

# 스크린 프린팅 탄소 전극의 이리듐 산화물 표면 개질과 이의 임피던스 센서 응용

길민식 · 윤조희 · 장진우 · 최봉길<sup>†</sup>

강원대학교(삼척캠퍼스) 에너지화학공학과  
(2023년 5월 28일 접수, 2023년 7월 18일 수정, 2023년 7월 19일 채택)

## Surface Modification of a Screen-printed Carbon Electrode with Iridium Oxide and Its Application of an Impedance Sensor

Min Sik Kil, Jo Hee Yoon, Jinwu Jang and Bong Gill Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea  
(Received May 28, 2023; Revised June 18, 2023; Accepted July 19, 2023)

### 초 록

본 연구에서는 스크린 프린팅 공정을 통해 탄소 잉크 기반의 2상 전극을 제작하고, 전극 표면에 이리듐 산화물( $\text{IrO}_x$ )을 코팅함으로써 전극의 분극 현상을 제어할 수 있는 임피던스 센서를 개발하였다.  $\text{IrO}_x$ 는 순환 전압 전류법으로 탄소 전극의 표면 위에 순환 수(0~50 cycles)에 따라서 코팅되었다. 전자주사현미경을 이용하여 cycle 수가 증가할수록  $\text{IrO}_x$  입자의 크기와 수가 증가하는 경향성을 확인하였다. 전기화학 임피던스 분석을 이용하여 상기 제조된 센서들의 NaCl 농도에 따른 임피던스 변화 값을 조사하였다. 50 cycle에서 제조된 센서가 가장 우수한 결정계수와 재현성을 나타내었으며, 이는 분극 현상이 잘 제어되었기 때문이다. 실제 용액 샘플들을 이용한 삼투압 장비와 비교 측정 실험을 수행함으로써  $\text{IrO}_x$  기반 센서의 연구조건증 진단 센서로의 활용가치를 증명하였다.

### Abstract

In this study, we developed an impedance sensor capable of controlling electrode polarization by coating iridium oxide ( $\text{IrO}_x$ ) on the surface of the screen-printed carbon electrode.  $\text{IrO}_x$  was deposited on the surface of carbon electrodes according to the number of cycles (0~50 cycles) by cyclic voltammetry. Observation of scanning electron microscope images revealed that the size and number of  $\text{IrO}_x$  particles increased as the number of cycles increased. The changes in impedance responses as a function of the NaCl concentration of the as-obtained sensors were investigated using electrochemical impedance spectroscopy. The sensors manufactured in 50 cycles exhibited the best coefficient of determination and reproducibility, attributed to the well-controlled electrode polarization. We further demonstrated the usefulness of the  $\text{IrO}_x$ -based sensor as a diagnosis sensor for dry eye syndrome by comparing the results of the commercially available osmometer and our sensor using actual solution samples.

**Keywords:** Impedance, Iridium oxide, Screen printing, Osmotic pressure, Surface modification

## 1. 서 론

센서란 특정 정보를 측정하여 신호를 통해 이를 확인할 수 있는 것이며 측정하는 정보에 따라서 물리적 센서와 화학적 센서로 분류된다. 그중 전기화학 센서란 전기화학 반응 내 전자 이동 거동을 통해 특정 정보를 측정하고 이를 전기적 신호로 읽어내는 센서이다[1,2]. 화학물질 질을 대상으로 하며 이러한 화학물질들은 물리적인 정보를 대상으로 할 때보다 많은 정보를 가지고 있으므로 사람의 건강상태를 보다 폭넓은 방법으로 확인할 수 있다[3,4]. 또한 높은 감도, 선택성, 광범위한

영역 등의 장점들이 존재하며, 이로 인해 최근 전기화학원리를 이용하여 건강상태를 확인하는 센서에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 [5-7].

전기화학 센서는 전류법(Amperometric), 전위차법(Potentiometric), 전도도법(Conductometric), 임피던스법(Impedimetric) 방식을 이용한 센서들로 구분할 수 있다. 전류법 센서의 경우 주로 3전극 시스템을 사용하며 전위차법 센서, 전도도법 센서, 임피던스법 센서는 주로 2전극 시스템을 사용한다[8-10]. 3전극 시스템은 기준 전극, 작업 전극 그리고 상대 전극으로 구성되며, 2전극 시스템은 기준 전극과 작업 전극 두 가지 전극으로 구성된다[11]. 그중 전기전도도법 센서와 임피던스법 센서는 2전극 시스템을 사용하지만 기준 전극과 작업 전극으로 구성하는 전위차법 센서와 다르게 2개의 전극이 따로 구분되지 않고 서로 같은 전극으로 구성된다. 전도도법 센서와 임피던스법 센서는 각각 전도도와 임피던스를 측정하여 확인하는 센서이지만 아래 식(1)을

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kangwon National University  
Department of Chemical Engineering, Samcheok 25913, Republic of Korea  
Tel: +82-33-570-6545 e-mail: bgchoi@kangwon.ac.kr

통해 상호간 변환 계산이 가능하다[12].

$$Z = \sigma^{-1} \cdot l/A \quad (1)$$

$Z$ 는 임피던스,  $\sigma$ 는 전도도,  $l$ 은 전극 간 거리,  $A$ 는 전극 단면적이다. 위 식처럼 임피던스와 전도도는 서로 역수 관계로 표현이 가능하며 이에 따라 전도도법 센서와 임피던스법 센서는 식(1)을 통해서 상호적으로 사용이 가능하다. 이러한 두 센서는 서로 같은 두 전극을 사용하기 때문에 앞서 언급한 전류법 센서나 전위차법 센서보다 제작 공정이 간단하다. 또한 제작이 쉽고 간단하며 공정 단가가 저렴하다는 장점으로 건강상태 확인 및 모니터링, 가스 검출, 이온농도 측정, 습도 센서 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다[13-15]. 그중 안구건조증의 정도를 확인하기 위한 눈의 삼투압 측정 연구는 주로 임피던스 측정을 통해 진행되었다[16].

