.1 M  $HClO_4$ . Inset: cyclic voltammograms of each electrode according to the scan rate in the same condition.

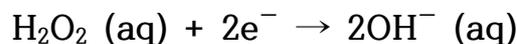
다음 방정식(식 (5))을 사용하여 기울기에 해당하는 이중층 capacitance ( $C_{dl}$ )는 용액과 아가로스 하이드로겔에 대해 각각  $5.93 \mu\text{F}$  및  $7.64 \mu\text{F}$ 로 계산되었다.

$$I = C_{dl} (dV/dt) \dots\dots\dots (5)$$

선행 연구의 결과,  $0.1 \text{ M HClO}_4$  용액을 이용해 측정된 실험 결과를 통해 Cu 전극의 표면에서의 전하-활성 면적의 비가  $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내는 것을 확인하였고[84], 이 값을 이용해서 용액과 아가로스 하이드로겔을 이용하여 합성한 Cu 나노입자의 활성 표면적을 계산한 결과, 각각  $0.211 \text{ cm}^2$ 와  $0.273 \text{ cm}^2$ 의 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 아가로스 하이드로겔을 기반으로 한 전기화학적 증착 방법이 기존 용액을 기반으로 한 방법에 비해 Cu 나노입자의 응집을 감소시킬 뿐만 아니라 전기 촉매 반응을 위한 활성 부위의 수를 증가시킬 수 있음을 나타낸다.

### 7. Cu 나노입자의 전기화학적 촉매 작용 확인

Cu 나노입자의 전기화학적 촉매로서의 센싱 가능성을 확인하기 위해 ITO 전극에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 전기 촉매 환원을 연구해보았다. Figure 13을 통해 탈기된  $0.1 \text{ mM}$  phosphate buffer (pH 7.4)에  $5.0 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ 를 첨가하기 전과 후에 Cu 나노입자가 합성된 ITO 전극의 CV를 확인할 수 있다. Cu 나노입자는 다음과 같은 2전자 반응을 통해  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 환원시킬 수 있는 전기 촉매적인 기능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[81].



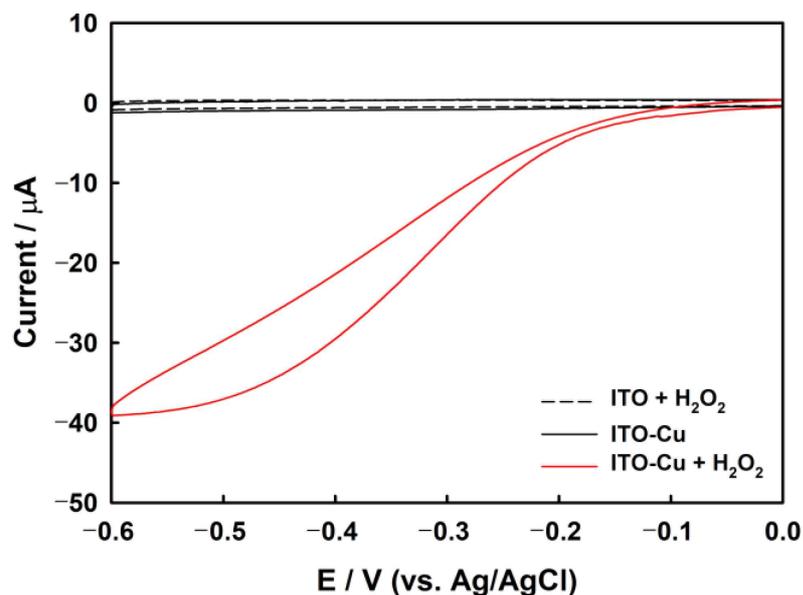


Figure 13. CV curves of the bare ITO (dotted line) and Cu nanoparticle-modified ITO in the presence (red line) or absence of 5.0 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  (black line) in phosphate buffer (pH 7.4). Scan rate: 100 mV/s.

