

## 전기화학 기반의 전기 변색 센서 연구 동향

서민지\*

한국교원대학교 화학교육과

(2022년 10월 8일 접수 : 2022년 11월 9일 수정 : 2022년 11월 9일 채택)

## Recent Advances in Electrochromic Sensors

Minjee Seo\*

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

(Received October 8, 2022 : Revised November 9, 2022 : Accepted November 9, 2022)

### 초 록

현장 진단 검사가 가능한 센서에 대한 수요가 급증함에 따라, 이동성과 편리성이 개선된 센서에 대한 필요성이 대두되고 있다. 다양한 형태의 센서들 중에서도, 전기 변색 물질을 도입하여 분석 물질의 존재 유무 및 농도를 색 변화를 통해 나타낼 수 있는 전기 변색 센서들은 기존의 전기 화학 센서 및 비색 센서의 강점들을 합친 형태의 센서로 각광받고 있다. 전기 변색 센서들은 기존 센서들에 비해 소형화 및 단순화하기 용이하며, 결과 해석이 간편하다는 장점을 지니고 있어 넓은 범위의 분석 물질들에 대해 활발히 연구되어 왔다. 더 나아가, 최근에는 전기 변색 센서를 유연한 기판 위에 형성하거나, 센서 자체에서 자가 발전이 가능하도록 발전이 이루어지고 있어 분석 물질에 대한 실시간 모니터링이 가능한 웨어러블 센서로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 이 리뷰에서는 다양한 형태의 전기 변색 센서들을 주요 전략 및 특징에 따라 나누어 그 원리 및 응용을 소개하였다.

**Abstract :** Along with the increasing need for point-of-care diagnostics, development of portable, user-friendly, as well as sensitive sensors have gained intensive attention. Among various strategies, electrochromic sensors, which are electrochemically operated colorimetric sensors, have been actively studied. With their ability to report the presence and concentration of analytes by optical signals, electrochromic sensors utilize the advantages of both electrochemical and colorimetric sensors, enabling the simplification of device composition as well as convenient interpretation of results. Up to date, electrochromic sensors have been applied for a wide range of analytes, and further developments such as the introduction of flexible platforms or self-powered systems have been reported, providing a path towards the development of wearable sensor devices. In this review, various types of electrochromic sensors, according to the main strategy in which the electrochemical signals are converted to colorimetric signals, are introduced.

**Keywords :** Electrochromism, Electrochromic Sensor, Electrochemical Sensor, Self-powered Sensor, Bipolar Electrode Sensor

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



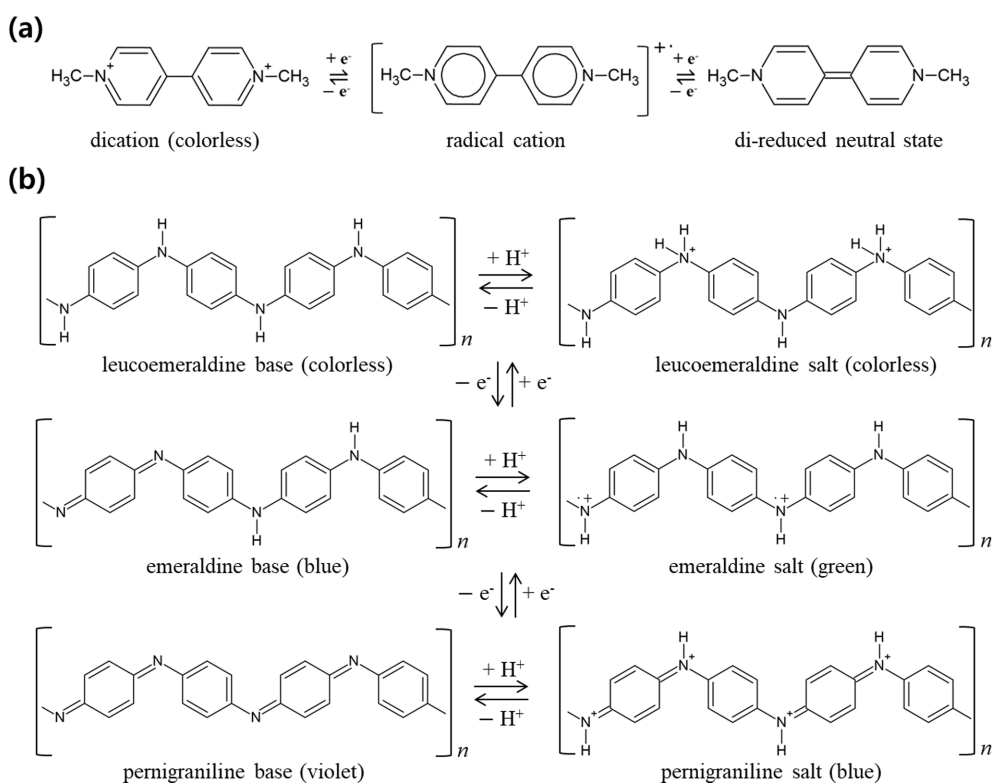


Fig. 1. (a) Reversible redox states of methyl viologen. (b) Various redox states of polyaniline.