안구건조증이란 눈물 분비 혹은 눈물층을 구성하는 마이봄샘 분비 장애로 인해 눈물막에 장애가 생기고, 이로 인해 안구 표면에 손상이 생겨 이질감, 가려움, 눈부심, 불편함 등의 증상이 생기는 질병을 말한다[17,18]. 안구건조증은 과거 쉬르며 테스트이나 눈물막 파괴 시간 검사를 진행함으로써 진단하였지만 이 두 방법은 신뢰도가 낮다는 단점이 있다[19]. 따라서 최근 각막 지형도 검사, 마이봄샘 형태 검사, 눈물막 안정성 평가 등 다양한 진단 방법들이 나오게 되었다[20]. 그 중에서도 좀 더 정확하고 간단한 방법으로 눈물의 삼투압이나 matrix-metalloproteinase-9 측정을 통해 안구건조증을 진단한다[21,22]. 특히 눈물의 삼투압은 안구건조증과 밀접한 관련이 있다. 안구건조증은 눈물의 생성이 저하되거나 눈물이 과도하게 증발되면서 이로 인해 눈물의 수성층을 감소시킨다. 눈물의 수성층이 감소한다는 것은 눈물의 삼투압이 높아진다고 볼 수 있다[17]. 2017년에 안구건조증에 관련된 국제 연구 모임인 DEWS II (Dry Eye Workshop II)에서는 안구건조증의 특징으로 고삼투압을 언급하였다[23]. 눈물의 삼투압은 일반적으로 300 mOsm/L 이하일 경우 정상을 판단하며 그 이상일 경우 단계별로 안구건조증의 척도를 표현한다. 300~320 mOsm/L는 Mild, 320~340 mOsm/L는 Moderate, 340 mOsm/L 이상은 Severe로 구분한다[24,25]. 따라서 눈물의 임피던스 측정을 통해 삼투압을 알 수 있다면 이는 안구건조증의 척도를 판단할 수 있다.

본 논문에서는 먼저 스크린 프린팅 공정을 통해 전극을 제작하였다. 상용 carbon paste를 사용하였으며 기판으로는 유연한 polyethylene terephthalate (PET) 기판을 이용하였다. 이후 측정 시 분극 현상으로 인해 야기되는 임피던스 값의 변화 문제를 해결하고자 전극 측정부에 전기화학적 증착 방식을 통해 iridium oxide ( $\text{IrO}_x$ )를 코팅하였다. 전극 측정부에  $\text{IrO}_x$  코팅을 진행하게 되면 표면이 균일하게 거칠어지며 이를 통해 분극 현상을 제어할 수 있었다.  $\text{IrO}_x$ 는 순환 전류 전압법을 이용하여 cycle 수를 증가하면서 전극 표면의 코팅 두께를 조절하였다.  $\text{IrO}_x$  코팅 전극은 기존 탄소 전극에 비해서 임피던스 신호와 노이즈가 안정적으로 검출되면서 분극 현상이 제어되었음을 확인하였다. 이를 바탕으로 표준 염화나트륨 용액(100~200 mM) 하에서 검정곡선을 측정하였으며 기존 전극에 비해 우수한 검정곡선( $R^2 = 0.995$ ) 및 재현성을 확인하였다. 용액의 삼투압 농도 측정 활용을 위하여 다양한 실제 샘플을 이용한 삼투압 장치와의 비교 실험을 진행하였으며, 삼투압 측정 장비와 제작한  $\text{IrO}_x$  코팅 센서와의 비슷한 경향성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

전극 제작을 위해 Asahi Chemical사의 상용 carbon paste (FTU-16)를 사용 하였다. 전도도 센서 제작 시,  $\text{IrO}_x$  코팅 용액 제조를 위해 Iridium (IV) chloride hydrate (Sigma-Aldrich, 미국), Oxalic acid (Sigma-Aldrich, 미국), Potassium carbonate (Sigma-Aldrich, 미국), 그리고 Hydrogen peroxide 30 wt% (Junsei, 일본)를 구매하였다. 센서 성능 평가를 위해 Sodium chloride는 Sigma-Aldrich (미국)사의 제품을 구매하였다. 증류수(18.2 M $\Omega$  cm)는 Barnstead International (미국)사의 Milli-Q 제품을 통해 3차 증류하여 사용하였다.

### 2.2. 스크린 프린팅 전극 제작

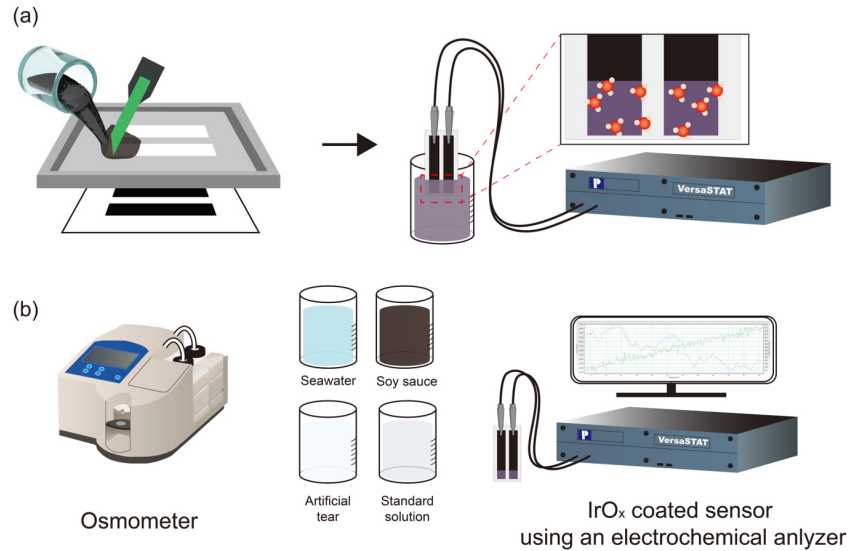
전도도 센서 제작을 위한 전극은 스크린 프린팅 장비(SJ-7450S, 성진테크놀로지)를 통해 2전극 형태로 프린팅 되었다. 길이 12 mm, 너비 2 mm, 전극 간 거리 2 mm로 디자인되었으며 유연한 PET 기판 위에 carbon paste를 도포하여 제작하였다. 스크린 프린팅 후 센서 측정 부위를 일정하게 하기 위해 이미드 테이프를 전극 중간 부분을 taping하였다. 측정 부위의 면적은 정사각형 형태의 2 × 2 mm<sup>2</sup>이 사용되었다.

