

종이 기반 전기화학 센서의 연구 동향

서민지*

한국교원대학교 화학교육과

(2024년 1월 15일 접수 : 2024년 1월 17일 채택)

A Review on Paper-based Electrochemical Sensors

Minjee Seo*

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

(Received January 15, 2024 : Accepted January 17, 2024)

초 록

신체에 부착하는 웨어러블(wearable) 센서 및 현장 진단 검사(point-of-care testing)가 용이한 센서의 필요성이 부각되면서, 종이를 기반으로 하는 센서들이 활발히 연구되어왔다. 종이는 매우 저렴하면서도 가볍고 유연할 뿐만 아니라, 표면에 카본과 같은 전도성 물질 및 왁스와 같은 소수성 물질을 입히기 쉽다. 또한, 종이를 이루는 셀룰로오스 섬유에 의한 모세관 현상으로 외부 힘 없이 용액의 흐름을 유도할 수 있어 웨어러블 전기화학 센서의 플랫폼으로 특히 주목받고 있다. 이에 따라, 다양한 분석 물질을 전기화학적 방법으로 검출하는 종이 기반 센서들이 활발히 개발되어 왔다. 특히, 분석 물질에 따른 전류 값 이외에도, 전기화학 발광현상(electrochemiluminescence) 혹은 전기 변색 물질(electrochromic material)을 도입하여 시각적으로 데이터를 나타내는 센서들도 보고되어 왔다. 이 논문에서는 종이 기반 전기화학 센서들의 제작법 및 다양한 활용 전략을 사례 중심으로 소개하였다.

Abstract : With the increasing demand for wearable sensors that are capable of point-of-care testing, paper-based sensors have been extensively studied. Paper is not only extremely cost-effective but also lightweight and flexible, and it is easy to apply conductive materials such as carbon and hydrophobic substances like wax to its surface. Moreover, the capillary action caused by cellulose fibers in paper allows the flow of liquid without help from external forces, making paper a particularly promising platform for wearable electrochemical sensors. Accordingly, paper-based sensors for detecting various analytes through electrochemical methods have been actively developed. Recently, paper-based electrochemical sensors that utilize electrochemiluminescence (ECL) or electrochromic materials for the optical read-out have been reported. This review introduces the basic fabrication methods and various application strategies of paper-based electrochemical sensors.

Keywords : Paper-based sensors, Colorimetric sensors, Electrochemical Sensor, Wearable sensors

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

1. 서 론

가볍고 소형화된 전자 기기의 발달에 힘입어, 현장에서 신속하게 진단이 가능한 휴대용 센서 혹은 신체에 부착할 수 있는 웨어러블(wearable) 센서가 최근에 각광받고 있다. 웨어러블 센서는 체액에 기반한 실시간 진단을 가능하게 하여 질병의 조기 진단이나 만성 질환 관리에 유용하며, 이러한 센서 개발을 목적으로 유연한 소재에 기반한 센서들이 활발히 개발되고 있다. 그 중에서도 종이에 기반한 센서들은 경제성, 유연성 및 경량성이 뛰어나며 친환경적이라는 장점을 지니고 있다. 종이는 수많은 친수성 셀룰로오스 섬유로 구성되어 있어, 모세관 현상을 통해 액체의 흐름을 유발할 수 있다. 또한, 친수성 표면과의 흡착을 통해 카본, 금속 등 전도성 있는 물질 혹은 소수성 장벽(hydrophobic barrier) 등의 다양한 표면 개질이 용이하다.¹⁻⁴⁾ 이러한 특성에 기반하여 Whitesides 그룹⁵⁾에서는 2007년에 최초로 종이 기반의 마이크로플루이드스(microfluidics) 분석 플랫폼을 제시하였다.

초기의 종이 기반 센서들은 효소 반응 및 변색 물질(colorimetric material)을 도입하여 분석 결과를 색 변화로 나타내는 방법으로 활용되어왔지만, 이는 긴 분석 시간, 낮은 감도 및 좁은 선형 범위 등의 한계들이 있으며, 센서를 재사용하기 어렵다는 단점이 있다.^{6,7)} 한편, 전기화학을 이용한 분석 방법은 빠른 분석이 가능하며, 분석 감도가 뛰어나고, 기기를 소형화하기 용이하다는 장점이 있어, 웨어러블 분석 장치에 쓰이기 적합하다.⁸⁾ 2009년 Charles Henry 그룹⁹⁾에서 종이 위에 카본 전극을 스크린 프린팅(screen printing)으로 형성하여 전기화학 센서로 활용한 논문

을 필두로, 종이 기반의 전기화학 센서들은 효과적이면서도 가벼운 일회용 센서로 알려져 활발한 연구가 진행되어 왔다. 특히, 다양한 전도성 물질들을 종이 위에 간편하면서도 정밀하게 프린팅하는 기술이 발달함에 따라, 종이 기반 전기화학 센서들은 대량 생산이 경제적으로 가능한 센서로도 각광받고 있다. 본 논문에서는 종이를 기반으로 한 전기화학 센서의 제작 방법을 간단히 소개하고, 바이오마커(biomarker)들을 분석 대상으로 하는 종이 기반 바이오센서들의 다양한 응용 전략들을 소개하고자 한다.

