

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.02.026

PEDOT改性及在人体代谢物监测中的应用进展

周蓉¹, 陈冲¹, 樊峤¹, 刘玉飞¹, 何敏^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院贵州省重晶石及其伴生资源高端化利用全省重点实验室, 贵阳 550014)

摘要: 介绍了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)及其衍生物的核心特性,包括良好导电性、化学稳定性、生物相容性与易加工性,以及与聚苯乙烯磺酸盐(PSS)复合后在水溶性、成膜性等方面的性能优化;梳理了通过溶剂掺杂、酸处理优化 PEDOT:PSS 电导率,与柔性聚合物复合、制备水凝胶提升 PEDOT:PSS 机械柔韧性,及复合金属纳米材料增强 PEDOT:PSS 催化活性的材料改性策略;阐述了 PEDOT 及其衍生物在 pH、葡萄糖、尿酸、乳酸及钠、钾离子等人体代谢物监测中的应用进展。指出当前 PEDOT 及其衍生物传感器集成度不够、长期稳定性待提升等问题,并提出未来 PEDOT 及其衍生物在人体代谢物监测传感器方面的发展方向。

关键词: 聚(3,4-乙撑二氧噻吩);材料改性;人体代谢物监测;生物传感器;可穿戴设备

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)02-0206-08

Progress on modification of PEDOT and its application in human metabolites monitoring

ZHOU Rong¹, CHEN Chong¹, FAN Qiao¹, LIU YuFei¹, HE Min^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Key Laboratory of Advanced Utilization of Barite and Associated Resources, Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract: The core characteristics of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and its derivatives were introduced, including good electrical conductivity, chemical stability, biocompatibility and processability, as well as the performance optimization in water solubility, film-forming property and other aspects after compounding with polystyrene sulfonate (PSS). The material modification strategies such as optimizing electrical conductivity of PEDOT:PSS through solvent doping and acid treatment, improving mechanical flexibility of PEDOT:PSS by compounding with flexible polymers and preparing hydrogels, and enhancing catalytic activity of PEDOT:PSS by compounding with metal nanomaterials were sorted out. The application progress of PEDOT and its derivatives in the monitoring of human metabolites such as pH, glucose, uric acid, lactic acid, sodium ions and potassium ions were elaborated. The current problems such as insufficient sensor integration and pending improvement in long-term stability for the PEDOT and its derivatives were pointed out, and the future development directions of PEDOT and its derivatives in sensors for human metabolites monitoring were proposed.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene); material modification; human metabolites monitoring; biosensor; wearable devices

葡萄糖、乳酸、尿酸等人体代谢物的浓度变化,是反映机体生理状态与疾病进程的关键生物标志物^[1-3]。比如,汗液中葡萄糖含量异常升高,往往意味着糖尿病风险增加;乳酸水平的波动能直接体现肌肉疲劳程度;而尿酸在体内积累过多,则可能诱发痛风这类代谢性疾病。因此,实现对多种代谢物精准、实时且无创的监测,对于疾病早期筛查、健康状态

动态评估、运动生理反馈以及个性化医疗管理,都具有十分重要的意义。

传统的代谢物检测技术,例如高效液相色谱法和质谱法^[4-7],虽然检测精度较高,但通常依赖大型仪器,还需要专业人员操作,不仅流程复杂、耗费时间长,成本也相对较高,很难满足日常即时检测以及可穿戴设备连续监测的需求。

基金项目: 贵州省省级科技计划项目(黔科合基础 ZK [2025]一般 019, ZD [2025] 097, KJZY [2025] 004), 贵州省科技创新人才团队项目(QKHP-TRC-CXTD [2023] 012)

通信作者: 何敏,教授,博士生导师,主要从事聚合物合成和应用研究

收稿日期: 2025-10-24

引用格式: 周蓉,陈冲,樊峤,等. PEDOT 改性及在人体代谢物监测中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(2): 206-213.

ZHOU Rong, CHEN Chong, FAN Qiao, et al. Progress on modification of PEDOT and its application in human metabolites monitoring[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(2): 206-213.

