

喷涂制备 PEDOT:PSS/碳纳米管 电化学检测柔性微电极*

陈富斌, 李钊贤, 谢庄

中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510275

摘要: 采用聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)导电高分子与多壁碳纳米管(MWCNTs)复合并结合双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)掺杂, 利用简易喷涂技术可在不同基底表面生成具备高导电性与优异柔性的微图案化 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极。研究发现, 根据制备条件优化, 可实现高响应电流与稳定的薄膜电化学传感电极, 并基于此制备了高灵敏和稳定检测的柔性电化学传感器, 能够对缓冲溶液中浓度范围在 1~500 $\mu\text{mol/L}$ 的过氧化氢和多巴胺这两种与生物过程相关的重要分子进行检测。该柔性电极有望进一步应用于可穿戴电子及生化信号检测领域。

关键词: 导电高分子; 碳纳米管; 复合电极; 电化学传感器; 柔性电子

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 02-0066-07

Spray-printed PEDOT:PSS/carbon nanotube flexible microelectrodes for electrochemical sensing

CHEN Fubin, LI Zhaoxian, XIE Zhuang

School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract: Flexible composite microelectrodes were prepared using poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) conductive polymer and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in combination with bis-trifluoromethanesulfonic acid lithium amide (LiTFSI) doping. A facile spray printing technique was developed to pattern the PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrodes with high conductivity and excellent flexibility, which can be generated on various substrates. The study found that, based on the optimization of the spray conditions, the high current response and stable thin-film electrochemical sensing electrodes can be realized. And flexible electrochemical sensor was established to detect hydrogen peroxide and dopamine in the buffer solution at concentrations ranging from 1 $\mu\text{mol/L}$ to 500 $\mu\text{mol/L}$. Such flexible electrodes are expected to be further applied in the fields of wearable electronics and monitoring of biochemical signals.

Key words: conducting polymer; carbon nanotubes; composite electrodes; electrochemical sensing; flexible electronics

近年来, 随着便携式、微型化器件的逐渐涌现, 针对柔性电子器件的研究成为热点, 有望应

用在多个领域, 包括健康监测、生物电子学、再生医学、可穿戴设备等方面(Ray et al., 2019)。其

* 收稿日期: 2022-06-15

录用日期: 2022-07-26

网络首发日期: 2022-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(22075325); 广州市科技计划基础与应用基础研究项目(202002030434)

作者简介: 陈富斌(1998年生), 男; 研究方向: 柔性电子; E-mail: chenfb3@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 谢庄(1988年生), 男; 研究方向: 柔性电子; E-mail: xiezhuang@mail.sysu.edu.cn

中,可广泛用于灵敏定量检测众多化学生物分子的电化学传感器备受关注,而柔性传感器的实现依赖于新型导电电极材料及微电极制备技术的开发(Ghaffari et al., 2020; Jeerapan et al., 2020)。聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)是一种应用非常广泛的水溶性导电高分子材料,以往研究陆续证明PEDOT:PSS具备可印刷、透光性、电导率可调、高柔韧等特性,是制造光伏器件、发光显示、晶体管以及传感器(包括应变、压力、温度、湿度和生物传感器)等有机电子器件不可或缺的导电材料。Bandodkar et al.(2015)和Yan et al.(2021)也报道了PEDOT:PSS作为柔性电化学电极在可穿戴电化学传感器与活细胞检测等方面的应用。

此外,碳纳米管与PEDOT:PSS共同形成的复合电极在电化学传感中也得到广泛应用,可以通过掺杂提升PEDOT:PSS电极的导电能力(Benchirouf et al., 2016),其表面纳米形貌有助于放大电流响应(Jin et al., 2017),还可增强电极的溶液稳定性与力学性能(Wang et al., 2014),促进生物分子吸附结合等(Ali et al., 2021)。然而,现有的基于导电高分子/碳纳米管复合电极的电化学传感器研究工作大多集中在对金属或碳等电极的表面修饰,其柔性受到这些附加电极的限制,往往难以满足可穿戴需求。直接在柔性衬底表面制备薄膜复合电极可以一定程度实现柔性乃至可拉伸的电化学传感器件,但电极制备通常需采用涂布或抽滤等方式,难以形成图案化微电极,不利于器件微型化。