2. 종이 기반 전기화학 센서의 제작 방법

전기화학 분석이 가능한 종이 기반 센서는 2009년에 Charles Henry 그룹에서 최초로 보고되었다.⁹⁾ 이 그룹에서는 스크린 프린팅 방법을 이용하여 종이 위에 카본 소재의 전극을 형성시키고, 글루코스(glucose), 락테이트(lactate), 요산(uric acid)를 전류법(amperometry)으로 정량분석하였다. 카본은 매우 저렴할 뿐만 아니라, 전도성 및 촉매 능력이 높기 때문에 종이 기반의 전기화학 센서에 가장 널리 쓰이는 물질이다. 카본은 스크린 프린팅,^{9,10)} 잉크젯(ink-jet) 프린팅,^{11,12)} 드롭 캐스팅(drop casting),¹³⁾ 연필 등으로 직접 쓰기,¹⁴⁾ 레이저 스크라이빙(laser scribing)^{15,16)} 등 다양한 방법으로 종이 위에 흡착시킬 수 있다.

스크린 프린팅 방법은 종이를 비롯한 다양한 기판 위에 물질을 균일하게 도포하는 대표적인 방법으로, 전도성 잉크가 메쉬(mesh) 구조의 스크린 마스크를 통과하면서 원하는 패턴의 전극을 종이 위에 형성시켜 준다(Fig. 1a).^{2,17)} 스크린 프린팅 공정은 제작 난이도

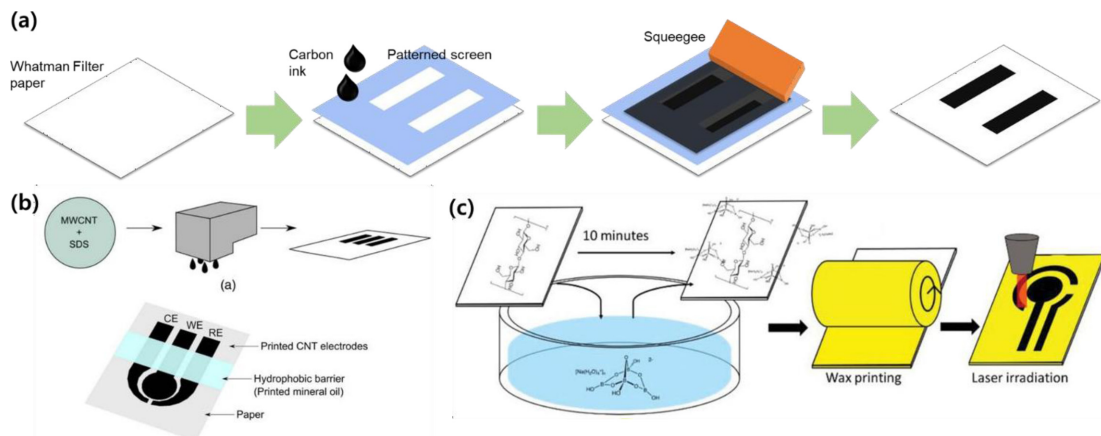


Fig. 1. Scheme describing the fabrication process of paper-based electrochemical sensors through (a) screen printing of carbon ink, (b) ink-jet printing (copyright 2015, The Electrochemical Society), and (c) laser-induced graphene (copyright 2021, Wiley)

가 낮은 편이며, 경제적으로 대량 생산이 가능하다는 장점이 있지만, 다른 방법에 비해 정밀도가 낮으며, 잉크 소비량이 높다는 단점이 있다. 잉크젯 프린팅 방법은 기존의 잉크젯 프린터의 카트리지에 원하는 재료의 전도성 잉크를 도입하여 전극 패턴을 프린팅하는 방법으로, 카본 나노튜브¹⁸⁾, 그래핀¹⁹⁾, 금속^{11,12)} 등 여러 종류의 전도성 잉크가 도입될 수 있으며, 경제적이고 빠른 제작이 가능하다(Fig. 1b). 이외에도 흑연 소재의 연필^{14,20)} 혹은 카본 잉크 펜²¹⁾으로 종이를 직접 칠함으로써 전극을 제작하는 방법도 보고되었지만, 수동 제작으로 이루어지기 때문에 센서들을 대량 생산하기 어렵고, 생성되는 전극들의 재현성이 낮다는 단점이 있다.