Table 1. Electrochromic materials and their colors according to the reduced/oxidized state

	Reduced state			Oxidized state	Reference
WO <sub>3</sub>	Blue			Colorless	44
NiO	Colorless			Brown	45
IrO <sub>2</sub>	Colorless			Blue	46
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Blue	Green		Orange	47
Prussian Blue	Colorless	Blue		Green	48
Methyl viologen	Blue			Colorless	49
Polyaniline	Yellow	Green	Blue	Violet	50
Polypyrrole	Yellow	Green	Blue	Violet	51,52

1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium (methyl viologen) 으로 대표되는 Viologen은 유기성 분자에 속하는 전기 변색 물질로써, dication ( $V^{2+}$ ), radical cation ( $V^{\bullet+}$ ), 그리고 di-reduced neutral compound (V)의 세 가지 산화 상태로 존재할 수 있다(Fig. 1(a)). Dication 상태에서는 무색을 띠며, 환원된 상태의 색은 질소 원자에 부착된 작용기의 종류에 따라 달라질 수 있다.

폴리아닐린(polyaniline, PANi), 폴리피롤(polypyrrole,

Ppy) 등을 비롯한 전도성 고분자들은 제작하기 용이하고, 반응 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 다양한 산화 상태에 따라 여러가지 색(노란색, 녹색, 푸른색, 보라색)을 나타낼 수 있다.<sup>18)</sup> 폴리아닐린의 경우 가해진 전위 뿐만 아니라 용액 pH에 따라 민감하게 가역적인 색 변화를 나타내어, 광학적 pH 센서로도 사용될 수 있다(Fig. 1(b)).<sup>28,29)</sup> 대표적인 전기 변색 물질들의 환원 및 산화 상태에 따른 색 변화를 Table 1에 나타내었다.

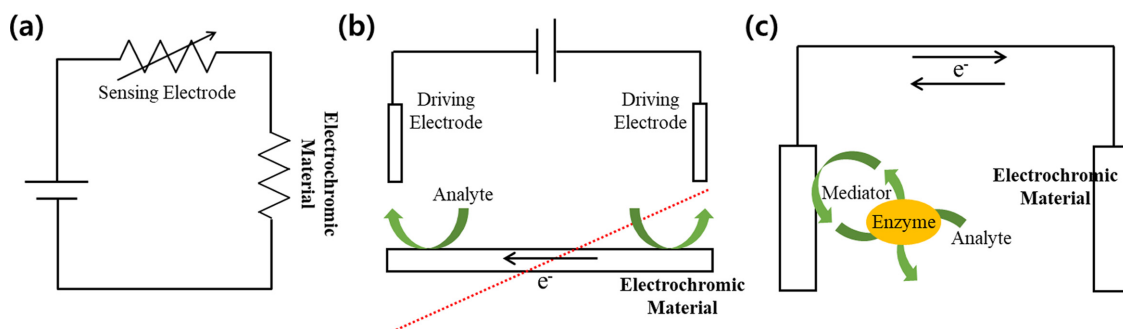


Fig. 2. Schemes describing (a) resistive, (b) bipolar, and (c) self-powered electrochromic sensors.

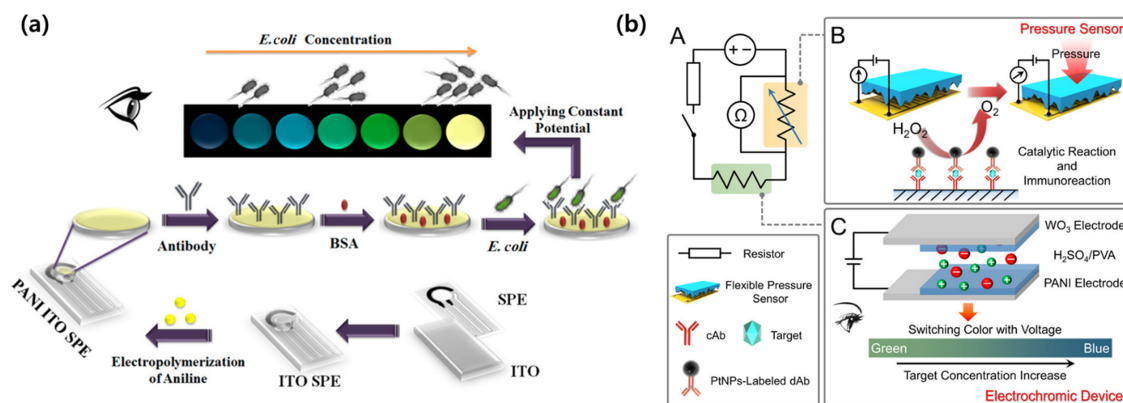


Fig. 3. Schematic illustration of resistive electrochromic sensors. (a) Colorimetric *E. coli* detection using ITO screen printed electrode coated with PANi, where the resistance of the electrode is increased upon presence of *E. coli*. Copyright 2019, American Chemical Society. (b) Pressure-based colorimetric biosensor using sandwich-type immunoreaction of CEA. Copyright 2021, American Chemical Society.