近年来,导电聚合物基电化学生物传感器凭借无创、高灵敏度、易微型化、成本低以及良好的穿戴兼容性等优势,成为了该领域的研究热点^[8-9]。

在众多导电聚合物里,聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)及其衍生物展现出显著的应用潜力。PEDOT不仅导电性出色,电导率能够达到 10^3 S/cm量级,还具有突出的化学稳定性和生物相容性^[10],而且容易加工成柔性薄膜或者微纳结构。将其与聚苯乙烯磺酸盐(PSS)等功能分子复合后,材料的水溶性、成膜性和界面适应性得到进一步提升,借助喷墨打印、旋涂及静电纺丝等工艺,就能制备出高性能的传感界面,甚至可以构建导电水凝胶体系,这大大拓展了它在柔性电子和生物传感领域的应用前景。

本文系统梳理了PEDOT及其衍生物在材料改性方面的最新策略,重点阐述了它们在pH、葡萄糖、尿酸、乳酸及多种离子等关键生理标志物检测中的应用进展,同时对该领域当前面临的挑战与未来发展方向进行了展望,希望能为新一代高性能、可穿戴代谢物传感器的设计与开发提供理论参考和技术支持。

1 PEDOT材料的改性

在人体代谢监测传感器的研发过程中,PEDOT材料并非传感器的全部构成,而是以核心功能组分参与器件构建,单一的PEDOT材料在性能上存在明显不足,难以同时满足传感器对柔性、高灵敏度和强抗干扰能力的综合需求。而且,为了改善PEDOT自身的加工性能,通常需要引入PSS与之复合(如图1所示)。基于这种情况,进一步将其与柔性聚合物、碳材料、金属纳米材料等功能性材料进行多元复合,构建性能互补的功能协同体系,已经成为突破现有材料性能瓶颈、推动传感器性能提升的核心技术路径。

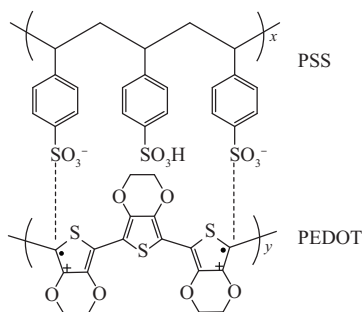


图1 PEDOT:PSS的分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure of PEDOT:PSS

1.1 提升导电性

人体代谢物监测工作,依赖传感器将代谢物浓度变化转化为可识别的电信号,而PEDOT材料的电导率直接决定了电信号的传输效率。如果电导率不够,不仅会导致信号衰减、检测灵敏度下降,还可能因为电荷传输受阻,无法捕捉到低浓度代谢物产生的微弱信号,甚至出现检测结果失真的问题。虽然引入PSS能显著改善PEDOT:PSS的水溶性,但PSS的绝缘特性也限制了该材料在电子领域的进一步发展^[11]。

通过溶剂掺杂或者后处理的方式,能够有效提升

PEDOT:PSS的电导率,其核心机制主要包括三个方面:一是去除部分绝缘的PSS,减少电荷传输过程中的阻碍;二是诱导PEDOT分子链从卷曲构象转变为舒展构象,增强 π - π 堆叠;三是削弱PEDOT与PSS之间的库仑引力,促进相分离,进而形成连续的导电通道^[12-13]。

Tseng等^[14]的研究表明,在商用PEDOT:PSS分散液(Clevios PH-1000)中加入质量分数5%的二甲基亚砜(DMSO),然后通过旋涂工艺制成薄膜,该薄膜的电导率可从1 S/cm显著提升至860 S/cm。Smith等^[15]的研究也表明,采用DMSO、乙二醇(EG)或者二者的组合,对PEDOT:PSS涂层棉线进行后处理,能有效降低材料电阻。其中,经DMSO与EG组合处理的样品(经过11次浸涂循环)效果最佳,单位长度电阻从处理前的 (150 ± 34) Ω /cm降至 (21 ± 13) Ω /cm。