### 2.3. $\text{IrO}_x$ 전극 표면 개질

스크린 프린팅 전극의 표면 개질을 위해  $\text{IrO}_x$  코팅 용액을 제조하였다. 코팅 용액은 Iridium chloride 75 mg, Hydrogen peroxide 0.5 ml, Oxalic acid 250 mg를 증류수 50 mL가 들어있는 비커에 넣고 2시간 동안 교반하였다. 여기에 추가로  $\text{IrO}_x$  코팅 용액의 pH가 10.5가 되도록 Carbonate powder를 넣고 적정한 후, 2일 동안 교반을 통해 용액 안정화 작업을 진행하였다. 이후 제작된  $\text{IrO}_x$  코팅 용액에 스크린 프린팅 전극의 측정 부위를 담지 한 후 전기화학장비 VersaStat4 (Ametek Scientific Instruments, 미국)를 사용하여 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 통해 코팅하였다. 0~0.7 V의 potential 범위에서 scan rate 100 mV/s의 속도로 0~50 cycle 동안 전기화학적 증착 방식으로 전극 표면에  $\text{IrO}_x$ 를 코팅하였다. 센서는 코팅 cycle 별로 0, 5, 25, 50 cycle을 진행하여 이리듐 옥사이드 코팅 센서( $\text{IrO}_x$  coating sensor, ICS)를 제작하였다. 코팅 cycle에 따라서 ICS-0, ICS-5, ICS-25, ICS-50으로 명명하였다.

### 2.4. 센서 성능 평가

$\text{IrO}_x$  코팅 표면 이미지는 Hitachi사의 S-800 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 얻었다. 센서의 성능 평가 실험은 전기화학장비인 VersaStat4를 사용하여 진행되었으며 해당 장비의 potentiostatic EIS 모드로 상온, 100 Hz, 50 Amp 조건 하에서 진행되었다. 표준 염화나트륨 용액 100~200 mM하에서 실험 진행하였으며 해당 용액은 농도 200 mM 용액 제작 후 증류수를 통해 100, 125, 150, 175 mM 농도로 희석하여 사용하였다. 제작한  $\text{IrO}_x$  코팅 센서의 삼투압 수치는 반트호프 법칙(Van't Hoff law)을 통해 삼투압으로 변환하여 계산하였다. 삼투압 장비와 비교를 하기 위해 Elitech Group사의 Vapro 5600모형을 사용하였다. 측정 샘플은 생포식품(한국)사의 간장(진간장), 바닷물(삼척해변), JW Pharmaceutical(한국)사의 인공눈물(프렌즈® 아이드롭 점안액), ElitechGroup (미국)사의 Standard solution을 구매하여 사용하였다.

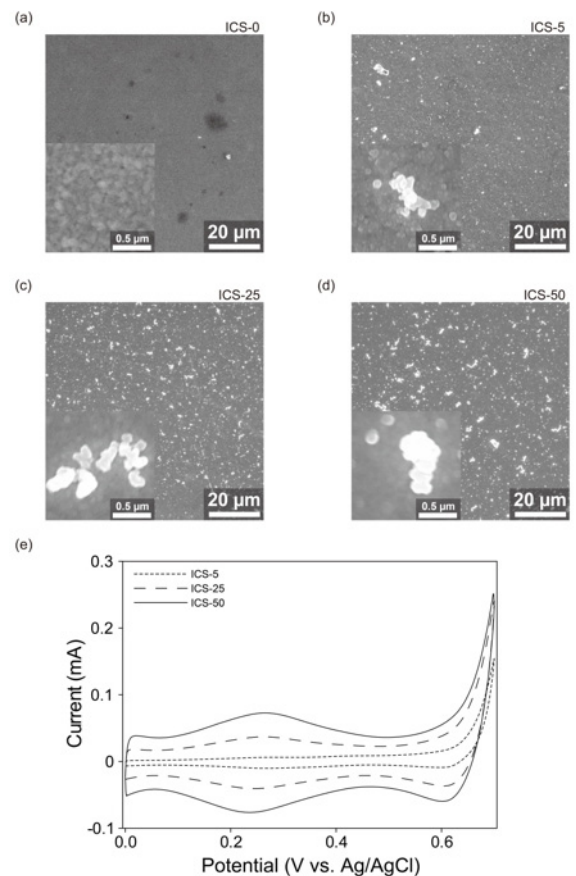


**Figure 1.** Schematic illustrations of (a) preparation of IrO<sub>x</sub>-coated sensors based on screen printing and electrochemical deposition methods and (b) comparison experiments of real samples using commercially available osmometer and IrO<sub>x</sub>-coated sensor.

### 3. 결과 및 토의

본 실험의 전반적인 구성은 Figure 1에서 확인할 수 있다. 전극은 유연한 PET 기판 위에 carbon paste를 사용하고 스크린 프린팅 장비를 통해 제작하였다. 스크린 프린팅 공정은 높은 대량생산이 가능하며 간단하고 경제적이기 때문에 동일한 2전극을 제작하는 데 높은 활용도를 보인다[26,27]. 따라서 본 임피던스 센서 제작에 효과적인 공정이다. 스크린 프린팅 된 전극 위에 이미드 테이프(Imide tape)를 사용하여 전극 측정부를  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 로 제한하였으며, 전극의 측정부에 IrO<sub>x</sub> 코팅을 통해 표면 개질을 진행하였다. IrO<sub>x</sub> 코팅 시에는 비커에 제작한 IrO<sub>x</sub> 코팅 용액 15 mL를 넣고 전극의 측정부를 담지하여 전기화학장비 VersaStat4를 통해 전기화학적 증착 방식으로 진행되었다. 측정부에 IrO<sub>x</sub> 코팅을 완료한 후에는 전기화학장비를 이용하여 표준 염화나트륨 용액 100~200 mM하에서 센서 성능 평가를 진행하였다. 성능 평가 후에는 센서로써 실제 적용이 가능한지 여부를 판단하기 위해 삼투압 장비와의 삼투압 수치 비교를 진행하여 이를 증명하였다.

전자주사현미경을 사용하여 IrO<sub>x</sub> 코팅에 따른 스크린 프린팅 전극 표면 변화를 관찰하였다. Figure 2는 순환 전압 전류법의 cycle 수 차이에 따른 ICS 표면의 전자주사현미경 형상 이미지이다. Figure 2a는 IrO<sub>x</sub> 코팅을 하지 않은 ICS-0의 SEM 이미지이며 표면이 거칠지 않음을 확인할 수 있다. 다만 표면에 작용기가 다량 존재하여 액상에서 임피던스 측정 시 작용기 사이에 이온이 삽입되면서 분극 현상이 유도되고, 이로 인해 시간에 따라 임피던스 값의 차이가 발생 된다. 분극 현상 제어, 즉 임피던스 측정 값의 신뢰성을 높이기 위해 전극 표면에 IrO<sub>x</sub> 코팅을 진행하여 전극 표면에 거칠기를 주었다. Figure 2b는 ICS-5의 SEM 이미지이며 ICS-0에 비해 IrO<sub>x</sub> 코팅이 진행되어 표면이 거칠어졌으나, IrO<sub>x</sub> 입자가 작으며 전극 표면에 전체적으로 코팅되지 않았음을 확인할 수 있다. 반면에 IrO<sub>x</sub> 코팅 cycle이 증가한 ICS-25와 ICS-50의 SEM 이미지인 Figure 2c와 d를 통해 코팅 cycle이 증가할수록 IrO<sub>x</sub> 입자 수가 크며 전극 표면에 전체적으로 거칠게 코팅되었음을 확인하였다. 전극 표면의 거칠기를 증가시키면 분극 현상을 더 낮은 주파수에서 시작하게 함으로써 제어된다는 사실이 이미 증명된 바



**Figure 2.** SEM surface images of (a) ICS-0, (b) ICS-5, (c) ICS-25, and (d) ICS-50. (e) Cyclic voltammetry curve of for the ICS-5, ICS-25, and ICS-50.