### 3. 전기화학 기반의 전기 변색 센서

전기 변색 물질을 도입한 전기화학 기반의 전기 변색 센서는 기본적으로 적절한 전위 값을 가해줄 수 있는 전원 장치, 분석 물질의 반응이 일어날 수 있는 전극, 전해질, 그리고 전기 변색 물질로 구성되어 있다. 전기 변색 물질은 색 변화와 같은 광학적 신호를 제공할 뿐만 아니라, 전기화학 매개체(mediator) 혹은 효소와 같은 촉매 물질을 붙잡아주는 매트릭스(matrix) 역할을 수행하기도 한다.<sup>30)</sup> 이 논문에서는 분석 물질의 전기화학 반응에 의한 전기화학적 신호(전류, 전위 등의 변화)가 전기 변색 물질의 특성 변화로 이어지게 하는 전략들을 저항형, 바이폴라형, 자가 발전형으로 분류하였다(Fig. 2).

#### 3.1 저항형 전기변색 센서

저항형 전기변색 센서는 분석 물질의 흡착 혹은 반

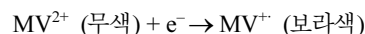
응에 의해 전기 변색 소자의 저항이 변하게 되어 전기 변색 물질의 색 변화 속도나 그 정도가 영향을 받게 되는 원리를 이용한다. Merkoci 그룹<sup>31)</sup>은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 전극 위에 폴리아닐린(PANi)을 전해도금으로 올린 다음, Glutaraldehyde를 이용하여 PANi 표면에 *Escherichia coli* (*E. coli*)에 대한 항체를 부착하였다. *E. coli*가 항체에 붙잡히게 되면 그 농도에 따라 PANi 표면의 저항이 점차 늘어나고, 기존보다 더 높은 전위를 가해야만 PANi의 색 변화가 일어나게 된다. 따라서 일정 전압을 걸었을 때 색 변화의 정도에 따라 *E. coli* 농도를 정량적으로 확인할 수 있다(Fig. 3(a)). 같은 그룹에서는 전기 변색 물질인 산화 이리듐( $IrO_x$ ) 나노파티클에 부착된 Molecularly imprinted polymer (MIP)와 살충제 성분인 클로르피리포스(chlorpyrifos)가 결합함에 따라  $IrO_x$  층의 전도성이 감소하여 색 변화의 정도가 달라짐을 보여주기도 하였다.<sup>32)</sup>

Tang 그룹<sup>33)</sup>에서는 압력 센서(pressure sensor)와 전기 변색 소자(electrochromic device)를 직렬 연결함으로써 면역분석법에 기반한 저항형 전기 변색 센서를 소개하였다(Fig. 3(b)). 전기 변색 소자(electrochromic device)는 PANi 및 WO<sub>3</sub>가 입혀진 전극들이 전해질을 사이에 두고 서로 마주보고 있는 구조이며, 두 전극 사이에 걸려 있는 전압의 크기가 늘어나게 되면 WO<sub>3</sub>의 환원 및 PANi의 산화가 진행되면서 전체 소자의 색이 노란색/녹색에서 짙은 푸른색으로 변하게 된다. 압력 센서는 교차 전극(interdigital electrode)과 표면이 거친 폴리피롤/폴리다이메틸실록산(Ppy/Polydimethylsiloxane, PDMS)이 맞닿아 있는 구조이며, 외부 압력이 가해질 시 두 표면이 맞닿은 면적이 늘어남에 따라 저항이 낮아지게 된다. 반응 셀(reaction cell)에서 암배아 항원(carcinoembryonic antigen, CEA)과 백금 나노파티클이 부착된 항체(PtNPs-labeled dAb) 간의 결합에 의해 샌드위치형 면역복합체(sandwich-type immunocomplex)가 형성되면, 백금 나노파티클의 뛰어난 촉매 능력에 의해 과산화수소 액체가 산소 기체로 변환된다. 이로 인한 밀폐된 공간의 압력 변화는 교차 전극과 PDMS 사이 압력 변화, 즉 저항 변화로 이어지고, 이는 결국 전기 변색 소자에 걸리게 되는 전압이 바뀌게 되어 소자의 색이 변하는 결과로 이어진다.

### 3.2 바이폴라(Bipolar)형 전기변색 센서

용액에 담긴 두 구동 전극(driving electrode) 사이에 구동 전극과 전선으로 이어지지 않은 전도성 전극을 위치시키고, 두 구동 전극 사이에 일정한 전압을 가하게 되면, 이 전도성 전극과 용액 사이 계면에는