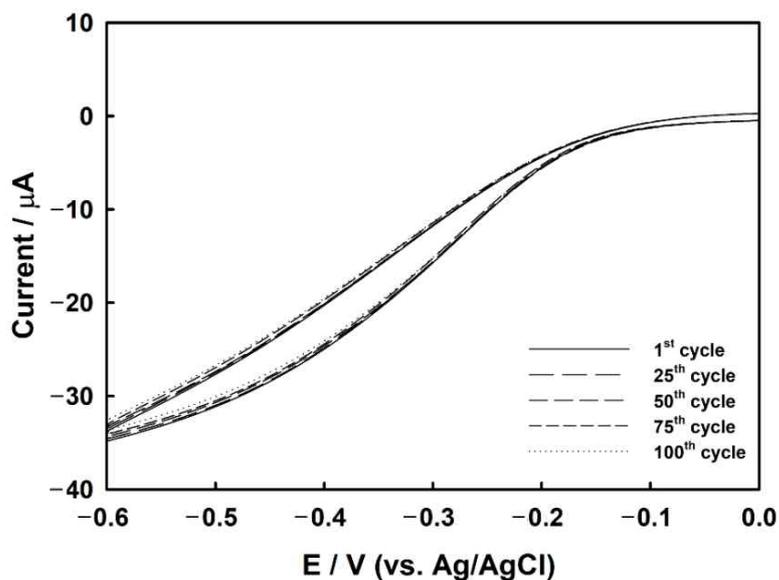


Figure 14. CV curves of Cu nanoparticle on ITO electrode containing 5.0 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  in phosphate buffer (pH 7.4) after each of the 25 cycles. Scan rate: 100 mV/s.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 있는 경우, Cu 나노입자가 합성된 ITO 전극(Cu-ITO)을 사용했을 때 (Figure 13의 빨간색 선) -0.6 V에서 약 38  $\mu$ A의 높은 촉매작용으로 인한 환원 current peak를 확인할 수 있었다. 반면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 있는 bare ITO (Figure 13의 점선)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 없는 Cu-ITO (Figure 13의 검은색 선)는 모두 background 신호와 유사하게 낮은 current를 보여준다. 또한, 최대 100번의 반복적인 CV 측정에도 거의 일정한 신호를 나타내는 것을 보아 ITO 전극에 합성된 Cu 나노입자가 장기 전기화학 분석에도 적합한 안정성을 나타내는 것으로 확인되었다(Figure 14). 이러한 결과는 Cu-ITO가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 환원에 대한 우수한 촉매 활성을 가지며, 촉매작용의 current는 주로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전기 촉매에 의한 환원반응 시 Cu 나노입자에서 발생한다는 것을 나타낸다.

## 8. Cu-ITO의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 선택적 감지 확인

센싱의 여러 기능 중에서도 선택성은 다른 간섭종이 있는 경우 특정 분석물을 감지하는 데 중요한 매개변수이다. 이상적인 감지는 두 개 이상의 간섭 물질이 있음에도 분석물을 구별할 수 있는 것이다. 감지 시스템의 선택성을 확인하기 위해 nitrate, glucose 및 ascorbic acid와 같이 일반적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전기화학적 검출을 방해하는 것으로 알려진 몇 가지의 전기 활성종의 방해를 줄 수 있는 물질을 가해주는 실험으로 chronoamperometry (CA) 반응을 측정해보았다. Figure 15에서는 -0.6 V에서 지속적으로 교반 및 탈기된 phosphate buffer (pH 7.4)의 current 측정 결과(Ag/AgCl reference electrode 대비)를 보여준다. Figure 15에서 사각형으로 표시된 것과 같이 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하게 되면 명확한 current 응답을 확인할 수 있었다. 그러나 그 외의 다양한 간섭 물질을 주입하면 current 응답이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 비해 무시할 수 있을 정도로 작아진 것을 확인하였다. 그 후 간섭 물질과 함께 용액에 1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 다시 첨가하자 current 응답이 단계적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 이번 연구를 통해 제조한 센싱 플랫폼이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 감지시에 잠재적인 간섭 물질의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 센서의 높은 선택성을 나타낸다고 볼 수 있다.

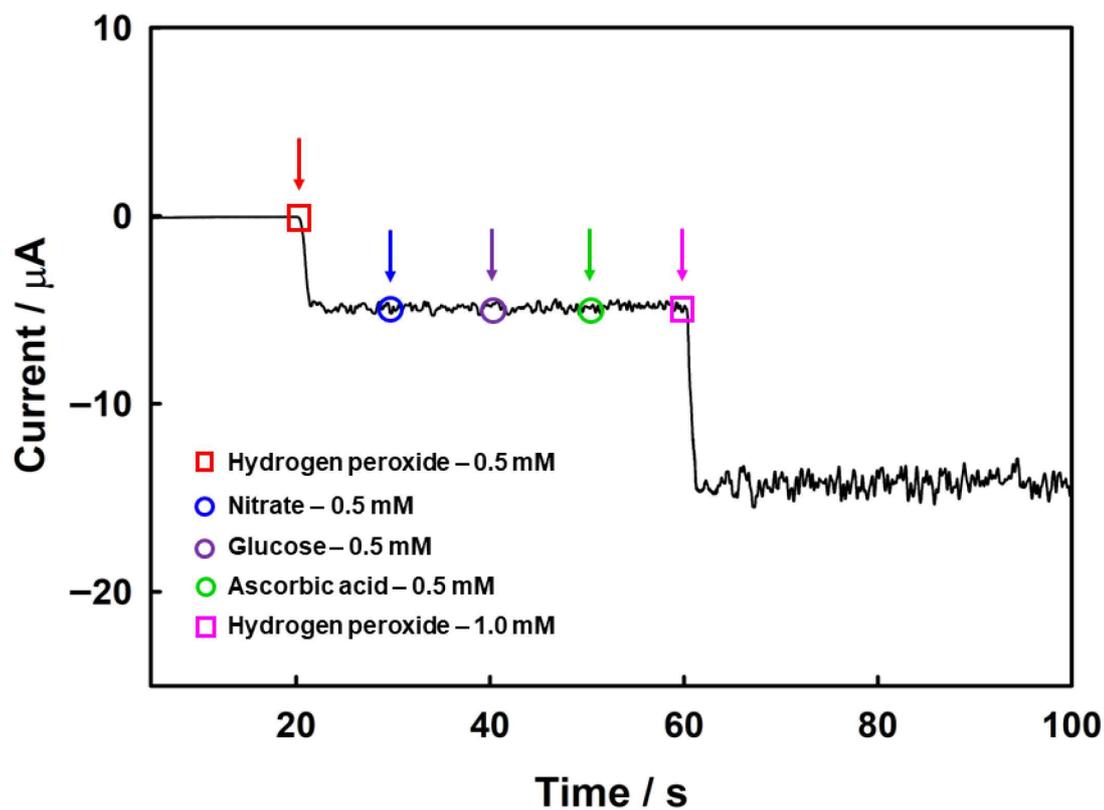


Figure 15. Amperometric behaviors observed from an ITO electrode modified with copper nanoparticles. The measurements were conducted in an Ar-saturated phosphate buffer solution, where the sequential addition of 0.5 mM interference molecules (nitrate, glucose, and ascorbic acid) and 0.5/1.0 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  as the target molecule.