本研究旨在开发喷涂制备方式实现简易、低成本的柔性PEDOT:PSS/多壁碳纳米管(MWCNTs)薄膜复合电极的图案化制备,并通过引入双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)对PEDOT:PSS进行掺杂,利用协同效应实现电极导电性与柔性的大幅提升,使该柔性电极可直接制备于绝缘基底表面作为电化学检测电极使用。本文首先研究了在不同基底表面喷涂制备PEDOT:PSS/MWCNTs微图案化复合电极,最小电极尺寸可达到300 μm 。其次,通过改变喷涂薄膜厚度及MWCNTs含量,研究对电极电阻、电化学响应及力学柔性的调控,以及复合电极在不同条件下的稳定性。最后,利用该复合电极出色的电化学活性,无需额外修饰即可实现高灵敏过氧化氢(H_2O_2)与多巴胺电化学检测,为柔性可穿戴电化学传感提供了基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:羟基化MWCNTs(南京先丰纳米材料科技有限公司),PEDOT:PSS(PH1000,贺利氏有限公司),双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI, Alfa Aesar试剂有限公司),盐酸多巴胺(麦克林试剂有限公司), H_2O_2 (广州试剂厂),氯化钾(KCl,麦克林试剂有限公司),PBS缓冲溶液(阿拉丁化学试剂有限公司),铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$),麦克林试剂有限公司),亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$),阿拉丁化学试剂有限公司)。

仪器:电化学工作站(CHI 660E,上海辰华仪器有限公司),扫描电子显微镜(COXEM EM 30AX plus,库赛姆公司),恒温加热平台(X 200,鑫豪迈电子科技有限公司)。

1.2 制备方法

将1 mg MWCNTs分散在10 mL的乙醇和水的混合溶液中($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=4:1$),将溶液进行超声处理2 h。分散完成后,取出上层溶液,将 $w(\text{PEDOT:PSS})$ 约为1%和 $w(\text{LiTFSI})$ 为2%的水溶液加入到时制备好的溶液中($m_{\text{MWCNTs}}:m_{\text{PEDOT:PSS}}:m_{\text{LiTFSI}}=1:2:4$),搅拌15 min后获得均匀PEDOT:PSS/MWCNTs喷涂溶液。运用喷涂法制备:采用激光切割制备图案化的不锈钢模板,将模板固定在基底(玻璃、PET塑料膜、纸、聚氨酯布等)上并在80 $^\circ\text{C}$ 下预热,将配制好的PEDOT:PSS/MWCNTs混合溶液加入喷涂装备中,在80 $^\circ\text{C}$ 的加热台上进行图案化喷涂。喷涂完成后,揭开掩膜板得到图案化的PEDOT:PSS/MWCNTs电极,最后在130 $^\circ\text{C}$ 热台烘烤15 min。

1.3 表征手段

电极微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM)进行表征。电极在不同应变下的电阻通过将电极从玻璃基底转移至聚氨酯弹性胶带表面进行测量。

在PET薄膜上制备PEDOT:PSS/MWCNTs柔性复合电极作为工作电极,铂电极作为对电极。工作电极采用银线作为导线,采用银/氯化银(Ag/AgCl)电极作为参比电极,利用电化学工作站(上海辰华,CHI660E)进行测量。

电化学特性和电化学稳定性表征:电解质溶液采用5 mmol/L ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)/5 mmol/L ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)的混合溶液,电解质溶液中均加入0.1 mol/L KCl溶液。在50 mV/s扫速条件下,测定循环伏安曲线(CV)。

H_2O_2 的电化学检测:电解质溶液采用不同浓度

的过氧化氢溶液(含有 1×PBS 溶液),在 50 mV/s 扫速条件下测定循环伏安曲线。

多巴胺的电化学检测:电解质溶液采用不同浓度的多巴胺溶液(含有 1×PBS 溶液),测定循环伏安曲线(扫速为 10 mV/s)以及差分脉冲伏安曲线(DPV)。

2 结果与讨论

2.1 喷涂工艺的研究与优化

为了制备柔性的 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极,首先可通过在预喷涂溶液中加入掺杂剂以提高 PEDOT:PSS 的导电性。本项目采用 LiTFSI 对 PEDOT:PSS 进行掺杂(Wang et al., 2017)。在掺杂过程之前,无序的 PEDOT 导电链被绝缘的 PSS 链包裹起来,导致了聚合物的导电性下降。经过掺杂剂处理后,离子相互作用会驱动形态重排和离子交换,使得 PEDOT 链与 PSS 链分离, Li⁺ 会与带有负电的 PSS 链结合,从而导致了导电的 PEDOT 链不被包裹,形成更多聚集,且 TFSI 能进一步掺杂 PEDOT 链,使得导电性有明显提升(图 1a)。此外 LiTFSI 可以使 PSS 网络进行交联,从而可以获得具有一定可拉伸性的柔性导电薄膜。