있다[28]. Figure 2e는 IrO<sub>x</sub> 코팅을 위한 cyclic voltammetry (CV) curve이다. 코팅 cycle이 증가함에 따라 IrO<sub>x</sub> 산화 peak 및 이에 따른

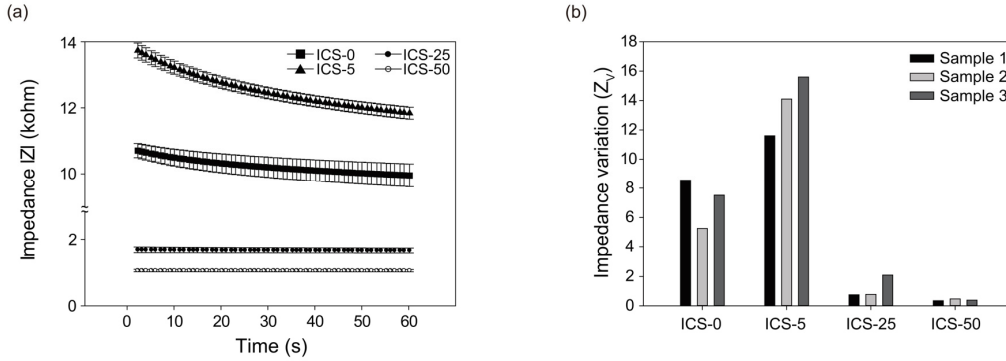


Figure 3. (a) Impedance responses of ICS-0 (square), ICS-5 (triangle), ICS-25 (black circle), ICS-50 (white circle) measured at 100 Hz in 150 mM NaCl. (b) Impedance variations ( $Z_V$ ).

부산물 peak 점점 증가하는 것을 통해  $IrO_x$  코팅이 잘 되었음을 확인할 수 있다. 또한 CV curve를 통해 코팅 cycle 별로 정량적인 분석이 가능하다. CV curve 면적은  $IrO_x$ 의 코팅 면적이며 각각의 CV curve 면적은 ICS-5에 비해 ICS-25가 3.72배, ICS-50이 6.6배 증가하였다. 코팅 density는 코팅 전·후 무게를 측정하여 얻어내었다. ICS-5는 0.25 mg/cm, ICS-25는 2.25 mg/cm, ICS-50은 5.5 mg/cm의 코팅 density를 보였다. 이를 통해  $IrO_x$  코팅 면적 및 density는 코팅 cycle에 비례적으로 증가함을 알 수 있으며,  $IrO_x$  코팅 cycle 증가를 통해  $IrO_x$  코팅이 더 많이 되었다고 볼 수 있다.

$IrO_x$  코팅의 전기화학적 성능 효과를 확인하기 위해 전기화학 임피던스 측정을 통해 확인하였다. 임피던스 측정으로 얻어진 임피던스 값은 실수부(real)와 허수부(imaginary)로 구성되며 아래 식(2)를 통해 실수부(resistance)와 허수부(inductive and capacitive reactance)의 벡터의 합으로 계산된다[10].

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \tag{2}$$

$|Z|$ 는 임피던스,  $R$ 은 저항,  $X_L$ 은 유도 리액턴스(inductive reactance),  $X_C$ 는 용량성 리액턴스(capacitive reactance)이다. Figure 3a는 cycle 별 시간에 따른 임피던스 값의 변화를 보여주는 데이터이다. 염화나트륨 150 mM에서 실험을 진행하였으며 각각 ICS-0, ICS-5, ICS-25, ICS-50의 샘플 3개씩 측정을 진행하였다. 3개의 샘플의 표준편차를 error bar를 통해 표현하였으며 1초당 1포인트씩 표시하였다. 각 센서별 오차의 경우 ICS-0는  $\pm 349 \Omega$ , ICS-5는  $\pm 185 \Omega$ , ICS-25는  $\pm 85 \Omega$ , ICS-50은  $\pm 38 \Omega$ 이었다. 이를 통해 시간에 따라 임피던스 값이 변화됨을 확인할 수 있으며, ICS-5가 제일 변화가 크고 ICS-25와 ICS-50이 변화가 작은 것을 확인할 수 있다. Figure 3b는 Figure 3a의 값의 임피던스 값을 통해 각각의 ICS 임피던스 변화량( $Z_{Variation}$ )을 정량적으로 나타낸 그래프이다.  $Z_{Variation}$ 은 아래의 식(3)과 같이 임피던스 초기 값( $Z_{Initial}$ )과 최종 값( $Z_{Final}$ )을 통해 얻어진다.

$$Z_V = \frac{Z_I - Z_F}{Z_I} \times 100\% \tag{3}$$

코팅을 하지 않은 ICS-0의 경우 8.56, 5.24, 7.51%의  $Z_V$ 값을 보인다. ICS-5의 경우 11.6, 14.1, 15.6%의  $Z_V$ 값을 보이며  $IrO_x$  코팅을 진행하였음에도  $Z_V$ 값이 증가한 것을 확인할 수 있는데 이는 Figure 2에서도