## 9. Cu-ITO의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 신호 크기 비교 및 LOD 확인

제조된 Cu-ITO의 감지 성능을 명확히 하기 위해 chronocoulometry (CC) 실험을 통해 1-500  $\mu\text{M}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 범위에 따른 신호를 확인하였다(Figure 16(a)). 용량성 charging current의 존재는 CV와 같은 potential sweep 기술을 사용할 때 감지 신호를 해석하는 데 상당한 어려움을 주게 된다. 그러나 CC에서는 특정 기간 동안의 데이터를 통합함으로써 용량성 charging current의 영향을 크게 줄일 수 있다[85]. 또한, CC 측정방법은 전하 전달 과정을 직접 정량적으로 측정할 수 있어 시료에 존재하는 분석 물질의 양을 측정하는 데 적합한 기술이다. 이러한 특징은 전기화학 감지 및 정량화 애플리케이션에 특히 유용하다. Cu 나노입자에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전기 촉매에 따른 환원반응으로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 충전 시간 응답이 증가했다. 0  $\mu\text{M}$ 의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 5.0초의 표준 편차(SD)는 0.025  $\mu\text{C}$ 이고 감도는 0.0434  $\text{C} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ 인 것으로 확인되었다. 5.0초에서의 전하 응답에 대한 보정 곡선은 Figure 16(b)에서 확인할 수 있다. 이 연구를 통해 개발된 센서 시스템은 넓은 선형 범위를 가지며, 해당 전하값은 높은 선형 상관 계수(0.997)로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도와 우수한 선형 관계를 나타내는 것을 볼 수 있다. 예상 검출 한계(Limit Of Detection, LOD)는 식 (6)를 사용하여 약 1.73  $\mu\text{M}$ 로 계산되었다.

$$\text{LOD} = 3S_b/m \dots\dots\dots (6)$$

여기서  $S_b$ 는 background의 표준 편차이고  $m$ 은 보정 곡선의 기울기이다. 이러한 결과를 바탕으로 하이드로겔 기반 Cu-ITO는 높은 감도와 선택성, 낮은 LOD라는 측면에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 감지에 있어 상대적으로 뛰어난 촉매 능력을 보여준다. 이 센서 시스템의 분석 성능을 금속 나노 물질을 기반으로 한 여러 가지의 다른 센서의 분석 성능과 비교해보았다(Table 1).

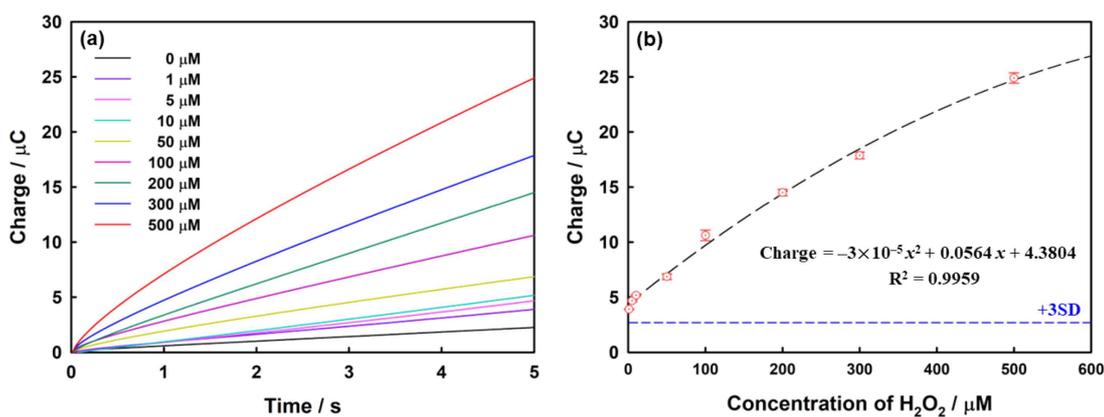


Figure 16. (a) The measured CCs at  $-0.6$  V (vs. Ag/AgCl) with various concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in phosphate buffer (pH 7.4). (b) Calibration results for the charge values at 5 s in panel (a). The electrodeposition of Cu was conducted at  $-0.8$  V for 30 s. All data were corrected using the average value of the double-layer charging current obtained from five measurements in the absence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The dotted line represents the three times SD value of the background current without  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Table 1.** The comparison of various nanomaterial-based sensors for non-enzymatic detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Sensor Type	Dynamic Range ( $\mu\text{M}$ )	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Ref.
AgNPs@GNR/SPCE	50-5,000	20	[86]
CuNPs@GCE	8-70	3.45	[87]
AgNPs@LSG	10-10,000	7.9	[88]
AgNPs/MoS <sub>2</sub> @GCE	25-135,200	3.5	[89]
CoNPs/CNF@GCE	10-5,000	10	[90]
PtNP/rGO-CNT/PtNP@SPCE	25-1,000	4.3	[91]
Ag-exGRc-CI@SS	100-8,000	5	[92]
Ag/H-ZIF-67@GCE	5-7,000	1.1	[93]
CuNPs@ITO	1-500	1.73	This work