之后引入 MWCNTs 与 PEDOT:PSS 进行复合。MWCNTs 的引入能够提升电极的电化学活性,达到增强电化学响应信号的目的。在制备上,采用乙醇和水的混合溶液充当溶剂对 MWCNTs 进行分散,经过长时间超声使其分散均匀,再与 PEDOT:PSS/LiTFSI 溶液混合配制喷涂溶液。喷涂过程中,一方面,乙醇和水混合溶剂能够在较高温度条件下迅速挥发,实现均匀薄膜的快速成形;另一方面,由于较高质量浓度的 PEDOT:PSS/LiTFSI 溶液容易自发交联形成不溶物而堵住喷嘴,需要将溶液稀释调整至合理浓度范围。因而我们选择将 0.2 mg/mL PEDOT:PSS 与不同比例的 MWCNTs (0.05~0.4 mg/mL)配成均匀的墨水在 80 °C 下进行喷涂。利用掩膜板固定在基底表面进行选择性的喷涂,可以进一步实现电极的微图案化。采用喷涂工艺的一大优势在于,只需要设计出所需要的图案,就可在不同基底表面快速简易地制备图案化电极。如图 1b 所示,我们可以在玻璃、PET 塑料薄膜、纸,以及聚氨酯针织布上实现不同图案电极的制备。并且,这种电极可以通过转移印刷的方式贴附于其他不能直接喷涂的表面,比如水凝胶材料,实现电极与固态水凝胶电解质的无缝结

合。同时,应对不同基底,需要调节不同的喷涂参数(包括加热温度和喷涂速度等),以达到最佳的图案分辨率,在玻璃基底上可成功获得最小 300 μm 宽度的线性微电极。

对 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极薄膜的表面形貌进行观察,从图 1c 可发现 MWCNTs 分散较好,没有发生明显的团聚现象,制备得到的薄膜表面整体较为均匀平整,仅有少量的 MWCNTs 裸露在薄膜表面。选用 PEDOT:PSS 与 MWCNTs 质量比为 2:1 的配方,薄膜表面可以观察到大部分的 MWCNTs 被 PEDOT:PSS 包裹形成嵌入结构。MWCNTs 的掺入可以增加表面纳米级粗糙度并可使电化学响应信号得到增强。而由于 PEDOT:PSS 占薄膜主要部分,复合电极的柔性和导电性将主要取决于 PEDOT:PSS 的性质。此外,喷涂工艺可以实现对电极厚度的调控。制备出的电极厚度可以控制在几微米到几十微米之间,图 1d 展示了喷涂 2 mL 溶液的电极截面约为 15 μm 厚。

2.2 柔性复合电极的电学与电化学性能

通过控制喷涂溶液体积来控制电极厚度,可实现电阻从数十千欧至数百欧的薄膜电极的制备。如图 2a 所示,以喷涂长 1 cm,宽 1 mm 的直线电极为例,通过调控喷涂溶液的量从 0.2 mL 至 2 mL 来调节电极电阻。加大喷涂溶液的量,电极厚度会随之增大,伴随着电极的电阻下降。由于羧基功能化 MWCNTs 对 PEDOT:PSS 有一定掺杂效果,可使 PEDOT:PSS 导电性提升约一个数量级(Bandodkar et al., 2015),而加入 LiTFSI 后可进一步将电导率增强 2~4 倍,使复合电极的电导率可达 10~20 S/cm,电阻最低约 100 Ω,可以独立作为电极而使用,无需其他导电电极作为支持。作为柔性电极, PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极在 LiTFSI 交联作用下,具备一定的承受拉伸特性。如图 2b 所示, PEDOT:PSS 与 MWCNTs 不同比例制备的复合电极在 0%~30% 的应变下大多都显示出较小电阻变化,说明其复合电极在一定程度的形变下仍然能够保持良好的导电性能。其中 PEDOT:PSS 与 MWCNTs 质量比小于 1:2 时,电极在 30% 应变内电阻变化小于 3 倍,而当 PEDOT:PSS 与 MWCNTs 质量比达到 1:4 时,电极的电阻随拉伸变化率增大。这可能因为引入过多的 MWCNTs 会导致电极的柔性下降,在拉伸时由碳管网络组成的导电通路被破坏,导致了导电性降低。