확인할 수 있듯이  $IrO_x$  코팅이 전체적으로 되지 않았기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 유추된다. 반면에 ICS-25의 경우  $Z_V$ 값이 각각 0.75, 0.78, 2.09%로 크게 줄어들었으며, ICS-50은  $Z_V$ 값이 0.35, 0.47, 0.39%로 제일 작은  $Z_V$ 값을 나타내었다. 표준 편차(Standard Deviation, STD)는 ICS-0의 경우 1.39이였으며, ICS-5의 STD는 1.65로 상승하며 재현성 역시 떨어졌다. 반면에, ICS-25는 0.62 STD, ICS-50은 0.05 STD를 보이며 코팅 cycle이 증가함에 따라  $Z_V$ 값이 줄어들고 재현성은 상승한 것을 확인할 수 있었다. 이는  $IrO_x$  코팅을 통해 해당 센서의 분극 현상을 제어한 것으로 볼 수 있다. 또한  $Z_V$ 값과 STD값이 줄어들었다는 사실은 측정을 통해 얻어낸 임피던스 값의 신뢰성을 증명하며, 코팅된  $IrO_x$ 의 안정성이 우수하다고 할 수 있다. 코팅을 하지 않은 ICS-0과  $IrO_x$  코팅이 제대로 되지 않은 ICS-5의 경우 캐패시턴스의 영향이 큰 100 Hz의 낮은 주파수 영역의 영향으로 인해 분극 현상이 유도됨에 따라 임피던스 값이 시간에 따라 급격히 떨어졌지만, ICS-25와 ICS-50의 경우 이러한 분극 현상을 제어하여 임피던스 값이 안정적으로 측정됨을 확인하였다.  $IrO_x$  코팅의 효과는 분극 현상 제어뿐만 아니라 해당 센서의 임피던스 감소 효과 또한 확인할 수 있다. Figure 3a를 보면  $IrO_x$  코팅 cycle 수가 증가함에 따라 임피던스 값이 낮아짐을 확인할 수 있는데, 이는 carbon paste 전극 표면에 이리듐 산화물 코팅을 함으로써 분극 현상 제어를 통해 용량성 리액턴스 값이 줄어들었기 때문이다.

제작된 스크린팅 전극 기반의  $IrO_x$  코팅 센서는 염화나트륨 용액의 농도 변화에 따른 임피던스 측정을 통해 전도도 및 삼투압 확인이 가능하다. 전도도의 경우 식(1)을 통해서 임피던스의 역수로 확인이 가능하며, 삼투압의 경우 표준 염화나트륨 용액 하에서 얻어낸 검정곡선을 기반으로 반트호프 법칙(Van't Hoff law)을 이용하면 확인이 가능하다[29]. Figure 4는  $IrO_x$  코팅 센서의 cycle 별 검정곡선이며 염화나트륨 용액 100-200 mM하에서 진행되었다. 100, 125, 150, 175, 200 mM의 염화나트륨 용액에서 임피던스 측정을 진행하고, 이를 바탕으로 검정곡선을 얻어냈다. Table 1은 각각의 ICS의 민감도, 결정계수( $R^2$ ), 민감도 및 결정계수( $R^2$ )의 평균값을 나타냈다. Figure 4a와 b는 각각 ICS-0과 ICS-5의 검정곡선이며, 센서 별 재현성이나 민감도 및 결정계수( $R^2$ )가 현저히 떨어지는 경향을 보인다. ICS-0의 민감도 및 결정 계수 평균은  $-18.4 \pm 4.322 \Omega \text{ mM}^{-1}$ 과  $R^2 = 0.928 \pm 0.071$ 이며, ICS-5의 민감도 및 결정계수 평균은  $12.2 \pm 13.031 \Omega \text{ mM}^{-1}$ 과  $R^2 = 0.237 \pm 0.151$ 이다. ICS-5의 경우 코팅 cycle이 증가하였지만 앞서 언급한 것과 같이 ICS-5는 코팅이 전극 표면에 고르게 증착되지 않아 민감도 및 결정계수의 재현성이 떨어졌다. 반면 코팅 cycle이 증가한

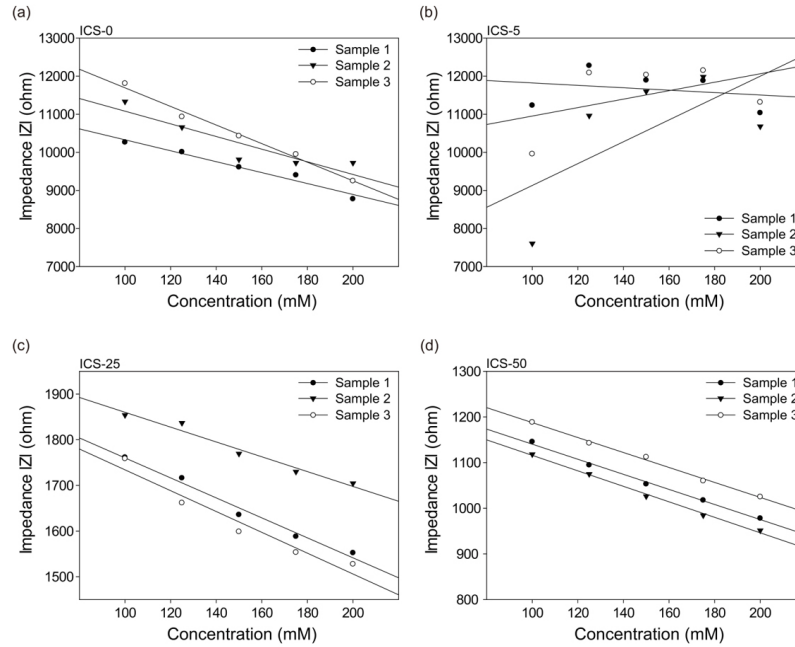


Figure 4. (a) Calibration curves for ICS-0, (b) ICS-5, (c) ICS-25, and (d) ICS-50.

Table 1. Sensitivity, Average Sensitivity,  $R^2$ , and Average  $R^2$  of ICS

Sensor	Sample number	Sensitivity ( $\Omega \text{ mM}^{-1}$ )	Average sensitivity	$R^2$	Average $R^2$
ICS-0	1	- 14.3	- 18.4 $\pm$ 4.322	0.968	0.928 $\pm$ 0.071
	2	- 24.4		0.988	
	3	- 16.6		0.828	
ICS-5	1	- 3.16	12.2 $\pm$ 13.031	0.059	0.237 $\pm$ 0.151
	2	11.1		0.223	
	3	28.7		0.429	
ICS-25	1	- 2.19	- 2.03 $\pm$ 0.292	0.983	0.966 $\pm$ 0.015
	2	- 2.28		0.946	
	3	- 1.62		0.968	
ICS-50	1	- 1.65	- 1.65 $\pm$ 0.016	0.995	0.995 $\pm$ 0.0005
	2	- 1.63		0.995	
	3	- 1.67		0.996	