한편, 2014년에 레이저를 폴리이미드(polyimide) 필름에 조사함으로써 레이저 유도 그래핀(laser-induced graphene, LIG) 전극을 형성한 연구가 Tour 그룹에서 발표된 이후, 다양한 폴리머류 기판 위에 형성된 LIG를 바이오센서, 에너지 저장 장치 등에 활용하는 연구가 진행되어왔다.^{22,23)} 비슷한 원리로 종이 기판 또한 레이저로 직접 조사함으로써 별도의 마스크 없이도 정밀한 패턴의 전극을 제작한 사례가 보고된 이후, 종이 기반 전기화학 센서 제작에 레이저 조사 방법이 활발히 활용되어왔다(Fig. 1c).^{15,16)}

한편, 종이 센서에서 흡수되는 액체의 흐름을 제어하기 위한 목적으로 소수성 장벽을 종이 위에 형성하기도 한다. 이는 시료 용액이 원하는 경로로 흐르게끔 유도해주거나, 용액끼리 분리시키거나, 전극의 작동 범위를 제한해주는 역할을 한다. 소수성 장벽을 형성하는 가장 흔한 방법은 왁스 프린팅(wax printing)으로, 저렴하면서도 한 번에 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다. 이는 고체 상태의 왁스를 종이 위에 프린팅한 다음 왁스가 종이 속으로 스며들 수 있도록 약하게 가열해주는 간단한 과정을 거친다.²⁴⁾ 이 외에도 자외선과 감광제(photoresist)를 이용한 포토리쓰그래피(photolithography)⁵⁾로 소수성 장벽을 형성하는 방법을 이용하면 왁스에 비해 더 정밀한 패턴을 형성할 수 있다.

3. 종이 기반의 전기화학 바이오센서

종이 기반의 센서들은 낮은 재료 비용, 경량성, 유연성 외에도, 종이의 특성에서 비롯된 다음과 같은 다양한 장점들을 지니고 있어 전기화학 분석에서 유용하게 활용될 수 있다.^{1,3)}

- 1) 외부 펌프 없이 모세관 현상에 기반하여 액체 시료를 흡수하고 흐르게 할 수 있다.
- 2) 매우 소량의 시료로도 전기화학 분석이 가능하다.

3) 종이 크로마토그래피를 통해 시료 전처리가 가능하다.

4) 종이 기판 자체를 접거나 자르는 간단한 방법만으로도 마이크로플루이드 통로를 제어할 수 있다.

본 논문에서는 위를 비롯한 다양한 종이의 특성을 효과적으로 활용한 종이 기반 전기화학 센서들을 사용된 전략에 초점을 맞추어 소개하고자 한다.

Morrin 그룹²⁵⁾에서는 여과 종이의 이온 교환 크로마토그래피 능력²⁶⁾을 이용하여 크로마토그래피와 전기화학 분석의 두 장점을 합친 종이 기반의 센서를 제작하였다. 이 그룹에서는 여과 종이 제작 과정에서 셀룰로오스 섬유 표면에 카복실산 작용기가 생성된다는 점을 활용하여, 카복실산 작용기의 밀도가 높은 VWR 413 여과 종이를 pK_a 값이 다른 도파민과 아스코르브산을 종이 채널에서 효과적으로 분리한 후, 종이에 프린팅된 전극에서 전기화학적 분석을 수행하였다(Fig. 2a). 하지만 도파민과 아스코르브산의 효과적인 분리 분석을 위해서는 종이에서의 확산에 의한 분리가 선행되어야 하므로 분석 속도가 비교적 느리다는 단점이 있다.

종이의 크로마토그래피 능력을 활용한 사례 외에도, 종이를 접거나 겹치는 간단한 동작만으로도 3차원 구조를 제작하여 수직 방향으로의 용액 흐름을 유도하거나, 때로는 반응물과 전극을 분리할 수 있다. Arduini 그룹¹⁰⁾에서는 mustard agents (MAs) 분석 물질을 분석하기 위해 choline oxidase enzyme (ChOx)과 choline chloride (Ch)를 접혀있는 종이의 반대편에 각각 떨어뜨린 후, 건조된 두 종이가 마주보도록 접었다. 이 때, 완충 용액을 떨어뜨렸을 때 일어나는 효소 반응으로 생성되는 과산화수소는 종이에 미리 프린트 되어있는 전극에서 전기화학적으로 검출되고, 생성된 과산화수소의 양을 통해 MA의 양을 분석할 수 있다. 이 센서는 종이의 3D 셀룰로오스 구조를 저장고로 활용함으로써 ready-to-use 분석 장치의 예시로 볼 수 있다. Yakoh et al.²⁷⁾은 반응물이 올라간 종이 패드(reagent pad, rPAD) 및 전극이 프린팅되어있는 접는 패드(origami pad, oPAD) 두 가지로 구성된 종이 기반 전기화학 센서를 제작하여 아스코르브산 및 세로토닌의 정량 분석을 수행하였다. 이 때, rPAD를 oPAD 사이에 끼어넣고 완충 용액을 떨어뜨린 다음, rPAD를 잡아당김으로써 연속적인 분석물 측정을 수행하거나, 용액의 흐름을 일시정지시켜 안정적인 전기화학 신호를 얻을 수 있었다(Fig. 2b). 이외에도 Cao et al.²⁸⁾은 왁스 프린팅된 종이를 접어서 여러 겹으로 이루어진 3차원 마이크로플루이드 구조를 형성하였다. 이 때, 종이의 모세관 현상으로 인해 땀이 수직 방향으로 흡수되어 전극이 프린팅된 종이