NP—nanoparticle, GNR—graphene nanoribbon, SPCE—screen-printed carbon electrode, GCE—glassy carbon electrode, LSG—laser-scribed graphene electrode, Co-NC—carbon particles containing Co nanoparticles, CNF—carbon nanofiber, rGO—reduced graphene oxide, CNT—carbon nanotube, Ag-exGRC—silver nanoparticle oxidized carbonate green rust, CI—carbon ink, SS—stainless steel electrode, H-ZIF-67—Co-containing zeolite imidazolate framework-67 obtained from pure H<sub>2</sub>O.

#### IV. 결론

이 연구는 일반 macro electrode과 UME를 사용하여 아가로스 하이드로겔 내의 용질 질량 수송 특성을 확인하였다. 다양한 아가로스 농도에서 얻은 CV 곡선은 용질과 아가로스 고분자 네트워크 사이의 입체 장애로 인해 용액상에 비해 확산 특성이 감소했음에도 불구하고 하이드로겔에서 확산 제어 거동을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 이번 연구에서 사용한 전기 활성 분자는 하이드로겔 기공을 자유롭게 투과할 수 있을 정도로 충분히 작아서 신호를 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 아가로스 하이드로겔을 이용해서 측정된 CA는 자연 대류가 감소하여 Cottrell 이론에 따라 300초 이상에서 용액에서보다 더욱 규칙적이고 재현 가능한 current를 보여주는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 고체 전해질로서의 하이드로겔이 장시간의 CA 및 느린 스캔 속도에서의 potential 측정 시에 간섭(이온 이동 또는 대류)이 무시할 수 있을 정도로 적어 전기화학 실험에서 이상적인 매질임을 확인할 수 있었다.

앞서의 연구를 토대로 시행한 다음 연구는 아가로스 하이드로겔을 기반으로 하여 Cu 나노입자를 합성하는 실험은 ITO 전극 표면에서 성공적으로 수행되었으며, 제조된 전극은  $H_2O_2$ 의 전기 촉매 측정에 사용되었다. Cu 나노입자는 용액을 이용했을 때보다 아가로스 하이드로겔을 이용했을 때 전극에 더 고르게 분산되었을 뿐만 아니라 활성 표면적이 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 뛰어난 특징은 다양한 금속 나노입자 합성에 활용될 수 있음을 시사한다. 또한, 이 연구를 통해 제작된 센싱 플랫폼은 다른 금속 나노입자 기반 전기화학 센서에 비해  $H_2O_2$  환원에 대한 우수한 촉매 반응과 함께 상대적으로 우수한 LOD ( $1.73 \mu M$ )를 확인할 수 있었다. 연구를 통해 제작된 센서 시스템은  $H_2O_2$  검출에 대한 전기 촉매 활성을 나타내며 nitrate, glucose 및 ascorbic acid와 같은 일반적인 간섭 물질에는 반응하지 않는다는 것을 실험을 통해 확인하였다. 이러한 하이드로겔을 기반으로 한 전기화학적 증착에 의한 금속 나노입자의 합성으로 전기 촉매를 이용한 센서 시스템 개발에 새로운 가능성을 제공할 수 있음을 이 연구를 통해 보여주었다.

## V. 참고문헌

1. Zhu, J.; Xu, Y.; Wang, J.; Lin, J.; Sun, X.; Mao, S. The effect of various electrolyte cations on electrochemical performance of polypyrrole/RGO based supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17(43), 28666-28673.
2. Wu, H.; Wang, X.; Jiang, L.; Wu, C.; Zhao, Q.; Liu, X.; Yi, L. The effects of electrolyte on the supercapacitive performance of activated calcium carbide-derived carbon. *J. Power Sources* **2013**, 226, 202-209.
3. Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44(21), 7484-7539.
4. Zhao, F.; Shi, Y.; Pan, L.; Yu, G. Multifunctional nanostructured conductive polymer gels: synthesis, properties, and applications. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50(7), 1734-1743.
5. Kim, B.K.; Park, K. Mass transport properties and influence of natural convection for voltammetry at the agarose hydrogel interface. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2022**, 13(3), 347-353.
6. Feig, V.R.; Tran, H.; Lee, M.; Bao, Z. Mechanically tunable conductive interpenetrating network hydrogels that mimic the elastic moduli of biological tissue. *Nat. Commun.* **2018**, 9(1), 2740.