ICS-25와 ICS-50의 경우 점점 재현성이 우수해지며 민감도 및 결정계수가 매우 향상된 결과를 확인하였다. Figure 4c와 d는 각각 ICS-25와 ICS-50의 검정곡선 그래프이며, ICS-0과 ICS-5의 검정곡선에 비해 재현성이 우수하게 나타난다. ICS-25의 민감도 및 결정계수의 평균은  $- 2.03 \pm 0.292 \Omega \text{ mM}^{-1}$ 과  $R^2 = 0.966 \pm 0.015$ 이며 ICS-50의 민감도 및 결정계수의 평균은  $- 1.65 \pm 0.016 \Omega \text{ mM}^{-1}$ 과  $R^2 = 0.995 \pm 0.0005$ 를 보이며 높은 재현성을 보여준다. 코팅을 하지않은 ICS-0과 코팅이 제대로 진행되지 않은 ICS-5의 검정곡선은 민감도 및 결정계수가 일정하지 않으며 코팅 cycle이 더 많은 ICS-25와 ICS-50의 검정곡선은 민감도 및 결정계수가 높은 재현성을 보인다는 사실을 확인하였다. 이를 통해  $\text{IrO}_x$  코팅 cycle이 증가할수록 전도도 센서로서의 데이터 (재현성, 민감도, 결정계수)가 우수해진다는 것을 확인하였으며 결과적으로 50 cycle의 코팅을 진행한 ICS-50이 제일 우수한 전기화학적

결과를 보여주었다.

임피던스분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 Bode plot과 Nyquist plot을 도시화 하고  $\text{IrO}_x$  센서의 전극 계면 간의 전기화학 반응을 분석하였다. 염화나트륨 150 mM에서 1 Hz-100 kHz의 측정범위로 ICS-0과 ICS-50을 각각 측정하였다. Figure 5a는  $\text{IrO}_x$  코팅 전·후를 비교하는 Bode plot이며 ICS-0의 임피던스 값이 1-1000 Hz 범위에서는 ICS-50보다 임피던스 값이 크다는 것을 확인할 수 있으며  $\text{IrO}_x$  코팅으로 인해 센서의 임피던스 값이 낮아짐을 확인하였다. Phase of  $|Z|$ 의 경우 데이터를 reverse하여 표현하였으며  $\text{IrO}_x$  코팅을 통해 확연히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 ICS-0의 경우 용량성 리액턴스의 영향이 지배적이었던 반면, ICS-50은 코팅으로 인해 용량성 리액턴스의 영향이 약해졌다. 탄소 전극은 표면에서 전기이중층이 쉽게 형성되어 임피던스 측정 시 분극 현상이 자주 발

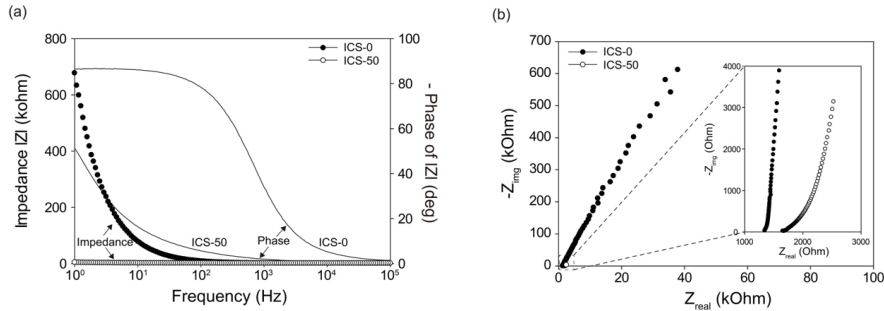


Figure 5. (a) Bode and (b) Nyquist plots for ICS-0 (black circle) and ICS-50 (white circle).

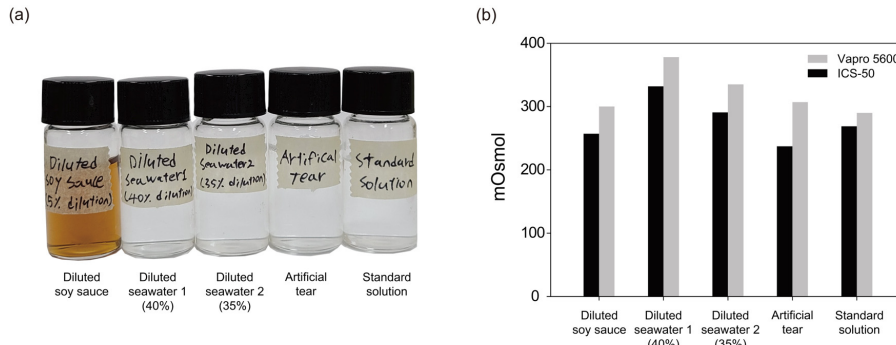


Figure 6. (a) Photograph images of soy sauce, seawater, artificial tear, and NaCl-standard solution samples. (b) Osmotic pressure of various samples using Vapro 5600 (gray) and ICS-50 sensor (black).

생한다. 전극 표면에  $\text{IrO}_x$  코팅을 하여 임피던스 값의 감소 효과를 보였으며, 커패시턴스의 영향이 거의 없는 것을 통해 분극 현상이 제어되었다고 볼 수 있다. Figure 3에서도 확인할 수 있듯이 ICS-50의 데이터가 변화가 제일 적었으며 안정적인 모습을 보였다. ICS-0도 높은 주파수 영역에서는 degree 값이 감소하여 용량성 리액턴스의 영향이 약해졌음을 확인할 수 있지만, 높은 주파수의 사용은 임피던스 센서의 민감도를 떨어뜨리게 된다. Nyquist plot은 Bode plot과 동일하게 염화나트륨 150 mM에서 1 Hz-100 kHz의 측정범위에서 얻었다. ICS-0과 ICS-50를 각각 측정된 데이터인 Figure 5b에서  $\text{IrO}_x$  코팅을 통해 임피던스 값의 감소 효과를 확인할 수 있다. 다만 Figure 5b의 확대된 그래프를 보면  $\text{IrO}_x$  코팅을 통해 실수부에 해당하는 임피던스는 조금 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 이리듐 금속이 아닌 이리듐 산화물이 코팅되었기 때문으로 보인다. 하지만 허수부의 저항 부분이 감소한 것에 비해 실수부의 증가는 매우 미미하므로 전체적으로 임피던스 값은 감소하였다고 볼 수 있다.