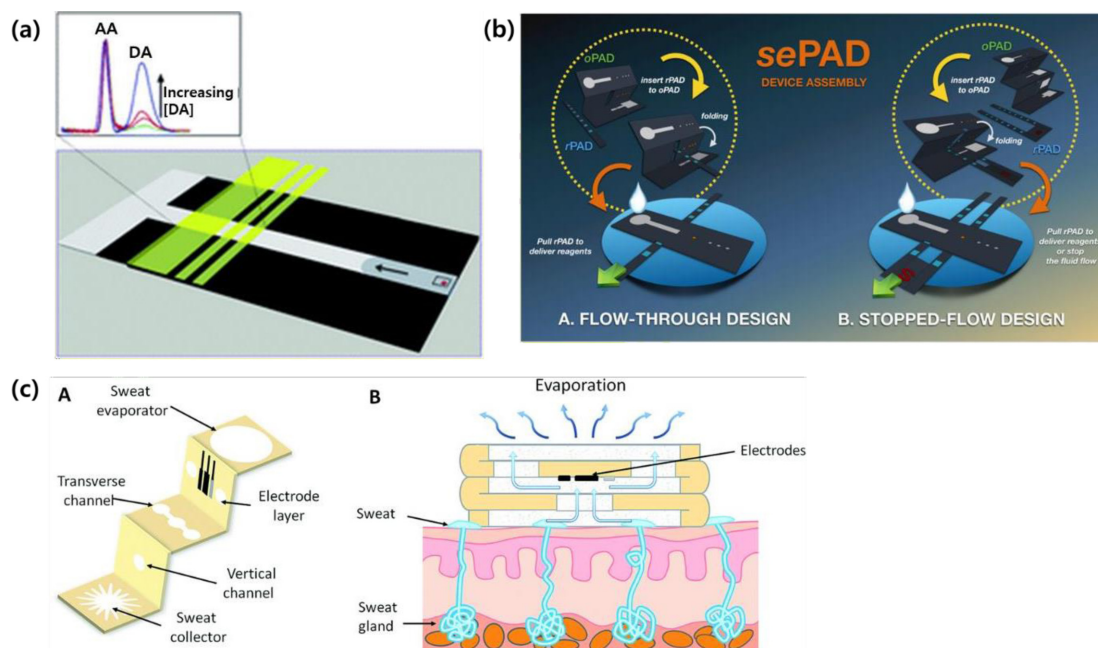


Fig. 2. Various strategies for paper-based electrochemical sensors. (a) Paper analytic device based on chromatographic separation of ascorbic acid and dopamine (copyright 2015, American Chemical Society), (b) Microfluidic paper device comprised of an origami folding paper and a movable reagent-stored pad and their two types of configurations (flow-through and stopped-flow) (copyright 2019, The Electrochemical Society), and (c) three-dimensional paper-based microfluidic electrochemical integrated device (3D-PMED) comprised of five layers, enabling real-time monitoring of sweat metabolites (copyright 2019, Royal Society of Chemistry).

층에 도달할 수 있기 때문에 피부와 전극이 직접 닿지 않고도 땀에 있는 분석 물질을 분석할 수 있었으며, 이를 바탕으로 피부에 종이 전극을 부착하여 땀에 있는 글루코스의 양을 정량 분석하였다(Fig. 2c).