7. Lopez, J.; Sun, Y.; Mackanic, D.G.; Lee, M.; Foudeh, A.M.; Song, M.S.; Cui Y.; Bao, Z. A dual-crosslinking design for resilient lithium-ion conductors. *Adv. Mater.* **2018**, 30(43), 1804142.
8. Vashist, A.; Vashist, A.; Gupta, Y.K.; Ahmad, S. Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body. *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2(2), 147-166.
9. Dreiss, C.A. (2020). Hydrogel design strategies for drug delivery. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, 48, 1-17.
10. Khajouei, S.; Ravan, H.; Ebrahimi, A. DNA hydrogel-empowered biosensing. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, 275, 102060.
11. Kim, S.J.; Shin, W. Glucose diffusion limiting membrane based on polyethyleneimine (PEI) hydrogel for the stabilization of glucose sensor. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2021**, 12(2), 225-229.
12. Wang, Y.; Shi, Y.; Pan, L.; Ding, Y.; Zhao, Y.; Li, Y.; Shi Y.; Yu, G. Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels. *Nano Lett.* **2015**, 15(11), 7736-7741.
13. Wang, Z.; Li, H.; Tang, Z.; Liu, Z.; Ruan, Z.; Ma, L.; Yang Q.; Wang D.; Zhi, C. Hydrogel electrolytes for flexible aqueous energy storage devices. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28(48), 1804560.
14. Lee, K.Y.; Mooney, D.J. Hydrogels for tissue engineering. *Chem. Rev.* **2001**, 101(7), 1869-1880.

15. Peppas, N.A.; Hilt, J.Z.; Khademhosseini, A.; Langer, R. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. *Adv. Mater.* **2006**, 18(11), 1345-1360.
16. Fatin-Rouge, N.; Milon, A.; Buffle, J.; Goulet, R.R.; Tessier, A. Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: the relative influence of electrostatic and specific interactions. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 107(44), 12126-12137.
17. Hou, M.; Liu, W.; Zhang, L.; Zhang, L.; Xu, Z.; Cao, Y.; Kang Y.; Xue, P. Responsive agarose hydrogel incorporated with natural humic acid and MnO<sub>2</sub> nanoparticles for effective relief of tumor hypoxia and enhanced photo-induced tumor therapy. *Biomater. Sci.* **2020**, 8(1), 353-369.
18. Kim, T.; Choi, W.; Shin, H.C.; Choi, J.Y.; Kim, J.M.; Park, M.S.; Yoon, W.S. Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2020**, 11(1), 14-25.
19. Tsierkezos, N.G. Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solut. Chem.* **2007**, 36, 289-302.
20. Forster, R.J.; Kelly, A.J.; Vos, J.G.; Lyons, M.E. The effect of supporting electrolyte and temperature on the rate of charge propagation through thin films of [Os(bipy)<sub>2</sub>PVP<sub>10</sub>Cl] Cl coated on stationary electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 270(1-2), 365-379.

21. Shoup, D.; Szabo, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 140(2), 237-245.
22. Faulkner L.R.; Bard A.J. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2nd ed. London: Wiley, **2000**
23. Tomčík, P. Microelectrode arrays with overlapped diffusion layers as electroanalytical detectors: theory and basic applications. *Sensors* **2013**, 13(10), 13659-13684.
24. Walsh, D.A.; Lovelock, K.R.; Licence, P. Ultramicroelectrode voltammetry and scanning electrochemical microscopy in room-temperature ionic liquid electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(11), 4185-4194.
25. Heinze, J. Ultramicroelectrodes in electrochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32(9), 1268-1288.
26. Zoski, C.G. Ultramicroelectrodes: design, fabrication, and characterization. *Electroanalysis* **2002**, 14(15-16), 1041-1051.
27. Kleijn, S.E.; Lai, S.C.; Koper, M.T.; Unwin, P.R. Electrochemistry of nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3558-3586.
28. Zhao, M.; Balachandran, R.; Patterson, Z.; Gouk, R.; Verhaverbeke, S.; Shadman, F.; Keswani, M. Contactless bottom-up electrodeposition of nickel for 3D integrated circuits. *RSC Adv.* **2015**, 5, 45291-45299.

29. Shoja, Y.; Isoaho, N.; Jokinen, V.; Franssila, S. Microfabrication atomic layer deposited Pt NPs/TiN thin film on silicon as a nanostructure signal Transducer: Electrochemical characterization toward neurotransmitter sensing. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *573*, 151444.
30. Fu, G.; Lee, J.M. Ternary metal sulfides for electrocatalytic energy conversion. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9386-9405.
31. Jin, H.; Song, T.; Paik, U.; Qiao, S.Z. Metastable Two-Dimensional Materials for Electrocatalytic Energy Conversions. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 559-573.
32. Li, H.; Qin, X.; Jiang, T.; Ma, X.Y.; Jiang, K.; Cai, W.B. Changing the Product Selectivity for Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> Reduction Reaction on Plated Cu Electrodes. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 6139-6146.
33. Li, S.; Yu, Q.; Chen, Z.; Zhu, W.; Han, L.; Li, S.; Wu, Y.; Lu, X.; Yuan, J.; Lv, Z.; et al. Co-doping of SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for the synthesis of energy-saving PbO<sub>2</sub> anode material for trivalent chromium electroplating. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 37694-37707.
34. Wu, F.; Pan, C.; He, C.T.; Han, Y.; Ma, W.; Wei, H.; Ji, W.; Chen, W.; Mao, J.; Yu, P.; et al. Single-Atom Co-N<sub>4</sub> Electrocatalyst Enabling Four-Electron Oxygen Reduction with Enhanced Hydrogen Peroxide Tolerance for Selective Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16861-16867.