值得注意的是,DMSO等小分子溶剂在提升PEDOT:PSS体相电导率的同时,还能通过诱导相分离减少表面绝缘PSS含量、降低材料功函数,从而减小其与金属电极间的接触电阻。这既保障了电荷在材料内部的高效传输,又有效抑制了界面信号衰减,为柔性代谢物传感器的稳定检测提供了关键支撑^[16]。

除了溶剂处理,酸处理也是提高PEDOT:PSS电导率的常用方法^[17]。Reid等^[18]采用硫酸、甲酸或DMSO处理湿纺PEDOT:PSS纤维5 min,都观察到了电导率的提升。Fang等^[19]使用十二烷基苯磺酸(DBSA)对PEDOT:PSS修饰的纸电极进行后处理,使电极电阻从约2 000 Ω 降至60~100 Ω ,电导率提升超过20倍。其原理在于DBSA提供的 H^+ 可中和PSS链上的一 RSO_3^- 基团,减弱PEDOT与PSS间的库仑吸引力,促进相分离,使PEDOT形成更利于电荷传输的线性链构象。

1.2 提高机械柔韧性

人体代谢物监测大多依赖可穿戴传感器来实现无创、实时监测,这类传感器需要长期贴合皮肤或者集成在衣物上,在日常活动中会反复承受机械形变。如果PEDOT材料的机械柔韧性不够,很容易出现裂纹、断裂等问题,导致导电网络被破坏、传感器失效,无法持续监测代谢物的变化。同时,柔韧性不足还会降低皮肤贴合度,影响体液与传感界面的有效接触,进一步干扰检测结果。

将PEDOT材料与柔性聚合物复合,是提高其柔性的关键策略之一。例如,Verpoorten^[20]将质量分数5%的聚氧化乙烯(PEO)与PEDOT:PSS混合后,通过电纺丝技术制备纳米纤维膜,并经热处理交联,最终得到的纤维膜极限拉伸应变高达800%。Chen等^[21]将质量分数50%的羧基化丁苯橡胶乳胶(XSBR)与PEDOT:PSS按4:1的质量比混合,然后涂覆在丝网印刷电极上,XSBR的羧基与PEDOT:PSS的磺酸基发生交联反应,使得复合材料在经历500次180°弯曲后,电阻变化率小于5.2%。

把PEDOT复合材料制成水凝胶,也能获得良好的机械柔韧性。例如,Lou等^[22]研发了碳纳米纤维(CNF)-MXene-

PEDOT:PSS/聚乙烯醇(PVA)-聚丙烯酰胺(PAAM)复合水凝胶(MCP有机水凝胶),其最大断裂应变达1620%。这种水凝胶以PVA/PAAM为基体,通过PVA与硼砂形成可逆硼酸酯键以耗散外力、PAAM通过化学交联保证结构完整,构建出“可形变-抗断裂”的动态交联网络;一维的CNF穿插于MXene层间,能抑制MXene团聚,减少局部刚性区,同时与聚合物链形成互穿网络,分散拉伸应力;PEDOT:PSS通过磺酸基与PVA羟基形成氢键,实现均匀分散,而且不会破坏基体的柔性,另外水凝胶的蜂窝状多孔结构可以通过孔隙形变来适应外力,进一步降低聚合物链断裂的风险,通过多种机制协同作用,提升了材料的机械柔性。

此外,还可以将PEDOT材料负载在柔性的聚合物基底上,形成柔性复合电极。Peng等^[23]将金纳米棒(AuNRs)与聚乙二醇(PEG)掺杂的PEDOT:PSS复合,然后负载在聚酰亚胺(PI)柔性基底上,构建出柔性传感器,PI基底优异的柔性使得该传感器能够耐受100次20°~60°的弯曲循环,且电阻变化可以忽略不计。Zhang等^[24]将丙烯酸胺(AAM)掺杂的PEDOT:PSS导电墨水涂覆于纸质基底,构建集成纸基贴片,该材料制成的传感器可耐受1000次90°弯曲循环,电阻变化率低于5%,且能通过折叠适应皮肤曲面。