$\text{IrO}_x$  코팅 센서가 실제로 연구진중증 판단에 적용될 수 있을지 증명하기 위해 삼투압 장비와의 비교실험을 진행하였으며, 제일 우수했던 ICS-50을 최종적으로 선정하였다. Figure 6a는 비교 실험에 사용된 샘플들이며, 주변에서 쉽게 접할 수 있는 용액들로 선정하였다. 간장 희석액(5%), 바닷물 희석액(40%와 35%), 인공눈물, Standard solution으로 총 5가지를 선정하였다. 삼투압 장비로는 Vapro 5600 모델을 사용하였고 ICS 측정을 통한 삼투압 수치는 반트호프 법칙(Van't Hoff law)과 용액의 총괄성을 이용해 염화나트륨 용액에서 측정된 검정곡선을 삼투압 농도로 변환하여 사용하였다[29]. ICS-50은 우수한 재현성으로 인해 민감도 및 결정계수의 차이가 거의 없기 때문에 one-point-calibration을 진행하였다. 100 mM의 염화나트륨 용액에서 측정 후, 이전에 얻어낸 값의 평균인 기울기(-1.65  $\Omega \text{ mM}^{-1}$ )와 결정

계수( $R^2 = 0.995$ )를 적용하여 검정곡선을 얻어내었다. 이후 샘플의 임피던스를 측정하고 삼투압 검정곡선에 적용하여 각 샘플의 삼투압을 얻어내었다. Figure 6b는 ICS-50으로 샘플 측정 후, 삼투압 검정곡선을 통해 얻어낸 삼투압과 삼투압 장비를 통해 측정된 삼투압을 비교한 그래프이다. 삼투압 장비의 단위는 mmol/kg이지만 총괄성을 고려한 값이므로 mOsm/kg로 볼 수 있으며[30], 검정곡선을 통해 얻어낸 삼투압은 mOsm/L로 몰랄농도(molality, m)와 몰농도(molarity, M)의 차이가 있다. 하지만 이는 용질의 양이 삼투압 농도에 영향을 미치지 않을 정도로 미미하기 때문에 둘을 같다고 보았다[31]. 삼투압 측정 장비와 ICS로 측정된 삼투압을 비교했을 때, Diluted soy sauce는 43 mOsmol, Diluted seawater 1은 46 mOsmol, Diluted seawater 2는 44 mOsmol, Artificial tear은 69 mOsmol, Standard solution은 21 mOsmol의 차이를 보였다. 각각의 삼투압 차이는 매우 컸지만 전반적으로 같은 경향성을 보였다. 삼투압 측정 장비는 3개의 지점으로 보정을 한 후, 이슬점 방식을 통해 정량적으로 농도를 측정하는 장비이다. 이에 반해 제작한 ICS-50은 정량적인 분석이 어려우며 염화나트륨 용액을 통해 검정곡선을 얻어내고 보정 지점을 1개만 선정하였기 때문에 염화나트륨 이외의 다른 이온 및 물질들이 존재하는 샘플들에서는 이러한 차이를 보인 것으로 예상된다. 하지만 경향성은 비슷하게 보였으므로, 추후 이러한 차이에 대한 보정을 진행한다면 최종적으로 눈물이나 다른 실제 샘플의 삼투압을 측정할 때보다 정확한 측정값을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 스크린 프린팅 된 탄소 전극의 표면을 전기화학 증착을 이용하여  $\text{IrO}_x$ 로 표면을 개질하고, 이에 대한 임피던스 센서 성

능 평가를 연구하였다.  $\text{IrO}_x$  표면 개질을 통해 탄소 전극의 분극 현상을 제어함으로써 기존 임피던스 값의 변화량인  $Z_V$ 를 최대 8.21% 감소 시킴으로써 안정적이고 신뢰할 수 있는 임피던스 값을 얻어내었다. 이를 기반으로 전기화학 테스트를 진행하였으며 우수한 민감도( $-1.65 \pm 0.016 \Omega \text{ mM}^{-1}$ ), 결정계수( $R^2 = 0.995 \pm 0.0005$ ), 재현성을 가지는 ICS-50을 선정하였다. 상기 제작된  $\text{IrO}_x$  코팅 센서는  $\text{IrO}_x$  코팅을 통해 분극 현상 제어, 재현성 증가, 전도성 증가, 센서 성능 증가의 효과를 얻어냈으며 전기화학실험을 통해 이를 증명하였다. 안구건조증과 밀접한 관련이 있는 눈물의 삼투압측정에 적용하기 위해 실제 샘플을 선정하여 삼투압 장비와 비교하였다. 비교 결과값에 대한 차이는 크게 낮지만, 전반적인 재현성이 유사하게 나타났다. 이는 제작된  $\text{IrO}_x$  코팅 센서가 정량분석이 어려운 이유가 제일 컸으며, 이러한 삼투압 측정값 보정에 대한 추가 연구를 진행하여 이를 보완한다면, 본  $\text{IrO}_x$  코팅 센서는 임피던스 센서 연구 분야뿐만 아니라 더 나아가 우리의 최종 목표인 눈물의 삼투압 측정을 통해 안구건조증 판단까지 가능할 것이다.

## 결론

이 성과는 2020년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (NRF-2021R1A2C10099268)

## References

1. E. Bakker and M. Telting-Diaz, Electrochemical sensors, *Anal. Chem.*, **74**, 2781-2800 (2002).
2. B. J. Privett, J. H. Shin, and M. H. Schoenfish, Electrochemical sensors, *Anal. Chem.*, **82**, 4723-4741 (2010).
3. H. J. Park, J. Jeong, S. G. Son, S. J. Kim, M. Lee, H. J. Kim, J. Jeong, S. Y. Hwang, J. Park, Y. Eom, and B. G. Choi, Fluid-dynamics-processed highly stretchable, conductive, and printable graphene inks for real-time monitoring sweat during stretching exercise, *Adv. Funct. Materials*, **31**, 2011059-2011170 (2021).
4. J. H. Yoon, S. Kim, H. J. Park, Y. K. Kim, D. X. Oh, H. Cho, K. G. Lee, S. Y. Hwang, J. Park, and B. G. Choi, Highly self-healable and flexible cable-type pH sensors for real-time monitoring of human fluids, *Biosens. Bioelectron.*, **150**, 111946-111952 (2020).
5. M. S. Kil, S. J. Kim, H. J. Park, J. H. Yoon, J. Jeong, and B. G. Choi, Highly stretchable sensor based on fluid dynamics-assisted graphene inks for real-time monitoring of sweat, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 48072-48080 (2022).
6. S. J. Kim, M. S. Kil, H. J. Park, J. H. Yoon, J. Kim, N. H. Bae, K. G. Lee, and B. G. Choi, Highly stretchable and conductive carbon thread incorporated into elastic rubber for wearable real-time monitoring of sweat during stretching exercise, *Adv. Mater. Technol.*, **8**, 2201042-2201050 (2023).
7. S. G. Son, H. J. Park, S. Kim, S. J. Kim, M. S. Kil, J. Jeong, Y. Lee, Y. Eom, S. Y. Hwang, J. Park, and B. G. Choi, Ultra-fast self-healable stretchable bio-based elastomer/graphene ink using fluid dynamics process for printed wearable sweat-monitoring sensor, *Chem. Eng. J.*, **424**, 140443-140452 (2023).
8. R. Shiwaku, H. Matsui, K. Nagamine, M. Uematsu, T. Mano, Y. Maruyama, A. Nomura, K. Tsuchiya, K. Hayasaka, Y. Takeda, T. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito, A printed organic circuit system