35. Karimi-Maleh, H.; Karimi, F.; Orooji, Y.; Mansouri, G.; Razmjou, A.; Aygun, A.; Sen, F. A new nickel-based co-crystal complex electrocatalyst amplified by NiO dope Pt nanostructure hybrid: a highly sensitive approach for determination of cysteamine in the presence of serotonin. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 11699.
36. Nguyen, T.H.T.; Lee, M.W.; Hong, S.; Ahn, H.S.; Kim, B.K. Electrosynthesis of palladium nanocatalysts using single droplet reactors and catalytic activity for formic acid oxidation. *Electrochim. Acta* **2022**, *401*, 139446.
37. Kim, S.D.; Park, J.H.; Ahn, H.; Lee, J.; Shin, C.H.; Jang, W.D.; Kim, B.K.; Ahn, H.S. The discrete single-entity electrochemistry of Pickering emulsions. *Nanoscale* **2022**, *14*, 6981-6989.
38. Cioffi, N.; Colaianni, L.; Ieva, E.; Pilolli, R.; Ditaranto, N.; Angione, M.D.; Cotrone, S.; Buchholt, K.; Spetz, A.L.; Sabbatini, L.; et al. Electrosynthesis and characterization of gold nanoparticles for electronic capacitance sensing of pollutants. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3713-3720.
39. Caschera, D.; Federici, F.; Zane, D.; Focanti, F.; Curulli, A.; Padeletti, G. Gold nanoparticles modified GC electrodes: Electrochemical behaviour dependence of different neurotransmitters and molecules of biological interest on the particles size and shape. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 1925-1936.

40. Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1821-1871.
41. Abbott, A.P.; Griffith, J.; Nandhra, S.; O'Connor, C.; Postlethwaite, S.; Ryder, K.S.; Smith, E.L. Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2033-2039.
42. Gamler, J.T.L.; Ashberry, H.M.; Skrabalak, S.E.; Koczkur, K.M. Random Alloyed versus Intermetallic Nanoparticles: A Comparison of Electrocatalytic Performance. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801563.
43. Pei, A.; Zheng, G.; Shi, F.; Li, Y.; Cui, Y. Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1132-1139.
44. Tao, H.; Wu, T.; Aldeghi, M.; Wu, T.C.; Aspuru-Guzik, A.; Kumacheva, E. Nanoparticle synthesis assisted by machine learning. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 701-716.
45. Grujicic, D.; Pesic, B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901-2912.
46. Park, K.; Kim, E.; Park, J.H.; Hwang, S. Influence of an active vibration isolator and electrochemical cell design on electrochemical measurements to minimize natural convection. *Electrochem. Commun.* **2017**, *82*, 93-97

47. Fedorov, R.G.; Mandler, D. Effect of Self-Assembled Monolayers on the Locally Electrodeposited Silver Thin Layers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15608-15617.
48. Yan, Z.; Liu, H.; Hao, Z.; Yu, M.; Chen, X.; Chen, J. Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10614-10625.
49. Gan, H.; Liu, G.; Huang, C.; Tang, R.; Liu, Y.; Shi, C. The influence of pH and current density for nano-silver electrodeposited in cyanide-free succinimide bath. *Surf. Interfaces* **2021**, *27*, 101487.
50. Wasiewska, L.A.; Seymour, I.; Patella, B.; Inguanta, R.; Burgess, C.M.; Duffy, G.; O'Riordan, A. Reagent free electrochemical-based detection of silver ions at interdigitated microelectrodes using in-situ pH control. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *333*, 129531.
51. Shin, S.J.; An, S.; Lee, S.; Lee, J.G.; Chung, T.D. Direct electrodeposition of various metal nanocrystals on silicon oxide dielectric layer and insights into electrochemical behavior. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2022**, *43*, 227-231.
52. Kim, B.K.; Lee, J.Y.; Park, J.H.; Kwak, J. Electrochemical detection of dopamine using a bare indium-tin oxide electrode and scan rate control. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *708*, 7-12.
53. Yan, L.; Zhang, C.; Xi, F. Disposable Amperometric Label-Free Immunosensor on Chitosan-Graphene-Modified Patterned ITO Electrodes for Prostate Specific Antigen. *Molecules* **2022**, *27*, 5895.

54. Gu, T.; Hasebe, Y. DNA-Cu(II) poly(amine) complex membrane as novel catalytic layer for highly sensitive amperometric determination of hydrogen peroxide. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 2121-2128.
55. Sies, H.; Belousov, V.V.; Chandel, N.S.; Davies, M.J.; Jones, D.P.; Mann, G.E.; Murphy, M.P.; Yamamoto, M.; Winterbourn, C. Defining roles of specific reactive oxygen species (ROS) in cell biology and physiology. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2022**, *23*, 499-515.
56. Chen, W.; Cai, S.; Ren, Q.Q.; Wen, W.; Zhao, Y.D. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review. *Analyst* **2012**, *137*, 49-58.
57. Lopez-Lazaro, M. Dual role of hydrogen peroxide in cancer: Possible relevance to cancer chemoprevention and therapy. *Cancer Lett.* **2007**, *252*, 1-8.
58. Sung, H.J.; Khan, M.F.; Kim, Y.H. Recombinant lignin peroxidase-catalyzed decolorization of melanin using in-situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for application in whitening cosmetics. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *136*, 20-26.
59. Niethammer, P.; Grabher, C.; Look, A.T.; Mitchison, T.J. A tissue-scale gradient of hydrogen peroxide mediates rapid wound detection in zebrafish. *Nature* **2009**, *459*, 996-999.
60. Hurdis, E.C.; Romeyn, J. Accuracy of Determination of Hydrogen Peroxide by Cerate Oxidimetry. *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 320.