1.3 增强催化活性

人体液中代谢物的浓度通常较低,而且还存在大量干扰物质,单一的PEDOT:PSS材料电催化活性有限,很难实现对目标代谢物的高效识别以及氧化还原反应,这会导致检测灵敏度不足、检测限偏高,无法满足低浓度代谢物精准监测的需求。因此,增强PEDOT材料的电催化活性,是提升代谢物传感器灵敏度、降低检测限、实现目标代谢物特异性识别与快速响应的核心手段。

铂纳米颗粒(PtNPs)对过氧化氢(H₂O₂)具有很高的催化活性,常被用于酶促型葡萄糖传感器。例如,Fang等^[19]采用恒电位沉积法,将PtNPs负载在PEDOT:PSS电极上。PtNPs以50~250 nm的粒径均匀分散于PEDOT:PSS薄膜表面,其高比表面积为H₂O₂提供了丰富的催化活性位点;同时,PEDOT:PSS良好的导电性加速了催化反应中的电子传输效率。二者协同作用,使得复合电极对H₂O₂展现出优异的催化性能:在0~5.5 mmol/L浓度范围内呈现良好的线性响应,且响应速度快、背景电流低。

除了PtNPs,金纳米颗粒(AuNPs)也是一种常用的金属纳米材料。Peng等^[23]将AuNPs引入PEDOT:PSS复合电极,成功降低了左旋多巴(LD)和尿酸(UA)的氧化电位,并在二者之间形成了0.3 V的电位差,这使得所构建的传感器能够实现对这两种代谢物的同时监测。

2 PEDOT及其衍生物在人体代谢物监测中的应用

2.1 pH监测

pH值是反映人体生理状态的关键指标,它的变化与皮肤健康、伤口愈合以及代谢紊乱密切相关。健康皮肤的pH值通常维持在4.0~6.0的弱酸性范围,这样能抑制有害微生物滋生;而慢性伤口的pH值往往会升高(最高可达9.0),这会延缓伤口的愈合进程。

使用PEDOT及其衍生物的pH传感器主要通过两种机制实现监测:一是利用PEDOT材料表面官能团(如—SO₃⁻、—OH)与H⁺的质子化/去质子化作用,改变材料的电化学或光学特性;二是结合pH敏感的聚苯胺(PANI),利用PANI氧化态随pH变化的特性产生电势响应。表1列出不同电极的pH传感器的性能参数,对比了不同传感机制的pH传感器性能。

表1 不同电极的pH传感器的性能参数
Tab. 1 Performance parameters of pH sensors with different electrodes

Include PANI	Electrode Material	Scanning pH range	Sensitivity/mV (unit pH change)	Reference
Yes	PEDOT-MWCNT/Cotton fiber/PANI	2-12	-61±2	[15]
	DMSO-treated PEDOT:PSS fibers (20 μm)/PANI	3-7	-56±7	[18]
	PEDOT:PSS/PANI/Laser-induced graphene (LIG)	4-7	75.06	[26]
	PEDOT:PSS/PANI bilayer film	2-14	58.9	[29]
No	PEO/PEDOT:PSS electrospun nanofibers	2-8	-	[20]
	PEDOT:PSS/PVA composite film	1-7	-0.05 dB (unit pH change)	[25]
	LIG/PEDOT:PSS	1-7	-75.6±9.1	[26]
	PEDOT:BTB	1-9	Continuous sampling: 93±8; Dynamic detection: 110±30	[27]
	PEDOT:MO	1-4.5	31±2	[27]
	PEDOT:BTB	2-8	124	[28]

Note: MO is an organometallic compound.