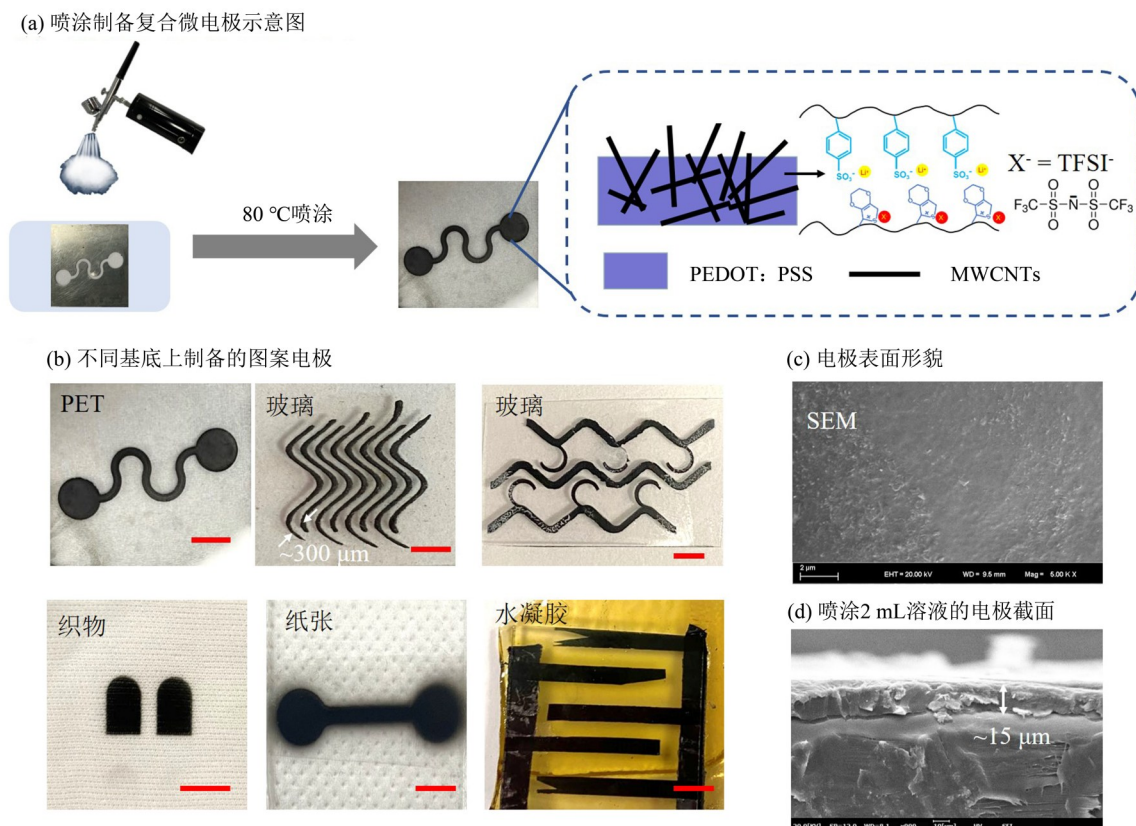


图 1 喷涂制备 PEDOT:PSS/MWCNTs 柔性微电极的示意图以及表面形貌

Fig. 1 Schematic diagram and surface morphology of PEDOT:PSS/MWCNTs flexible microelectrodes prepared by spraying

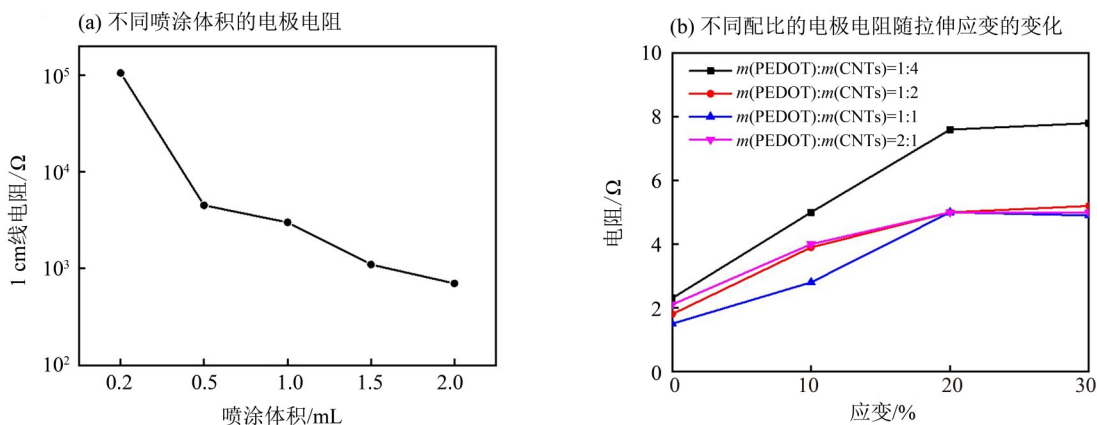


图 2 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极的电学特性

Fig. 2 Electrical properties of PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrodes

柔性 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极的电化学特性是其重要特点。如图 3a, b 所示, 我们首先研究了不同喷涂溶液体积以及不同配比下的电极在典型 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 电解质溶液体系下的 CV 曲线。可以发现, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子对氧化还原峰的大约分别在 0.2~0.4 V 以及 0~0.2 V 范围内。当喷涂溶液体积增大, 在一定程度上能够使得电极的氧化还原峰更接近, 显示出

电极增厚电阻降低可以更有利于获得可逆的氧化还原反应。然而当喷涂溶液从 1 mL 增加到 2 mL 后, 可以看到电极的电容电流增大明显, 而峰电流有所降低, 氧化还原峰变弱, 这不利于后续的电化学检测。因此, 可以认为喷涂溶液体积为 1 mL 是较为优化的条件以制备灵敏的电化学电极。另外, 对比纯 PEDOT:PSS/LiTFSI 电极与 PEDOT:PSS/MWCNTs 电极的 CV 曲线, 可发现 MWCNTs

的存在使得氧化还原峰电流更高,峰更明显,说明薄膜表面碳纳米管结构对增强电化学响应信号有一定作用。然而,PEDOT:PSS与MWCNTs的质量比达到1:1时,虽然峰电流得到更多提升,但CV曲线出现了较高泄漏电流与峰展宽的现象,这

也说明掺杂过多的MWCNTs可能使内阻增加,并提高电容。因此,当PEDOT:PSS与MWCNTs质量比是2:1时,喷涂体积1 mL时,所制电极显示的CV曲线波形较为理想,后续可以采用此种配比的电极进行电化学测试。

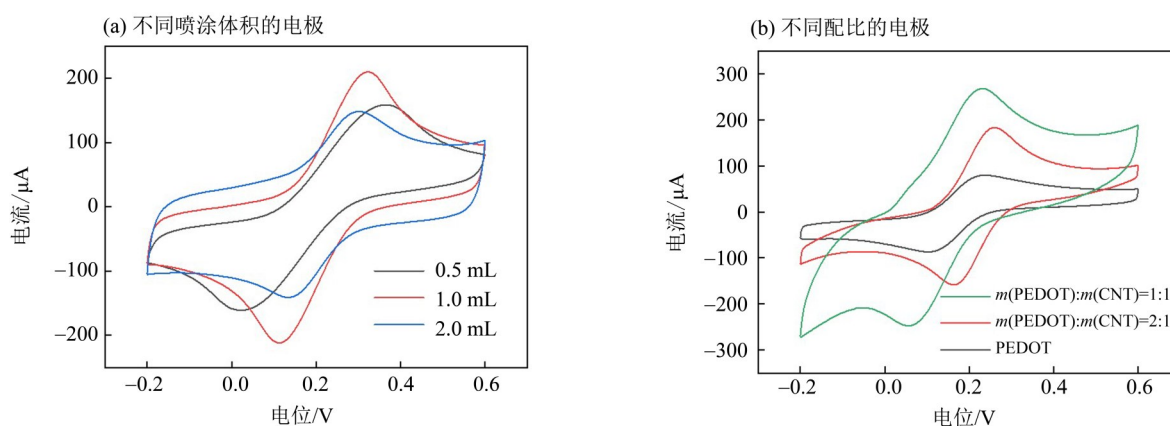


图3 PEDOT:PSS/MWCNTs复合电极在电解质溶液中的循环伏安特性

Fig. 3 Cyclic voltammetry characteristics of PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrodes in electrolyte solution

电极的环境稳定性也是电极应用于电化学传感器及长期稳定工作的重要考察因素。如图4a所示,对电极进行连续200圈CV扫描测试,可以看到CV曲线在数小时的循环扫描过程中基本保持一致,峰电流甚至略有提升,证明了MWCNTs与

LiTFSI交联后的复合电极具有较好水溶液稳定性与电化学可逆性。将电极在室温环境下保存5 d,每天测试一次,发现相同条件下CV曲线波形几乎一致,峰电流仅有少许下降,5 d后依然能保持83%以上(图4b)。