전위 차가 발생하게 된다. 충분한 전위 차 하에 전도성 전극의 양극에는 각각 산화, 환원 반응이 동시에 일어나게 되며, 이 전극을 바이폴라 전극(bipolar electrode, BPE)이라고 한다<sup>34)</sup>. BPE의 특성을 이용하여, 전극 한쪽에는 분석 물질의 전기화학 반응이 일어나고, 반대쪽에는 전기화학 발광현상(electrochemiluminescence, ECL) 혹은 전기 변색 현상이 일어나게 하여 분석 물질의 농도를 시각적으로 나타내는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다.<sup>35,36)</sup> BPE는 전선과 직접 연결되지 않아도 그 계면에서 산화 환원 반응이 일어나게끔 할 수 있기 때문에 여러 개의 BPE를 array 형태로 간편하게 제작할 수 있어 여러 분석물질들을 동시에 분석할 수 있는 장점이 있다. Bohn 그룹<sup>37)</sup>에서는 여러 개의 분리된 BPE를 이용하여 여러 분석 물질들을 전기 변색 물질의 색 변화를 통해 동시에 분석하는 사례를 보고 하였다. 이 논문에서 쓰인 BPE 한쪽에는 효소 및 매개체를 통해 분석 물질의 산화가 일어나게 되고, 반대쪽에는 전기 변색 물질 메틸 바이올로젠(methyl viologen)이 다음과 같이 환원되어 무색에서 보라색으로 색 변화가 일어났다. 이를 통해 2.5 mM의 젖산(lactate), 글루코스, 및 요산의 존재 유무를 동시에 색 변화로 확인할 수 있었으며, 이 중 젖산의 농도가 늘어남에 따라 반대편 전극의 보라색이 진해짐을 보여 주었다(Fig. 4(a)).



또한, 센서 전극을 카본 전극을 입힌 종이 기판으로 교체했음에도 비슷한 성능이 나타남을 보여줌으로써

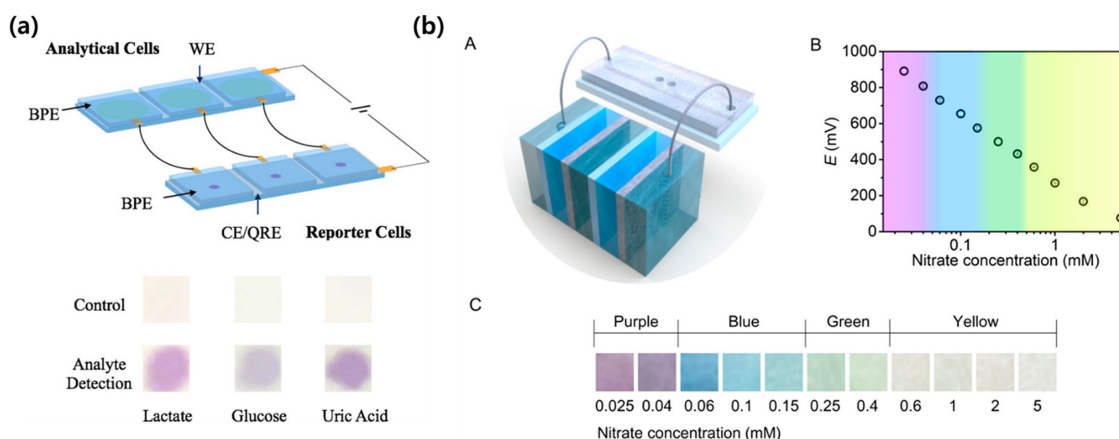


Fig. 4. (a) Closed BPE electrochromic sensor enabling the simultaneous detection of lactate, glucose, and uric acid. Copyright 2017, American Chemical Society. (b) Multilayer ion-selective membrane (MISM) combined with BPE for the colorimetric detection of nitrate ions. Copyright 2020, American Chemical Society.

종이 기반 센서의 개발 가능성 또한 제시하였다.

이외에도 Wang 그룹<sup>38)</sup> 및 White 그룹<sup>39)</sup>에서는 BPE 한쪽에 암타머(aptamer)를 고정하고, 반대 쪽에 Prussian Blue를 입히는 방법을 통해 각각 암배아 항원 및 아데노신 삼인산(adenosine triphosphate, ATP)을 Prussian Blue 색 변화를 통해 측정함으로써 다양한 분석 물질에 대한 응용 가능성을 보여주었다. 한편, Chung 그룹<sup>40)</sup>에서는 특정 이온에 대한 선택성을 가지는 멤브레인을 도입한 MISM (multilayer ion-selective membrane)과 한쪽에 PANi가 입혀진 BPE를 결합시킴으로써 용액의 질산염(nitrate) 농도에 따른 전위차가 BPE의 PANi 색 변화를 통해 감지되게끔 하여 별도의 전압을 가해주는 장치 없이 역전기투석(reverse electrodialysis)에 기반한 BPE 센서를 개발하였다(Fig. 4(b)).

### 3.3 자가 발전형(Self-powered) 전기변색 센서

앞서 소개된 대부분의 전기 변색 센서들은 분석 물

질과 반응하는 전극, 전기 변색 물질이 입혀진 전극 외에도 외부 전위 값을 가해주는 전원 장치를 필요로 하기 때문에 센서 소형화 및 단순화에 한계가 있다. 이러한 단점을 해결하고자 전기화학 및 전기 변색 반응을 보내기 위해 필요한 전원을 센서 자체에서 스스로 공급하는 전기 변색 센서들이 활발하게 연구되어 왔다. 이러한 자가 발전형 센서들은 전기 변색이 일어나는 전위와 분석 물질의 산화/환원 반응이 일어나는 전위의 차이에 의해 전체 전지 전압(cell voltage)이 양의 값을 가지게 되는 원리에 기반한다.