在不含PANI的pH传感器研究领域,针对传统pH监测方法(如玻璃电极、比色法)存在体积大、需频繁校准、难以适配可穿戴场景,且单一PEDOT材料易受监测机制(电化学/光学)限制导致性能单一的问题,研究人员围绕“材料复合-结构创新-场景适配”展开了递进式探索,逐步突破监测性能与

穿戴实用性瓶颈。

Verpoorten等^[20]针对皮肤pH监测的柔性需求,通过电纺制备PEO/PEDOT:PSS纳米纤维膜,PEO的加入改善了PEDOT:PSS成膜后的脆性,纳米纤维较大的比表面积增强了与H⁺的交互作用,结合电化学阻抗谱(EIS)分析双电层电

容(C_d)、电荷转移电阻(R_{ct})随pH变化,在pH=2~8实现线性响应,同时解决了传统薄膜拉伸易断裂问题。

Megchum-Ruedas 等^[25]聚焦微量样本快速检测,将 PEDOT:PSS/PVA 复合膜涂覆于蚀刻多模光纤,借氢键网络提升附着力,依托倏逝波效应通过光传输功率变化实现 pH 监测,在 pH=1~7 的范围内,灵敏度达 -0.05 dB (单位 pH 值变化)、响应时间仅为 3 s,填补了酸性区间(pH=1~4)光学 pH 传感器的研究空白,同时避免了电化学传感器需电极接触的局限性,适配微小区域的非侵入式监测。

Massaglia 等^[26]针对动态场景下传感器稳定性的需求,以 CO₂激光制备激光诱导石墨烯(LIG)电极,为传感器提供多孔导电网络,再通过超声喷涂纳米结构的 PEDOT:PSS,利用其醌式结构质子吸附特性,在 pH=1~7 范围内实现(75.6±9.1) mV (单位 pH 值变化)的近能斯特响应,弯曲后性能波动<5%,这种设计既保留了 PEDOT 材料的 pH 敏感性,又借助 LIG 的结构支撑提升了动态稳定性,适配运动状态下汗液、皮肤表面 pH 的实时监测。

为了进一步拓展性能边界,Mariani 等^[27]将 PEDOT 与 pH 敏感染料[溴百里酚蓝(BTB)]复合,构建出有机电化学晶体管(OECT)的栅极功能层,利用染料在酸碱解离常数附近的电荷态变化调控 PEDOT 的 HOMO 能级,赋予材料超能斯特响应特性。该 OECT-pH 传感器在电位动态扫描与静态偏压两种模式下,分别实现(93±8) mV (单位 pH 值变化)与(1.1±0.3)×10² mV (单位 pH 值变化)的超高灵敏度,突破了传统电位型传感器的能斯特极限。其栅极功能层在酸性至碱性范围(pH=1~9)内均保持稳定响应,且器件在聚对苯二甲酸乙二醇(PET)柔性基底与人工汗液环境中表现良好。王振兴^[28]基于同样的体系,在 pH=2~8 的范围内实现了 124 mV (单位 pH 值变化)的超高灵敏度,几乎是能斯特极限的两倍。

Vacca 等^[29]系统研究了 PEDOT:PSS 电极、PANI 电极以

及 PEDOT:PSS/PANI 复合电极对 pH 的响应性能。结果显示,PEDOT:PSS/PANI 复合电极在 pH 传感方面表现出更优的灵敏度,其开路电位在 pH=2~14 范围内呈现近能斯特响应,斜率达 58.9 mV (单位 pH 值变化),明显优于单一聚合物电极。研究进一步指出,这种增强性能源于 PEDOT:PSS 与 PANI 之间的协同效应:在酸性条件下,PANI 的氨基质子化/去质子化过程主导响应;而在中性和碱性环境中,PEDOT:PSS 中 PSS 链上的 SO₃ 基团及其扩展构型有助于维持电极的导电性与响应活性,从而拓宽了 pH 监测范围并提高了灵敏度。