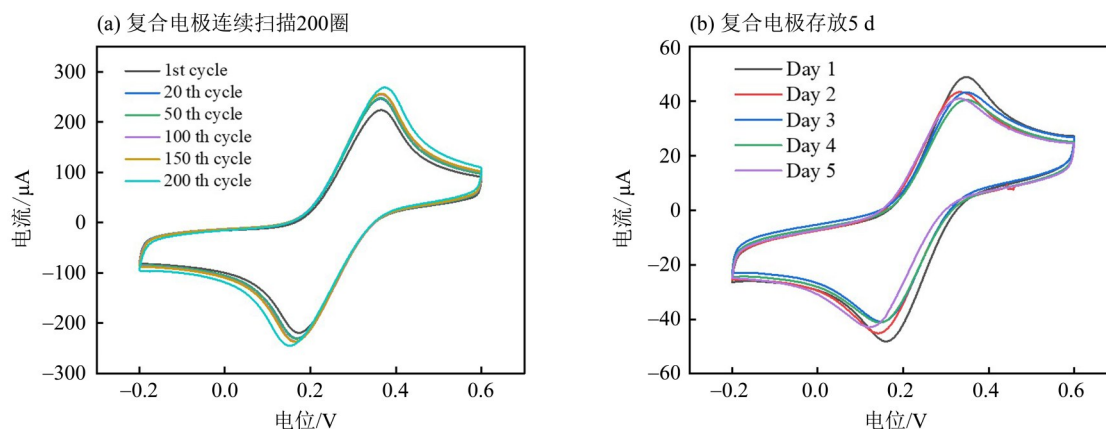


图4 PEDOT:PSS/MWCNTs电极在电解质溶液中的稳定性

Fig. 4 Stability of PEDOT:PSS/MWCNTs electrode in electrolyte solution

弯曲变形条件下的稳定性也是柔性电极的重要指标。由于该复合电极在拉伸应变下的电学性能可保持较好,如图5所示,对电极进行连续500次反复弯曲循环测试,向内弯折的曲率半径约25 mm。可以看出电极在形变过程中其CV曲线也能几乎保持重合,证明复合电极不仅具有出色的电化学稳定性还拥有优异的力学稳定性,可在柔性

电化学传感器件中可靠使用。

2.3 柔性电化学传感器的检测性能

基于复合电极出色的电化学特性,我们应用PEDOT:PSS/MWCNTs电极制备柔性电化学传感器对两种与生物过程相关的重要分子, H_2O_2 (Li et al., 2021)和多巴胺(Lu et al., 2021),进行了直接检测。这种柔性传感器件直接由喷涂在PET薄膜

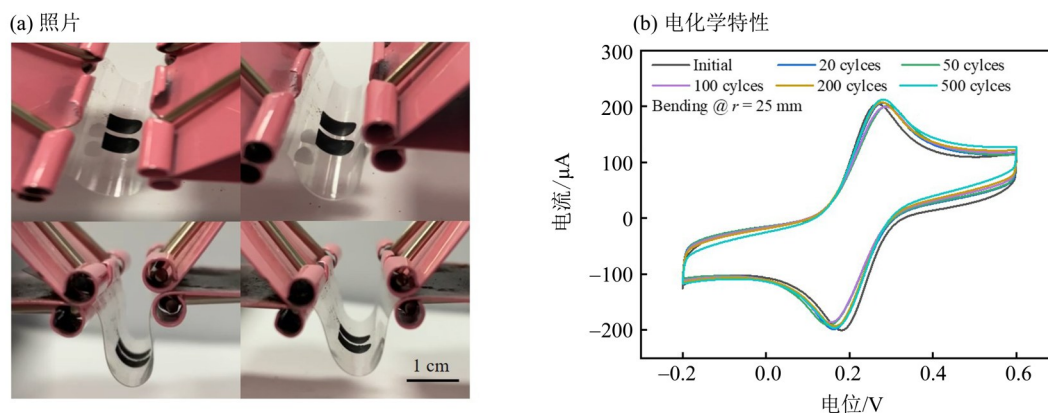


图 5 PEDOT:PSS/MWCNTs 柔性电极在反复弯曲 500 次过程中的照片及电化学特性

Fig. 5 Photos and electrochemical properties of PEDOT:PSS/MWCNTs flexible electrode under repeated bending for 500 cycles

上的两条复合微电极 (~5 mm × 3 mm) 组成工作电极与对电极, 而 Ag/AgCl 作为参比电极, 且无需额外电极修饰即可进行检测。在不同浓度下的 H₂O₂ 溶液中进行扫描发现, CV 曲线在 -0.6 V 时会产生明显的还原峰, 并且峰电流会随着浓度的增大而增大 (图 6a), 证明电极对 H₂O₂ 还原具有一定催化作用, 可应用于检测 H₂O₂。这可能是具有氧化还原活性的 PEDOT:PSS 作为媒介促进 H₂O₂ 还原活性的降低 (王鑫等, 2017)。如图 6b 所示, 对不同浓度下的还原峰电流进行曲线拟合, 可以发现电流与浓度之间在 1~100 μmol/L 范围内存在明显的线