61. Matsubara, C.; Kawamoto, N.; Takamura, K. Oxo [5, 10, 15, 20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato]titanium(IV): An ultra-high sensitivity spectrophotometric reagent for hydrogen peroxide. *Analyst* **1992**, 117, 1781-1784.
62. Abo, M.; Urano, Y.; Hanaoka, K.; Terai, T.; Komatsu, T.; Nagano, T. Development of a highly sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10629-10637.
63. Li, L.; He, L.; Tian, Y.; Wang, H. A novel hydrogen peroxide sensor based on LaB<sub>6</sub> electrode. *Electrochim. Acta* **2012**, 63, 64-68.
64. Wang, Q.; Zhang, X.; Chai, X.; Wang, T.; Cao, T.; Li, Y.; Zhang, L.; Fan, F.; Fu, Y.; Qi, W. An Electrochemical Sensor for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Based on Au Nanoparticles Embedded in UiO-66 Metal-Organic Framework Films. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 6103-6110.
65. Jiang, Q.; Wang, J.; Liu, T.; Ying, S.; Kong, Y.; Chai, N.; Yi, F.Y. UiO-66-Derived PBA Composite as Multifunctional Electrochemical Non-Enzymatic Sensor Realizing High-Performance Detection of Hydrogen Peroxide and Glucose. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7014-7023.
66. Waqas, M.; Hui, Y.; Wang, L.; Fan, F.; Mahmood, K.; Chen, W.; Chen, D.H.; Fan, Y.; Yasmeen, G. ZnO@C Microballs Wrapped with Ni(OH)<sub>2</sub> Nanofilms for Electrochemical Sensing of Glucose and Hydrogen Peroxide. *ChemPlusChem* **2023**, 88, e202300065

67. Niu, B.; Wnag, H.; Zhang, Y.; Nie, B.; Wang, H.; Lian, X.; Li, W. Green synthesis and characterization of Ag nanoparticles in a phytic acid/ascorbic acid/sodium hydroxide system and their application in the electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> . *New J. Chem.* **2023**, 47, 8797-8808.
68. Lee, J.; Lee, J.; Song, S.; Kim, B.K. Single microcystis detection through electrochemical collision events on ultramicroelectrodes. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2021**, 42(5), 818-823.
69. Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L.; Warkocz, J.S. The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 500(1-2), 62-70.
70. Maaloum, M.; Pernodet, N.; Tinland, B. Agarose gel structure using atomic force microscopy: gel concentration and ionic strength effects. *Electrophoresis* **1998**, 19(10), 1606-1610.
71. Kaniewska, K.; Bączal, P.; Sawicka, M.; Stojek, Z.; Karbarz, M. Nanocomposite hydrogel coatings: Formation of metal nanostructures by electrodeposition through thermoresponsive hydrogel layer. *Electrochim. Acta* **2020**, 363, 137243.
72. Ciszowska, M.; Guillaume, M.D. Transport of ions and molecules in biopolymeric gels: electroanalytical studies. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103(5), 607-613.

73. Crumbliss, A.L.; Perine, S.C.; Edwards, A.K.; Rillema, D.P. Characterization of carrageenan hydrogel electrode coatings with immobilized cationic metal complex redox couples. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96(3), 1388-1394.
74. Kim, H.Y.; Lee, J.; Song, S.; Kang, I.; Kim, S.Y.; Kim, B.K. Simple method to analyze the molecular weight of polymers using cyclic voltammetry. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, 330, 129305.
75. Gao, X.; Lee, J.; White, H.S. Natural convection at microelectrodes. *Anal. Chem.* **1995**, 67(9), 1541-1545.
76. Novev, J.K.; Eloul, S.; Compton, R.G. Influence of reaction-induced thermal convection on the electrical currents measured in chronoamperometry and cyclic voltammetry. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120(25), 13549-13562.
77. Labille, J.; Fatin-Rouge, N.; Buffle, J. Local and average diffusion of nanosolutes in agarose gel: the effect of the gel/solution interface structure. *Langmuir* **2007**, 23(4), 2083-2090.
78. Grujicic, D.; Pesic, B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2901-2912.
79. Su, C.; An, M.; Yang, P.; Gu, H.; Guo, X. Electrochemical behavior of cobalt from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 4888-4893.