- for wearable amperometric electrochemical sensors, *Sci. Rep.*, **8**, 6368-6375 (2018).
9. H. J. Park, J. H. Yoon, K. G. Lee, and B. G. Choi, Potentiometric performance of flexible pH sensor based on polyaniline nanofiber arrays, *Nano Conver.*, **6**, 1-7 (2019).
10. M. S. Kil, H. J. Park, J. H. Yoon, J. Jang, K. G. Lee, and B. G. Choi, Stretchable graphene conductor based on fluid dynamics and its application to flexible conductometric sensor, *Carbon Lett.*, **32**, 1791-1798 (2022).
11. M. Pohanka and P. Skládal, Electrochemical biosensors—principles and applications, *J. Appl. Biomed.*, **6**, 57-64 (2008).
12. H. Ma, Y. Su, and A. Nathan, Cell constant studies of bipolar and tetrapolar electrode systems for impedance measurement, *Sens. Actuators B Chem.*, **221**, 1264-1270 (2015).
13. G. Korotcenkov and B. K. Cho, Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges, *Sens. Actuators B Chem.*, **244**, 182-210 (2017).
14. G. S. Perera, T. Ahmed, L. Heiss, S. Walia, M. Bhaskaran, and S. Sriram, Rapid and selective biomarker detection with conductometric sensors, *Small*, **17**, 2005582-2005593 (2021).
15. P. Pattanawut, M. Tagaya, and T. Kobayashi, A novel highly sensitive humidity sensor based on poly (pyrrole-co-formyl pyrrole) copolymer film: AC and DC impedance analysis, *Sens. Actuators B Chem.*, **209**, 186-193 (2015).
16. P. Versura and E. C. Campos, TearLab® osmolarity system for diagnosing dry eye, *Expert Rev. Mol. Diagn.*, **13**, 119-129 (2013).
17. M. D. P. Willcox, P. Argüeso, G. A. Georgiev, J. M. Holopainen, G. W. Laurie, T. J. Millar, E. B. Papas, J. P. Rolland, T. A. Schmidt, U. Stahl, T. Suarez, L. N. Subbaraman, O. Ö. Uçakhan, and L. Jones, TFOS DEWS II tear film report, *Ocul. Surf.*, **15**, 366-403 (2017).
18. E. C. Kim, Diagnosis and treatment of dry eye syndrome, *J. Korean Med. Assoc.*, **6**, 352-364 (2018).
19. M. S. Zeev, D. D. Miller, and R. Latkany, Diagnosis of dry eye disease and emerging technologies, *Clin. Ophthalmol.*, **8**, 581-590 (2014).
20. H. Lin and S. C. Yiu, Dry eye disease: A review of diagnostic approaches and treatments, *J. Ophthalmol.*, **28**, 173-181 (2014).
21. Y. Wu, C. Wang, X. Wang, Y. Mou, K. Yuan, X. Huang, and X. Jin, Advances in dry eye disease examination techniques, *Front. Med.*, **8**, 3048-3062 (2022).
22. E. M. Messmer, V. von Lindenfels, A. Garbe, and A. Kampik, Matrix metalloproteinase 9 testing in dry eye disease using a commercially available point-of-care immunoassay, *Ophthalmol Sci.*, **123**, 2300-2308 (2016).
23. L. Jones, L. E. Downie, D. Korb, J. M. Benitez-del-Castillo, R. Dana, S. X. Deng, P. N. Dong, G. Geerling, R. Y. Hida, Y. Liu, K. Y. Seo, J. Tauber, T. H. Wakamatsu, J. Xu, J. S. Wolffsohn, and J. P. Craig, TFOS DEWS II management and therapy report, *Ocul. Surf.*, **15**, 575-628 (2017).
24. K. A. Beckman, J. Luchs, and M. S. Milner, Making the diagnosis of Sjögren's syndrome in patients with dry eye, *Clin. Ophthalmol.*, **10**, 43-53 (2016).
25. M. S. Kil, M. J. Kim, J. H. Yoon, J. Jang, K. G. Lee, and B. G. Choi, Surface modification of gold electrode using nafion polymer and its application as an impedance sensor for measuring osmotic pressure, *Appl. Chem. Eng.*, **34**, 9-14 (2023).
26. S. J. Kim, S. G. Son, J. H. Yoon, and B. G. Choi, Fabrication of

- potentiometric sodium-ion sensor based on carbon and silver inks and its electrochemical characteristics, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 456-460 (2021).
27. S. G. Son, H. J. Park, Y. K. Kim, H. Cho, and B. G. Choi, Fabrication of low-cost and flexible potassium ion sensors based on screen printing and their electrochemical characteristics, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 737-741 (2019).
  28. P. B. Ishai, M. S. Talary, A. Caduff, E. Levy, and Y. Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: A review, *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 102001-102021 (2013).
  29. A. Grattoni, M. Merlo, and M. Ferrari, Osmotic pressure beyond concentration restrictions, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11770-11775 (2007).
  30. J. M. Banks and A. D. Hirons, Alternative methods of estimating the water potential at turgor loss point in Acer genotypes, *Plant Methods*, **15**, 1-6 (2019).
  31. M. Rasouli, Basic concepts and practical equations on osmolality: Biochemical approach, *Clin. Biochem.*, **49**, 936-941 (2016).

#### Authors

Min Sik Kil; B.Sc., Researcher, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; kmskms11@gmail.com

Jo Hee Yoon; M.Sc. Researcher, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; sefiraro@gmail.com

Jinwu Jang; B.Sc., Researcher, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; wjdfkwlsdn@gmail.com

Bong Gill Choi; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; bgchoi@kangwon.ac.kr