위 사례들은 대부분 타겟 분석 물질의 산화/환원 반응에 의한 전기화학적 신호(전위, 전류 등)를 읽어내어 정량 분석을 수행해왔다. 따라서 이 값들을 표시해주는 디스플레이 장치 혹은 데이터 전송 장치, 그리고 이를 위한 추가 전원을 필요로 하기 때문에 웨어러블 센서 제작의 간소화에 어려움이 있다. 이러한 관점에서, 전기화학 발광현상(electrochemiluminescence, ECL) 혹은 전기 변색 물질(electrochromic material)을 도입하면 전기화학적 신호를 시각적 신호로 변환하여 분석을 수행할 수 있다는 장점이 있다. Liu 그룹²⁹에서 최초로 바이폴라 전극(Bipolar electrode, BPE) 시스템에 기반한 ECL 종이 센서를 과산화수소 분석으로 시범을 보인 이후, 다양한 종이 기반의 ECL 센서들이 활발히 보고되었다.³⁰⁻³⁵ 이 중 Xing 그룹³²에서는 카본 잉크를 종이 위에 스크린 프린팅 하고, 이를 바이폴라 전극으로 활용하였다. 이 때 사용된 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ 분자는 수용액에 존재할 경우

phenazine의 N 원자들이 양성자화되어 퀀칭(quenching) 되지만, 이 분자가 DNA와 결합할 경우 N 원자들의 양성자화가 방지되어 충분한 전압 하에 강한 ECL을 방출한다. 이 성질을 이용하여 ECL 세기로부터 병원성 세균의 DNA를 정량적으로 검출하였다(Fig. 3a). 이 외에도 Chen 그룹³¹에서는 작동 전극이 프린팅되어 있는 종이 층과 상대 전극 및 기준 전극이 프린팅되어 있는 종이 층 사이에 헹굼용 통로(washing channel)이 형성된 종이 층을 겹치게 하였다. 이 때, 각 종이 층을 회전시킴에 따라 작동 전극이 상대 전극 및 기준 전극 종이층과 닿게 하거나(‘ON’ 상태) 떨어뜨리는(‘OFF’ 상태) 것이 가능한 ON/OFF 센서를 개발하고, 이를 이용하여 암진단에 쓰이는 바이오마커들에 대한 다중 분석을 ECL로 수행하였다.

한편, ECL 외에도, 전압에 따라 광학적 특성이 달라지는 전기 변색 물질을 도입하여 전기화학 신호를 시각적으로 나타내는 전략도 보고되어왔다.³⁶⁻³⁹ 전기 변색 물질은 전압이 가해짐에 따라 광학적 특성이 변하는 물질이며, 주로 색 변화를 관측하기 때문에 ECL과 달리 광전 증폭관(PMT) 등의 고성능 검출기를 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. Chow 그룹³⁰에서는