80. Cui, K.; Song, Y.; Yao, Y.; Huang, Z.; Wang, L. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 663-667.
81. Meng, F.; Yan, X.; Liu, J.; Gu, J.; Zou, Z. Nanoporous gold as non-enzymatic sensor for hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4657-4662.
82. Kim, J.; Kim, B.K.; Park, K. Electrodeposition of Silver Nanoparticles on Indium-Doped Tin Oxide Using Hydrogel Electrolyte for Hydrogen Peroxide Sensing. *Nanomaterials* **2022**, *13*, 48.
83. Reyter, D.; Chamoulaud, G.; Bélanger, D.; Roué, L. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *596*, 13-24
84. Waszczuk, P.; Zelenay, P.; Sobkowski, J. Surface Interaction of Benzoic Acid with A Copper Electrode. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1717-1721.
85. Anson, F.C. Chronocoulometry: A Convenient, Rapid and Reliable Technique for Detection and Determination of Adsorbed Reactants. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 293-296.

86. Stanković, V.; Đurđić, S.; Ognjanović, M.; Mutić, J.; Kalcher, K.; Stanković, D.M. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on AgNp@GNR nanocomposites modified screen-printed carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 876, 114487.
87. Sophia, J.; Muralidharan, G. Amperometric sensing of hydrogen peroxide using glassy carbon electrode modified with copper nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 70, 315–320.
88. Aparicio-Martínez, E.; Ibarra, A.; Estrada-Moreno, I.A.; Osuna, V.; Dominguez, R.B. Flexible electrochemical sensor based on laser scribed Graphene/Ag nanoparticles for non-enzymatic hydrogen peroxide detection. *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, 301, 127101.
89. Zhao, Z.; Liu, J.; Wang, W.; Zhang, J.; Li, G.; Liu, J.; Lian, K.; Hu, J.; Zhuiykov, S. Ag Functionalized Molybdenum Disulfide Hybrid Nanostructures for Selective and Sensitive Amperometric Hydrogen Peroxide Detection. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, 12, 8761–8776.
90. Riaz, M.A.; Yuan, Z.; Mahmood, A.; Liu, F.; Sui, X.; Chen, J.; Huang, Q.; Liao, X.; Wei, L.; Chen, Y. Hierarchically porous carbon nanofibers embedded with cobalt nanoparticles for efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection on multiple sensor platforms. *Sens. Actuators B Chem.* **2020**, 319, 128243.

91. Lee, S.; Lee, Y.J.; Kim, J.H.; Lee, G.J. Electrochemical Detection of  $H_2O_2$  Released from Prostate Cancer Cells Using Pt NanoparticleDecorated rGO-CNT Nanocomposite-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes. *Chemosensors* **2020**, *8*, 63.
92. Njima, M.A.B.; Legrand, L. Ag nanoparticles-oxidized green rust nanohybrids for novel and efficient non-enzymatic  $H_2O_2$  electrochemical sensor. *J. Electroanal. Chem.* **2022**, *906*, 116015.
93. Sun, D.; Yang, D.; Wei, P.; Liu, B.; Chen, Z.; Zhang, L.; Lu, J. One-Step Electrodeposition of Silver Nanostructures on 2D/3D Metal-Organic Framework ZIF-67: Comparison and Application in Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 41960-41968.

# Study of mass transfer in hydrogel and development of electrochemical sensor based on metal nanoparticles

Jihun Han

Department of Chemistry  
The Graduate School  
Jeju National University

## Abstract

Generally electrochemical experiments are conducted by measuring the movement of electrons in solution using liquid as media. In this study, we analyzed mass transfer properties and natural convection effects by electrochemically measuring the reaction of ferrocyanide as a redox probe using agarose hydrogel as an electrolyte. Through cyclic voltammetry experiments, the mass transfer properties and diffusion coefficients of ferrocyanide were obtained by using various macro electrodes and ultramicroelectrodes (UMEs). The experimental results confirmed that mass transfer in agarose hydrogel is similar to the behavior in solution. The good linearity of the plot about the measured scan rate and the square root of the peak current confirmed that diffusion is the dominant mass transfer, and mass transfer such as

migration and convection are reduced in the agarose hydrogel than in the solution. Furthermore, chronoamperometry experiments were performed to estimate the effect of natural convection in solution and the agarose hydrogel. Comparing the CA curves and plots of current as a function of the inverse square root of time, it was found that the signal in solution exhibited irregular and irreproducible responses for long electrochemical measurements, however in the agarose hydrogel, shows more regular and reproducible CA responses for more than 300 seconds because of reduced natural convection based on Cottrell's theory. Based on the results of the study, we synthesized copper (Cu) nanoparticles on indium tin oxide (ITO) electrodes by electrodeposition using agarose hydrogel instead of conventional solution phase electrodeposition. The ITO electrode electrodeposited with Cu nanoparticles was utilized as an electrocatalytic sensing platform for hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) detection. The hydrogel-based Cu nanoparticles exhibited a more evenly dispersed distribution compared to those in the solution phase. Additionally, the overall active surface area of Cu nanoparticles on the electrode surface was increased as against that using solution due to the less aggregation. CV and CA measurements confirmed that the synthesized Cu nanoparticles possessed distinct electrocatalytic activity for  $H_2O_2$  reduction and good selectivity for various interfering substances. The chronocoulometry response of the fabricated sensor increased exponentially with a dynamic range of 1-500  $\mu M$  for  $H_2O_2$ , and the calculated limit of detection was 1.73  $\mu M$ . This research may provide new possibilities for the electrochemical synthesis of metal nanoparticles for non-enzymatic sensing applications.