최초의 자가 발전형 전기변색 센서는 금속-공기 배터리를 센서 자체에 구축함으로써 별도의 전압 인가 없이 글루코스 및 과산화수소의 유무를 Prussian blue의 색 변화로 확인하는 방식으로, Crooks 그룹<sup>15)</sup>에서 개발되었다. 이 센서에서는 글루코스가 글루코스 산화효소(glucose oxidase, GOx)에 의해 산화되면서 용액에 있는  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 를  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 로 환원시키고, 환원된  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 가 아래쪽 ITO 전극에서 다시 산화되면서

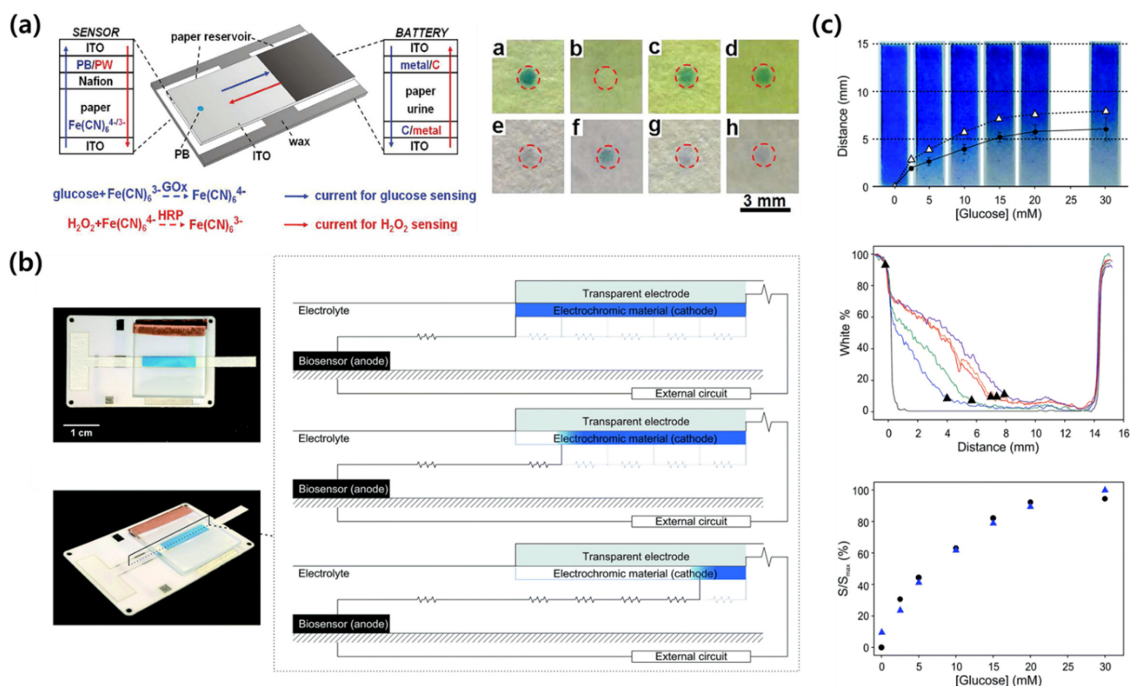


Fig. 5. (a) Self-powered electrochromic sensor for the detection of glucose and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In the inset Figure, a and b show PB spots before and after injecting glucose with artificial urine (AU), whereas c and d show spots before and after injecting glucose-free AU. Also, e and f show spots before and after injecting  $\text{H}_2\text{O}_2$  with AU, g and h show spots before and after injecting  $\text{H}_2\text{O}_2$ -free AU. Copyright 2012, American Chemical Society. Figures (b) and (c) show self-powered electrochemical detection of glucose with horizontal electrochromic display, with (b) describing the operating principle, where the increasing analyte lead to increased reduction at the cathode, gradually shifting the position of the color front. (c) shows the response of the biosensor (represented by the position of the color front) according to different glucose concentrations. Reproduced with permission. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

위쪽 ITO 전극의 Prussian blue (푸른색)를 Prussian white (무색)로 변환시키는 원리가 사용되었다. 비슷한 원리로 과산화수소 또한 HRP (horseradish peroxidase)에 의해 환원되면서  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 를  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 로 산화시키고,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 의 환원은 Prussian white에서 Prussian blue으로의 변환으로 이어지게 된다(Fig. 5(a)). 하지만 이 연구에서는 색 변화를 통해 글루코스 및 과산화수소의 존재 유무를 확인하는 정성 분석에만 그치고, 정량적 분석은 보여주지 못하였다.