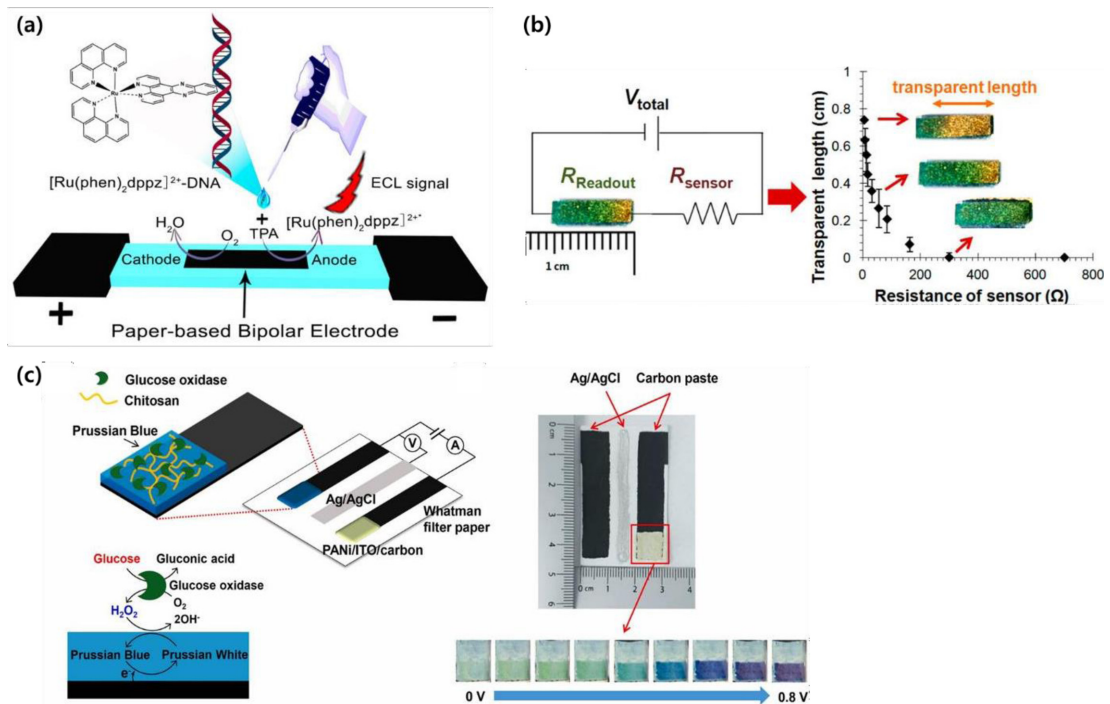


Fig. 3. Paper-based electrochemical sensors utilizing electrochemiluminescence and electrochromic materials as the optical read-out. (a) ECL is displayed upon binding between $[Ru(phen)_2dppz]^{2+}$ and DNA, enabling ECL assay on the carbon bipolar electrode (copyright 2016, American Chemical Society). (b) Prussian blue/polyaniline deposited on gold nanoparticle film is used as an electrochromic indicator (copyright 2015 American Chemical Society). (c) ITO nanoparticles on screen printed carbon is used as a substrate for polyaniline, enabling the visualization of glucose concentration (copyright 2022, Elsevier).

종이 위에 금 나노파티클 층을 선형 모양으로 입히고, 이 위에 전기 변색 물질인 폴리아닐린(polyaniline)과 프러시안 블루(Prussian blue)를 입혔다. 이 때 금 층에 걸리는 전압에 따라 전기변색이 일어나는 구간의 길이가 달라진다는 성질을 이용하여 저항형 전기변색 센서를 구상하였다. 또한, 색 변화가 일어나는 구간의 길이에 기반한 ‘아날로그’ 방식 외에도, 금 층을 분리 시킴으로써 색변화가 일어난 구간의 숫자를 세는 ‘디지털’의 방식의 신호 디스플레이가 가능함을 선보였다 (Fig. 3b). 한편, Chung 그룹³⁷⁾에서는 옅은 색을 나타내는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide) 나노파티클을 스크린 프린팅된 카본 층 위에 적층함으로써 색 변화 관측이 용이한 전극을 조성하였다. 이 ITO/카본 전극 위에 폴리아닐린을 전기 도금으로 입힘으로써, 폴리아닐린의 변색을 기반으로 과산화수소 및 글루코스 농도를 측정하는 종이 기반 센서를 보고하였다(Fig. 3c). 이 때, 폴리아닐린 색의 RGB로부터, Hue value를 추출하여, 분석 물질의 농도에 따른 색 변화를 정량적으로 분석하였다. 이 연구는 금과 같은 귀금속 재

료를 사용하지 않으면서도 카본 물질을 기반으로 전기변색 센서를 제작했다는 점에서 큰 의미를 가진다.

4. 결 론

종이 기반의 전기화학 센서는 기존 전기화학 분석의 장점에 종이 센서의 장점(경제성, 유연성, 경량성 등)을 합친 센서로써, 현장 진료 진단용 및 웨어러블 센서 플랫폼으로 주목받고 있다. 현재까지 다양한 종이 표면 개질 방법에 기반하여 여러 종류의 바이오마커들에 대한 분석이 활발하게 진행되어 왔다. 하지만, 아직까지는 대부분의 종이 기반 전기화학 센서들이 효소 등의 촉매에 의존하며, 분석 물질에 의한 전기화학적 신호를 나타내기 위한 추가적인 요소들로 인해 기기 간소화가 되기 어렵다는 문제점이 있다. 이 외에도 약한 내구성, 제한된 용액 흐름 속도, 용액의 증발로 인한 샘플 농도 변화 등⁴⁰⁾ 종이 자체의 특성에서 비롯되는 단점들도 존재한다. 이러한 한계점을 극복하기 위해서는 종이의 단점을 보완할 수 있는 개질 방법과