为了满足伤口监测和可穿戴的要求,Smith 等^[15]通过在棉线基底上构建 PEDOT:PSS 与多壁碳纳米管(MWCNT)复合的导电层,并进一步电聚合 PANI,成功开发出兼具高导电性、优异柔性和抗菌功能的纤维状 pH 传感器。Zahed 等^[30]进一步提升了这类传感器的集成度与综合性能。他们采用 LIG 作为柔性多孔基底,通过喷涂 PEDOT:PSS 修饰基底表面,显著增强了电极的导电性与机械稳定性,并在此基础上电聚合 PANI 构建 pH 传感界面。该传感器在 pH=4~7 范围内表现出高达 75.06 mV (单位 pH 值变化)的灵敏度,超过能斯特理论值,同时具备良好的选择性、可逆性与抗干扰能力,并成功应用于人体汗液中 pH 的实时监测。

2.2 葡萄糖监测

PEDOT 及其衍生物凭借高导电性、生物相容性和机械柔性,已成为葡萄糖传感器的理想材料。根据检测机制的不同,PEDOT 葡萄糖传感器主要分为酶促型和非酶型两类。其中,酶促型传感器以葡萄糖氧化酶(GOx)为生物识别元件,通过 PEDOT 及其衍生物构建的导电网络高效传递酶促反应产生的电信号,具有选择性好、灵敏度高的特点。

表 2 比较了近年来不同电极的葡萄糖传感器的性能参数差异。

表 2 不同电极的葡萄糖传感器的性能参数

Tab. 2 Performance parameters of glucose sensors with different electrodes

Test type	Device structure	Scanning range/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Sensitivity/ [$\mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$]	Detectability/ ($\mu\text{mol/L}$)	Reference
Enzymatic	Hydrogel/PB-PEDOT/SPCE	6.25–800	–	4	[31]
	PEDOT-PAH/IDEs (10 mmol/L KCl/urine)	100–7 000	–	100	[32]
		500–2 000		500	
	AuNPs-WS ₂ -PEDOT:PSS/ITO	0.74–440.67	13.1	1	[33]
	AuNPs-GO-PEDOT:PSS/ITO	3.84–373.33	10.59	2.33	
	Paper/PEDOT:PSS-PtNPs/SPCE+FPCB	0–2 500	325.99	10.3	[34]
Non-enzyme	MXene-PEDOT:PSS-GOx/SPCE	3–1 294	21.7 (1–94 $\mu\text{mol/L}$) 8.3 (94–1 294 $\mu\text{mol/L}$)	1.9	[35]
	Origami Paper/PEDOT:PSS-Ti ₃ C ₂ -MWCNT/Graphite	10–400	–	7	[36]
	XSBR-PEDOT:PSS-AMWCNTs-AuNPs/SPE	50–600	2.1 (Linear fit)	3.2	[21]
			6.5 (Pulse voltammetry)	1.3	
	Ag/PEDOT:PSS/MXene/CuO/MWCNT	1–2 000	1 750	0.01	[37]
	Ag/PEDOT:PSS/MWCNT/MoS ₂	0.01–8 500	1 700	0.055	[38]

Note: FPCB is a flexible substrate, the full name of which is flexible printed circuit board.

为克服传统血糖监测的侵入性缺陷,酶促型葡萄糖传感器的研究重点已转向基于汗液、尿液和唾液等体液的非侵入

式监测。针对不同体液的特性,研究人员开发了多种适配的酶促型传感器:Lin 等^[31]构建了基于水凝胶贴片和丝网印刷

碳电极(SPCE)与PEDOT/普鲁士蓝(PB)纳米复合材料的传感器,实现了汗液葡萄糖的连续监测;Montero-Jimenez等^[32]则面向尿液这种易于获取但葡萄糖反映历史水平的样本,创新性地采用了有机电化学晶体管架构,将葡萄糖氧化酶固定在PEDOT-聚烯丙胺盐酸盐(PAH)通道构建叉指电极(IDEs),通过感知酶反应导致的局部pH变化来间接监测葡萄糖;Baruah等^[33]针对唾液中葡萄糖浓度极低的挑战,开发了AuNPs/WS₂/PEDOT:PSS和AuNPs/GO/PEDOT:PSS三元复合电极(GO为氧化石墨烯),显著提升了监测灵敏度。