분석 물질에 대한 정량 분석까지 최초로 선보인 자가 발전형 전기 변색 센서는 Jonsson-Niedziolka 그룹<sup>41)</sup>에서 개발하였다. 이 논문에서는 분석 물질인 아스코르브산의 산화가 일어나는 탄소 나노 입자(carbon nanoparticle, CNP) 전극과 Bilirubin oxidase (BOD) 효소를 부착한 전극을 연결함으로써 별도의 전압 인가 없이 아스코르브산의 산화가 진행될 수 있었다. 이때, Prussian blue가 환원되는 전압 범위가 아스코르브산의 산화가 일어나는 전위와 BOD 전극에서 산소 환원이 일어나는 전위 사이에 속하기 때문에, Prussian blue 전극을 CNP 전극에 연결할 경우, Prussian blue의 색이 변한 정도로부터 아스코르브산의 농도를 정량적으로 측정할 수 있었다. 또한, 환원된 Prussian white를 BOD 전극과 연결하게 되면 다시 원래의 Prussian blue 상태로 돌아가기 때문에, 외부 전압 인가 없이 새로운 측정을 시행할 수 있다. 이 외에도 Wang 그룹<sup>42)</sup>에서는 glucose dehydrogenase (GDH) 도입 시 글루코스가 및 Prussian blue 환원 전위보다 낮은 전위에서 산화될 수 있다는 점을 이용하여 별도의 전압 인가 없이 작동하는 BPE 형태의 글루코스 센서를 보였다.

한편, Prussian blue와 같은 단색(monochromatic) 변색 물질을 사용할 경우, 분석 물질에 따른 색 변화가 색의 진한 정도의 차이로 나타나기 때문에, 육안으로 정밀하게 구분하는 데에는 어려움이 있다. 이에 따라 Del Campo 그룹<sup>43)</sup>에서는 기존 센서와 달리 분석 물질의 농도에 따라 Prussian blue의 색 변화가 나타나는 전극 영역의 길이가 변하게끔 하여, 변화된 색의 길이로부터 분석 물질의 농도를 측정할 수 있는 센서를 고안하였다. 이 논문에서는 글루코스가 반응하는 센서 전극과 Prussian blue가 입혀진 ITO 전극을 겹치지 않도록 수평하게 위치시키고, 글루코스 양이 증가함에 따라 전극에 흐르는 전하량이 증가하게 되면서, 환원되어 색이 변하는 Prussian blue의 길이 또한 증가하게 되는 원리를 이용하였다(Fig. 5(b,c)). 최근 같은 그룹에서는 이온 젤(ion-gel)에 기반한 전해질을 이용하여 비슷한 원리의 전기변색 센서를 skin-patch 형태로 제작함으로써 웨어러블 전기변색 센서의 개발 가능성을 제시하였다.<sup>13)</sup>

## 4. 결 론

전기화학 기반의 전기변색 센서는 전기화학 센서의 장점인 빠른 측정, 높은 선택성과 분석 감도와 비색 화학 센서의 장점인 편리성, 결과 해석의 용이함 등을 합친 센서로, 현재까지 저항 변화, 바이폴라, 자가 발전형과 같은 전략에 기반하여 여러 종류의 분석 물질이 정량적으로 측정되어왔다. 전기변색 센서는 특히 전기화학 신호를 색 변화로 나타낼 수 있다는 점에서 간편하면서도 신속한 분석을 필요로 하는 현장 진단 검사에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 전기변색 센서들을 소형화된 센서 혹은 웨어러블 센서로 사용하기에는 몇 가지 한계점들이 있다. 예컨대, 분석 물질의 농도가 낮거나, 농도의 변화가 작은 경우 육안으로 인지될 만큼 충분한 전기 변색 물질의 색 변화를 유도하기 어려울 뿐만 아니라, 흔히 쓰이는 전기 변색 물질들은 단색성이기 때문에 색의 짙어짐 혹은 옅어짐을 한눈에 읽어 내기 어렵다. 따라서 분석 물질에 대한 정밀한 결과 분석을 위해서는 분광광도계 혹은 스마트폰 등의 기기를 도입하여 색의 intensity 혹은 RGB 분석 과정을 추가적으로 거쳐야 하는 경우가 많다. 또한, 색 변화 감지가 가능하려면 전기변색 물질이 ITO나 금과 같은 색이 옅은 전도성 기판 위에 입혀져야 하기 때문에 웨어러블 센서를 구축하기엔 유연성과 제작 비용 면에서의 어려움이 있다. 이에 따라 다색성(polychromatic) 전기변색 물질을 도입하거나, 전기변색 디스플레이 방식을 사용자가 읽어내기 편리하도록 다양화하거나, 종이와 같은 유연한 기판에 전기변색 물질을 올리는 등 많은 접근법들이 개발되고 있다. 이러한 노력과 함께, 안정적이면서도 반응속도가 빠른 전기변색 물질 및 유연하면서도 투명한 전도성 기판의 개발이 수반된다면, 웨어러블 센서 등 다방면으로 활용도가 높은 전기변색 센서의 구현이 가능해질 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. S. K. Vashist, P. B. Lippa, L. Y. Yeo, A. Ozcan, and J. H. T. Luong, Emerging technologies for next-generation point-of-care testing, *Trends Biotechnol.*, **33**, 692–705 (2015).
2. S. H. Kim and I. S. Shin, Point-of-care diagnostics for infectious diseases: Present and future, *Korean J. Med.*, **93**(2), 181–187 (2018).
3. K. H. Han, I. S. Shin, and D. Y. Yoon, A Study on the Detection Characteristics in Glucose and Fabrication of Bi-Enzyme Electrode using Electrochemical Method, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23**(3), 66–72 (2020).