함께, 기존에 쓰이는 카본 물질의 촉매 능력을 향상시킬 수 있는 경제적이면서도 효과적인 방법의 개발이 필요하다. 동시에, 전기화학 신호를 측정하고 데이터를 전송할 수 있는 소형화된 장치의 발전이 수반되어야 한다. 한편, 최근에 NFC (near field communication) 기반의 소형화된 전기화학 분석기기가 보고된 바가 있다.⁴¹⁾ 이에 따라 종이 기반의 전기화학 센서가 활용될 수 있는 범위가 확장되어 휴대용 센서, 웨어러블 센서 등의 분야에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. E. Noviana, C. P. McCord, K. M. Clark, I. Jang, and C. S. Henry, Electrochemical paper-based devices: sensing approaches and progress toward practical applications, *Lab Chip*, **20**(1), 9 (2019).
2. Y. Sun, Q.-Y. Jiang, F. Chen, and Y. Cao, Paper-based electrochemical sensor, *Electrochem. Sci. Adv.*, **2**, e2100057 (2022).
3. P. B. Deroco, D. Wachholz Junior, and L. T. Kubota, Paper-based wearable electrochemical sensors: A new generation of analytical devices, *Electroanalysis*, **35**(1), e202200177 (2023).
4. E. Noviana and C. S. Henry, Simultaneous electrochemical detection in paper-based analytical devices, *Curr. Opin. Electrochem.*, **23**, 1–6 (2020).
5. A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, and G. M. Whitesides, Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**(8), 1318–1320 (2007).
6. G. G. Morbioli, T. Mazzu-Nascimento, A. M. Stockton, and E. Carrilho, Technical aspects and challenges of colorimetric detection with microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) - A review, *Anal. Chim. Acta*, **970**, 1–22 (2017).
7. L. Su, L. Yang, Q. Sun, T. Zhao, B. Liu, C. Jiang, and Z. Zhang, A ratiometric fluorescent paper sensor for consecutive color change-based visual determination of blood glucose in serum, *New J. Chem.*, **42**(9), 6867–6872 (2018).
8. J. R. Windmiller and J. Wang, Wearable electrochemical sensors and biosensors: A review, *Electroanalysis*, **25**(1), 29–46 (2013).
9. W. Dungchai, O. Chailapakul, and C. S. Henry, Electrochemical detection for paper-based microfluidics, *Anal. Chem.*, **81**(14), 5821–5826 (2009).
10. N. Colozza, K. Kehe, G. Dionisi, T. Popp, A. Tsoutsouloupoulos, D. Steinritz, D. Moscone, and F. Arduini, A wearable origami-like paper-based electrochemical biosensor for sulfur mustard detection, *Biosens. Bioelectron.*, **129**, 15–23 (2019).
11. P. K. Sekhar, and J. S. Kysar, An electrochemical ammonia sensor on paper substrate, *J. Electrochem. Soc.*, **164**(4), B113 (2017).
12. T. Kant, K. Shrivastava, K. Tapadia, R. Devi, V. Ganesan, and K. M. Deb, Inkjet-printed paper-based electrochemical sensor with gold nano-ink for detection of glucose in blood serum, *New J. Chem.*, **45**(18), 8297–8305 (2021).
13. O. Amor-Gutiérrez, E. Costa Rama, A. Costa-García, and M. T. Fernández-Abedul, Paper-based maskless enzymatic sensor for glucose determination combining ink and wire electrodes, *Biosens. Bioelectron.*, **93**, 40–45 (2017).
14. W. Li, D. Qian, Q. Wang, Y. Li, N. Bao, H. Gu, and C. Yu, Fully-drawn origami paper analytical device for electrochemical detection of glucose, *Sens. Actuators B Chem.*, **231**, 230–238 (2016).
15. W. R. de Araujo, C. M. R. Frasson, W. A. Ameku, J. R. Silva, L. Angnes, and T. R. L. C. Paixão, Single-step reagentless laser scribing fabrication of electrochemical paper-based analytical devices, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**(47), 15113–15117 (2017).
16. T. Pinheiro, S. Silvestre, J. Coelho, A. C. Marques, R. Martins, M. G. F. Sales, and E. Fortunato, Laser-induced graphene on paper toward efficient fabrication of flexible, planar electrodes for electrochemical sensing, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**(22), 2101502 (2021).
17. B. Pérez-Fernández, A. Costa-García, and A. de la Escosura-Muñiz, Electrochemical (bio)sensors for pesticides detection using screen-printed electrodes, *Biosensors*, **10**(4), 32 (2020).
18. T. H. da Costa, E. Song, R. P. Tortorich, and J.-W. Choi, A paper-based electrochemical sensor using inkjet-printed carbon nanotube electrodes, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **4**, S3044 (2015).
19. N. Ruecha, O. Chailapakul, K. Suzuki, and D. Citterio, Fully inkjet-printed paper-based potentiometric ion-sensing devices, *Anal. Chem.*, **89**(19), 10608–10616 (2017).
20. N. Dossi, R. Toniolo, A. Pizzariello, F. Impellizzeri, E. Piccin, and G. Bontempelli, Pencil-drawn paper supported electrodes as simple electrochemical detectors for paper-based fluidic devices, *Electrophoresis*, **34**(14), 2085–2091 (2013).
21. Z. Li, H. Liu, X. He, F. Xu, F. Li, Pen-on-paper strategy for point-of-care testing: Rapid prototyping of fully written microfluidic biosensor, *Biosens. Bioelectron.*, **98**, 478–485 (2017).
22. J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. Yacaman, B. I. Jakobson, and J. M. Tour, Laser-induced porous graphene films from commercial polymers, *Nat. Commun.*, **5**, 5714 (2014).
23. R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, Laser-induced graphene: From discovery to translation, *Adv. Mater.*, **31**(1), 1803621 (2019).
24. E. Carrilho, A. W. Martinez, and G. M. Whitesides, Understanding wax printing: A simple micropatterning process for paper-based microfluidics, *Anal. Chem.*, **81**(16), 7091–7095 (2009).
25. A. Murphy, B. Gorey, K. de Guzman, N. Kelly, E. P. Nesterenko, and A. Morrin, Microfluidic paper analytical