性关系, 得到的关系式为 $y = -1.4x - 32$, 灵敏度约为 9 μA/(cm² · μmol · L⁻¹), 检测限约 1 μmol/L。同时, 在不同弯曲状态下, 该柔性传感器也可对 H₂O₂ 进行稳定检测, 图 6c 可以看到采用不同曲率半径弯曲下的电极, 检测 H₂O₂ 的 CV 曲线在电极弯曲后电流略微下降 10%, 但缩小弯曲半径对还原峰电流影响不大, 这证明了电化学传感器能够在一定弯曲变形条件下进行稳定的电化学检测。此外, 应用 PEDOT:PSS/MWCNTs 电极, 还能实现对多巴胺的直接电化学检测。多巴胺作为电活性物, 在外加电压下多巴胺会在电极表面被氧化成

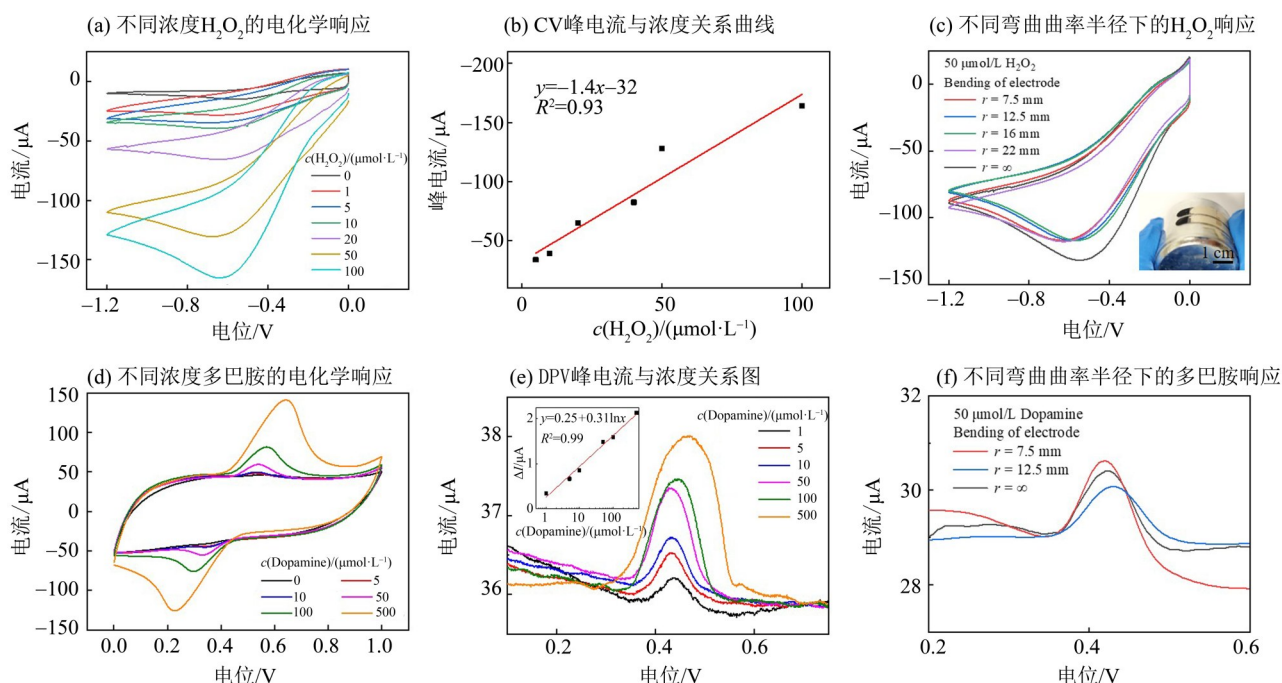


图 6 PEDOT:PSS/MWCNTs 复合电极对不同浓度 H₂O₂ (a~c) 和多巴胺 (d~f) 的电化学检测及弯曲条件下性能

Fig. 6 Electrochemical detection of H₂O₂ and dopamine with varied concentrations by PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode and under bending conditions

多巴胺醌, 在 CV 曲线中显示出氧化还原峰。图 6d 与图 6e 分别展示了电极对不同浓度多巴胺进行测定的 CV 与 DPV 曲线。从 CV 曲线中可以明显看出多巴胺的氧化还原峰, 分别位于 0.4~0.6 V 以及 0.2~0.4 V 两个范围内, 峰电流均随着浓度的增大而增大。同样, DPV 上的电流峰峰值电流的变化趋势也印证了此结论。通过细致的研究 DPV 峰电流, 发现其电流变化 (ΔI) 与浓度的对数存在一定的线性关系 $y = 0.25 + 0.3 \ln x$, 检测限也约为 1 $\mu\text{mol/L}$, 线性范围在 1~500 $\mu\text{mol/L}$, 显示出较宽的线性检测范围。柔性复合电极在弯曲后进行 DPV 测试(图 6f), 同样发现峰电流在 7.5 mm 曲率半径下几乎与未弯曲状态保持一致, 峰电流波动在 20% 以内, 再次证明复合电极在柔性电化学传感器件中可以应用于不同分析技术对多种分子进行检测。