4. D. W. Hwang, S. Lee, M. Seo, and T. D. Chung, Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – a review, *Anal. Chim. Acta*, **1033**, 1–34 (2018).
5. C. Chen, Q. Xie, D. Yang, H. Xiao, Y. Fu, Y. Tan, and S. Yao, Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review, *RSC Adv.*, **3**, 4473–4491 (2013).
6. Z. H. Sheng, X. Q. Zheng, J. Y. Xu, W. J. Bao, F. B. Wang, and X. H. Xia, Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosens. Bioelectron.*, **34**(1), 125–131 (2012).
7. X. Chen, G. Wu, Z. Cai, M. Oyama, and X. Chen, Advances in enzyme-free electrochemical sensors for hydrogen peroxide, glucose, and uric acid, *Microchim. Acta*, **181**, 689–705 (2014).
8. S. Palanisamy, S. Ku, and S.-M. Chen, Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and palladium nanoparticles composite, *Microchim. Acta*, **180**, 1037–1042 (2013).
9. K. Jackowska and P. Krysinski, New trends in the electrochemical sensing of dopamine, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 3753–3771 (2013).
10. E. Nagles, O. García-Beltrán, and J. A. Calderón, Evaluation of the usefulness of a novel electrochemical sensor in detecting uric acid and dopamine in the presence of ascorbic acid using a screen-printed carbon electrode modified with single walled carbon nanotubes and ionic liquids, *Electrochim. Acta*, **258**, 512–523 (2017).
11. 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).
12. 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).
13. S. Santiago-Malagón, D. Río-Colín, H. Azizkhani, M. Aller-Pellitero, G. Guirado, and F. J. D. Campo, A self-powered skin-patch electrochromic biosensor, *Biosens. Bioelectron.*, **175**, 112879 (2021).
14. X. Zhang, Y. Jing, Q. Zhai, Y. Yu, H. Xing, J. Li, and E. Wang, Point-of-care diagnoses: Flexible patterning technique for self-powered wearable sensors, *Anal. Chem.*, **90**(20), 11780–11784 (2018).
15. H. Liu and R. M. Crooks, Paper-based electrochemical sensing platform with integral battery and electrochromic read-out, *Anal. Chem.*, **84**(5), 2528–2532 (2012).
16. J. R. Platt, Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field, *J. Chem. Phys.*, **34**, 862–863 (1961).
17. R. J. Mortimer, Electrochromic materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 241–268 (2011).
18. V. Rai, R. S. Singh, D. J. Blackwood, and D. Zhili, A review on recent advances in electrochromic devices: A material approach, *Adv. Eng. Mater.*, **22**(8), 2000082 (2020).
19. 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 ( $\mu$ PADs) - A review, *Anal. Chim. Acta*, **970**, 1–22 (2017).
20. K. Yamada, H. Shibata, K. Suzuki, and D. Citterio, Toward practical application of paper-based microfluidics for medical diagnostics: state-of-the-art and challenges, *Lab. Chip*, **17**, 1206–1249 (2017).
21. W. J. Zhu, D. Q. Feng, M. Chen, Z. D. Chen, R. Zhu, H. L. Fang, and W. Wang, Bienzyme colorimetric detection of glucose with self-calibration based on tree-shaped paper strip, *Sens. Actuators B Chem.*, **190**, 414–418 (2014).
22. G. Cai, J. Wang, and P. S. Lee, Next-generation multifunctional electrochromic devices, *Acc. Chem. Res.*, **49**(8), 1469–1476 (2016).
23. C. G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, *Thin Solid Films*, **564**, 1–38 (2014).
24. P. Yang, P. Sun, and W. Mai, Electrochromic energy storage devices, *Mater. Today*, **19**(7), 394–402 (2016).
25. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: present and future, *Mater. Chem. Phys.*, **77**(1), 117–133 (2003).
26. M. A. F. Nejad, S. Ranjbar, C. Parolo, E. P. Nguyen, R. Álvarez-Diduk, M. R. Hormozi-Nezhad, and A. Merkoçi, Electrochromism: An emerging and promising approach in (bio)sensing technology, *Mater. Today*, **50**, 476–498 (2021).
27. R. Kumar, D. K. Pathak, and A. Chaudhary, Current status of some electrochromic materials and devices: A brief review, *J. Phys. Appl. Phys.*, **54**, 503002 (2021).
28. Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, An improved optical pH sensor based on polyaniline, *Sens. Actuators B Chem.*, **71**(1-2), 118–122 (2000).
29. Y. Lu, S. H. Lam, W. Lu, L. Shao, T. H. Chow, and J. Wang, All-state switching of the Mie resonance of conductive polyaniline nanospheres, *Nano Lett.*, **22**, 1406–1414 (2022).
30. M. A. Pellitero and F. J. del Campo, Electrochromic sensors: Innovative devices enabled by spectroelectrochemical methods, *Curr. Opin. Electrochem.*, **15**, 66–72 (2019).
31. S. Ranjbar, M. A. F. Nejad, C. Parolo, S. Shahrokhian, and A. Merkoçi, Smart chip for visual detection of bacteria using the electrochromic properties of polyaniline, *Anal. Chem.*, **91**(23), 14960–14966 (2019).
32. D. Capoferri, R. Álvarez-Diduk, M. Del Carlo, D. Compagnone, and A. Merkoçi, Electrochromic molecular imprinting sensor for visual and smartphone-based detections, *Anal. Chem.*, **90**(9), 5850–5856 (2018).
33. Z. Yu, G. Cai, X. Liu, and D. Tang, Pressure-based biosensor integrated with a flexible pressure sensor and