由于氧化铟锡(ITO)玻璃电极成本高,且不利于体液收集,纸基柔性电极成为了研究热点。Li等^[34]开发了一种基于导电水凝胶-纸贴片(HPP)的汗液葡萄糖传感器。该研究通过在纸纤维上原位构建PEDOT:PSS导电水凝胶,直接作为高灵敏度葡萄糖传感器的基底。随后,通过恒电位法电沉积PtNPs并固定GOx,所构建的传感器对汗液葡萄糖表现出高灵敏度(3.259 9 A·m/mol)与低检测限(10.3 μmol/L),该电极对比传统的商用电极,在低频区有着更低的阻抗。Pan等^[35]首次将Mxene用于可穿戴汗液葡萄糖传感器,该传感器对葡萄糖表现出优异的催化性能,灵敏度高达0.217 A·m/mol,检测限低至1.9 μmol/L。Moradi等^[36]进一步采用PEDOT:PSS/Ti₃C₂/MWCNT复合介体,显著提升了电子转移速率,并将工作电位降至0.37 V,有效避免了干扰物质的氧化。Fang等^[19]通过优化PEDOT:PSS在纸基上的成型工艺,构建的传感器在保持高灵敏度(10.58 A·m/mol)的同时,展现出优异的机械柔性和稳定性。

酶促型PEDOT葡萄糖传感器虽然具备高灵敏度和优异选择性,但其核心生物元件——GOx易受温度、pH值等环境因素影响而失活,限制了传感器的长期稳定性和使用寿命。为解决这一瓶颈问题,非酶型PEDOT葡萄糖传感器应运而生,这种传感器通过PEDOT与具有直接电催化活性的纳米材料复合,无需酶参与就能催化葡萄糖氧化,从而在复杂生理环境中展现出更优的长期稳定性。Chen等^[21]通过水热法在胺基化多壁碳纳米管(AMWCNTs)上原位合成AuNPs,构建了高效的催化单元;再利用XSBP的羧基与AMWCNTs的胺基形成交联网络,并与高导电的PEDOT:PSS复合,最终集成于丝网印刷电极(SPE)上,开发了一种基于XSBP-PEDOT:PSS-AMWCNTs/AuNPs复合材料的可穿戴非酶传感器。该传感器在中性条件下(pH=7.4)即可实现对葡萄糖的直接电催化氧化,线性范围为50~600 μmol/L,检测限低至3.2 μmol/L,灵敏度为0.021 A·m/mol。

为了进一步突破性能极限,科研人员将不同材料进行多元复合,Farahmandpour等^[37]提出可绘制于纸基的MXene增强场效应晶体管(FET)传感器,采用MXene/CuO/MWCNT三元复合通道,实现了毫安级电流输出与0.01 μmol/L的检测限,并集成pH与温度传感单元,有效克服汗液环境中多变量干扰。Farahmandpour等^[38]还开发了面向唾液葡萄糖检测的MWCNT/MXene/MoS₂三元复合FET传感器,该器件具备

1 700 μA/(mmol/L)的灵敏度、500 pmol/L的检测下限及0.01 μmol/L~8.5 mmol/L的宽线性范围。

2.3 尿酸监测

PEDOT及其衍生物对尿酸的监测基于电催化氧化反应,尿酸在电极表面失去电子被氧化为尿囊素与CO₂,反应式为:UA+2H₂O→Allt+CO₂+2H⁺+2e⁻,其中UA为尿酸、Allt为尿囊素。

例如,Xu等^[39]采用电化学凝胶法,在电极表面原位构建了多孔PEDOT:PSS水凝胶。这种结构凭借其高导电性与大比表面积,使传感器对汗液尿酸表现出8.75 A·m/mol的高灵敏度、1.2 μmol/L的低检测限及2.0~250 μmol/L的宽线性范围,并在25 d内保持95%以上的信号稳定性。其人体汗液检测结果与标准方法高度吻合(决定系数R²=0.993),成功实现了高准确度的可穿戴尿酸监测。