参考文献:

- 王鑫, 章金明, 蒋晓薇, 等, 2017. $\text{PW}_{11}\text{Fe/CS/CNTs/C}$ 复合膜电极的制备及在 H_2O_2 电化学传感器中的应用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 56(5): 79-84.
- ALI M, KHALID M A U, KIM Y S, et al, 2021. MWCNTs/PEDOT: PSS composite as guiding layer on screen-printed carbon electrode for linear range lactate detection [J]. *J Electrochem Soc*, 168(3): 037507.
- BANDODKAR A J, NUÑEZ-FLORES R, JIA W Z, et al, 2015. All-printed stretchable electrochemical devices[J]. *Adv Mater*, 27(19): 3060-3065.
- BENCHIROUF A, PALANIYAPPAN S, RAMALINGAME R, et al, 2016. Electrical properties of multi-walled carbon nanotubes/PEDOT: PSS nanocomposites thin films under temperature and humidity effects[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224: 344-350.
- GHAFFARI R, CHOI J, RAJ M S, et al, 2020. Soft wearable systems for colorimetric and electrochemical analysis of biofluids[J]. *Adv Funct Mater*, 30(37): 1907269.
- JEERAPAN I, POORAHONG S, 2020. Review—flexible and stretchable electrochemical sensing systems: Materials, energy sources, and integrations[J]. *J Electrochem Soc*, 167(3): 037573.
- JIN Z H, LIU Y L, CHEN J J, et al, 2017. Conductive polymer-coated carbon nanotubes to construct stretchable and transparent electrochemical sensors[J]. *Anal Chem*, 89(3): 2032-2038.
- LI J, JIANG M, SU M, et al, 2021. Stretchable and transparent

3 结论

本文通过喷涂制备的柔性 PEDOT: PSS/MWCNTs 复合电极的研究及其在柔性电化学检测的应用探索, 得到了以下结论: 喷涂工艺可方便可控制备 PEDOT: PSS/MWCNTs 微图案化电极, 并可实现电极在不同基底上的直接沉积或转移印刷, 包括柔性薄膜、纸基、织物等。基于 PEDOT: PSS/MWCNTs 组分与喷涂条件的调节, 可以改善电极的电化学性能, 实现具有出色电化学检测能力的传感电极。并且, 该电极可应用于开发对过氧化氢以及多巴胺具有低检测限、宽线性范围和高检测稳定性的柔性电化学传感器, 在不同弯曲状态下可进行电化学检测。这些特性对纳米复合电极未来在柔性可穿戴器件(Li et al., 2022)以及可植入式探针(Lu et al., 2021)等领域的应用研究提供了参考。

- electrochemical sensor based on nanostructured Au on carbon nanotube networks for real-time analysis of H_2O_2 release from cells [J]. *Anal Chem*, 93(17): 6723-6730.
- LI X, ZHAN C, HUANG Q, et al, 2022. Smart diaper based on integrated multiplex carbon nanotube-coated electrode array sensors for *in situ* urine monitoring [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 5(4): 4767-4778.
- LU Z, XU S, WANG H, et al, 2021. PtNPt/MWCNT-PEDOT: PSS-modified microelectrode arrays for the synchronous dopamine and neural spike detection in rat models of sleep deprivation [J]. *ACS Appl Bio Mater*, 4(6): 4872-4884.
- RAY T R, CHOI J, BANDODKAR A J, et al, 2019. Bio-integrated wearable systems: A comprehensive review [J]. *Chem Rev*, 119(8): 5461-5533.
- YAN J, QIN Y, FAN W T, et al, 2021. Plasticizer and catalyst co-functionalized PEDOT: PSS enables stretchable electrochemical sensing of living cells [J]. *Chem Sci*, 12(43): 14432-14440.
- WANG Y, ZHU C, PFATTNER R, et al, 2017. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer [J]. *Sci Adv*, 3(3): e1602076.
- WANG Z, XU J, YAO Y, et al, 2014. Facile preparation of highly water-stable and flexible PEDOT: PSS organic/inorganic composite materials and their application in electrochemical sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196: 357-369.