- an electrochromic device for visual detection, *Anal. Chem.*, **93**(5), 2916–2925 (2021).
34. S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, and R. M. Crooks, Bipolar electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**(40), 10438–10456 (2013).
  35. L. Bouffier, D. Manojlovic, A. Kuhn, and N. Sojic, Advances in bipolar electrochemiluminescence for the detection of biorelevant molecular targets, *Curr. Opin. Electrochem.*, **16**, 28–34 (2019).
  36. S. M. b. Fakhruddin, K. Ino, K. Y. Inoue, Y. Nashimoto, and H. Shiku, Bipolar electrode-based electrochromic devices for analytical applications – a review, *Electroanalysis*, **34**(2), 212–226 (2022).
  37. W. Xu, K. Fu, and P. W. Bohn, Electrochromic sensor for multiplex detection of metabolites enabled by closed bipolar electrode coupling, *ACS Sens.*, **2**(7), 1020–1026 (2017).
  38. Q. Zhai, X. Zhang, Y. Xia, J. Li, and E. Wang, Electrochromic sensing platform based on steric hindrance effects for CEA detection, *Analyst*, **141**, 3985–3988 (2016).
  39. X. Zhang, R. A. Lazenby, Y. Wu, and R. J. White, Electrochromic, closed-bipolar electrodes employing aptamer-based recognition for direct colorimetric sensing visualization, *Anal. Chem.*, **91**(17), 11467–11473 (2019).
  40. J. Rho, S. Y. Yeon, and T. D. Chung, Sensitivity-tunable and disposable ion-sensing platform based on reverse electrodialysis, *Anal. Chem.*, **92**(13), 8776–8783 (2020).
  41. A. Zloczewska, A. Celebanska, K. Szot, D. Tomaszewska, M. Opalio, and M. Jönsson-Niedziolka, Self-powered biosensor for ascorbic acid with a Prussian blue electrochromic display, *Biosens. Bioelectron.*, **54**, 455–461 (2014).
  42. X. Zhang, L. Zhang, Q. Zhai, W. Gu, J. Li, and E. Wang, Self-powered bipolar electrochromic electrode arrays for direct displaying applications, *Anal. Chem.*, **88**(5), 2543–2547 (2016).
  43. M. A. Pellitero, A. Guimerà, M. Kitsara, R. Villa, A. Rubio, B. Lakard, M. Doche, J. Hihn, and F. J. del Campo, Quantitative self-powered electrochromic biosensors, *Chem. Sci.*, **8**, 1995–2002 (2017).
  44. E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Azens, Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films, *Thin Solid Films*, **496**(1), 30–36 (2006).
  45. X. H. Xia, J. P. Tua, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, and H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**(6), 628–633 (2008).
  46. S. Bogati, R. Basnet, and A. Georg, Iridium oxide catalyst for hybrid electrochromic device based on tetramethylthiourea (TMTU) redox electrolyte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **189**, 206–213 (2019).
  47. I. Mjejri, A. Rougier, and M. Gaudon, Low-cost and facile synthesis of the vanadium oxides  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ , and  $V_2O_5$  and their magnetic, thermochromic and electrochromic properties, *Inorg. Chem.*, **56**(3), 1734–1741 (2017).
  48. L. M. N. Assis, R. Leones, J. Kanicki, A. Pawlicka, and M. M. Silva, Prussian blue for electrochromic devices, *J. Electroanal. Chem.*, **777**, 33–39 (2016).
  49. K. Madasamy, D. Velayutham, V. Suryanarayanan, M. Kathiresan, and K.-C. Ho, Viologen-based electrochromic materials and devices, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 4622–4637 (2019).
  50. M. K. Ram, E. Maccioni, and C. Nicolini, The electrochromic response of polyaniline and its copolymeric systems, *Thin Solid Films*, **303**(1-2), 27–33 (1997).
  51. P. Camurlu, Polypyrrole derivatives for electrochromic applications, *RSC Adv.*, **4**, 55832–55845 (2014).
  52. R. J. Mortimer, Electrochromic materials, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 147–156 (1997).