- device for the chromatographic separation of ascorbic acid and dopamine, *RSC Adv.*, **5(113)**, 93162–93169 (2015).
26. K. Kunpatee, K. Kalcher, O. Chailapakul, S. Chaiyo, and A. Samphao, A paper chromatographic-based electrochemical analytical device for the separation and simultaneous detection of carbofuran and carbaryl pesticides, *Sens. Actuators B Chem.*, **377**, 133116 (2023).
 27. A. Yakoh, S. Chaiyo, W. Siangproh, and O. Chailapakul, 3D Capillary-driven paper-based sequential microfluidic device for electrochemical sensing applications, *ACS Sens.*, **4(5)**, 1211–1221 (2019).
 28. Q. Cao, B. Liang, T. Tu, J. Wei, L. Fang, and X. Ye, Three-dimensional paper-based microfluidic electrochemical integrated devices (3D-PMED) for wearable electrochemical glucose detection, *RSC Adv.*, **9(10)**, 5674–5681 (2019).
 29. R. Liu, C. Zhang, and M. Liu, Open bipolar electrode-electrochemiluminescence imaging sensing using paper-based microfluidics, *Sens. Actuators B Chem.*, **216**, 255–262 (2015).
 30. X., Zhang and S.-N. Ding, Graphite paper-based bipolar electrode electrochemiluminescence sensing platform, *Biosens. Bioelectron.*, **94**, 47–55 (2017).
 31. X. Sun, B. Li, C. Tian, F. Yu, N. Zhou, Y. Zhan, and L. Chen, Rotational paper-based electrochemiluminescence immunodevices for sensitive and multiplexed detection of cancer biomarkers, *Anal. Chim. Acta*, **1007**, 33–39 (2018).
 32. H. Liu, X. Zhou, W. Liu, X. Yang, and D. Xing, Paper-based bipolar electrode electrochemiluminescence switch for label-free and sensitive genetic detection of pathogenic bacteria, *Anal. Chem.*, **88(20)**, 10191–10197 (2016).
 33. J. Xu, Y. Zhang, L. Li, Q. Kong, L. Zhang, S. Ge, and J. Yu, Colorimetric and electrochemiluminescence dual-mode sensing of lead ion based on integrated lab-on-paper device, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10(4)**, 3431–3440 (2018).
 34. F. Wang, C. Fu, C. Huang, N. Li, Y. Wang, S. Ge, and J. Yu, Paper-based closed Au-Bipolar electrode electrochemiluminescence sensing platform for the detection of miRNA-155, *Biosens. Bioelectron.*, **150**, 111917 (2020).
 35. A. Ahmadi, S. M. Khoshfetrat, S. Kabiri, P. S. Dorraji, B. Larjani, and K. Omidfar, Electrochemiluminescence paper-based screen-printed electrode for HbA1c detection using two-dimensional zirconium metal-organic framework/Fe₃O₄ nanosheet composites decorated with Au nanoclusters, *Microchim. Acta*, **188**, 296 (2021).
 36. D. D., Liana, B. Raguse, J. J. Gooding, and E. Chow, Toward paper-based sensors: Turning electrical signals into an optical readout system, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7(34)**, 19201–19209 (2015).
 37. S. Y. Yeon, M. Seo, Y. Kim, H. Hong, and T. D. Chung, Paper-based electrochromic glucose sensor with polyaniline on indium tin oxide nanoparticle layer as the optical readout, *Biosens. Bioelectron.*, **203**, 114002 (2022).
 38. E. Rafatmah and B. Hemmateenejad, Colorimetric and visual determination of hydrogen peroxide and glucose by applying paper-based closed bipolar electrochemistry, *Microchim. Acta*, **186**, 684 (2019).
 39. M. Seo, Recent advances in electrochromic sensors, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25(4)**, 125–133 (2022).
 40. C.-C. Wang, J. W. Hennek, A. Ainla, A. A. Kumar, W.-J. Lan, J. Im, B. S. Smith, M. Zhao, and G. M. Whitesides, A paper-based “Pop-up” electrochemical device for analysis of beta-hydroxybutyrate, *Anal. Chem.*, **88(12)**, 6326–6333 (2016).
 41. P. Teengam, W. Siangproh, S. Tontisirin, A. Jirasere-amornkun, N. Chuaypen, P. Tangkijvanich, C. S. Henry, N. Ngamrojanavanich, and O. Chailapakul, NFC-enabling smartphone-based portable amperometric immunosensor for hepatitis B virus detection, *Sens. Actuators B Chem.*, **326**, 128825 (2021).