为了提高尿酸传感器的性能,科研人员引入其他材料进行复合,Huang等^[40]开发了一种PEDOT-GO(氧化石墨烯)复合材料的纸基电化学传感器,用于唾液尿酸监测。该传感器在2~1 000 μmol/L范围内呈良好线性,检测限为0.75 μmol/L,并能有效抵抗抗坏血酸和多巴胺的干扰。实际唾液样本无需前处理即可直接检测,检测结果与临床方法一致,重复性良好[相对标准偏差(RSD)=3.19%],在10 d内稳定性保持在98.5%以上。

Putra等^[41]采用电化学还原氧化石墨烯(rGO)与PEDOT:PSS复合修饰玻碳电极,构建了一种用于尿酸监测的电化学传感器。该传感器在10~100 μmol/L范围内呈现良好线性,检测限为1.08 μmol/L,并能与多巴胺共存条件下实现尿酸的选择性测定。在实际唾液样本中,该传感器表现出良好的准确性,检测结果与商业传感器一致,且具备优异的重复性(RSD=2.87%)和连续5天的稳定性。

张永琦^[42]制备了AuNRs@PEDOT:PSS/PEG纳米复合材料用于同时检测左旋多巴和尿酸,最终组装的传感器能够在0~500 μmol/L范围内同时检测左旋多巴和尿酸。Li等^[43]通过将石墨炔(GDY)与PEDOT:PSS复合,构建了高稳定性的GDY@PEDOT:PSS异质结构电化学传感器,用于汗液尿酸的超灵敏检测。该传感器在0.03 μmol/L~7 mmol/L的宽浓度范围内呈现双段线性响应,检测限低至6 nmol/L,并具备卓越的抗干扰性能。其最大亮点在于,在长达35 d的稳定性测试中,能够保持98.1%的初始响应,这一成绩达到了当前尿酸传感器的最优水平。

近年来,有机电化学晶体管(OECT)的兴起,进一步拓展了PEDOT尿酸传感器的应用边界。Ceccardi等^[44]开发了一种使用PEDOT:PSS的OECT传感器,采用电位动态检测技术实现对唾液中尿酸的高精度、免标记检测。该传感器在10~350 μmol/L范围内表现出59 μS(单位浓度数量级变化)的高灵敏度,检测限达1 μmol/L,并具备优异的重复性(RSD=5%)与再现性(RSD=8%)。其在真实人唾液样本中,无需复杂前处理或功能化修饰即可实现准确测定,检测结果经商用

比色法验证可靠。该传感器进一步与便携式电子读出系统集成,支持蓝牙传输至智能手机,展现出在即时检测场景下的良好应用潜力。

2.4 乳酸监测

乳酸(L-lactate)作为人体无氧糖酵解的核心代谢产物,其浓度变化是反映运动疲劳、组织缺氧及代谢性疾病(如乳酸酸中毒、糖尿病并发症)的关键指标。在乳酸监测应用中,所有传感器均以酶促氧化-电化学信号转换为核心机制。在氧气参与下,乳酸氧化酶(LOx)作为生物识别元件,特异性催化乳酸氧化为丙酮酸,同时生成 H_2O_2 ,生成的 H_2O_2 在PEDOT电极表面发生氧化反应,失去电子生成氧气与氢离子,产生与乳酸浓度正相关的电流信号。

为了解决LOx固定稳定性不足、电子传输效率低及抗干扰能力弱等问题,研究人员将PEDOT与柔性聚合物和纳米材料进行复合,Babeli等^[45]依托藻酸盐(Alg)/PEDOT/石墨烯纳米片(GNP)复合水凝胶构建传感器,利用Alg的三维网络结构实现LOx的均匀分散,避免酶团聚失活,同时借助GNP

的“电子桥梁”作用,加速 H_2O_2 与PEDOT间的电荷转移,最终,该传感器对乳酸呈现0.1~5 mmol/L(检测限0.4 mmol/L)与10~100 mmol/L(检测限3.5 mmol/L)的双线性响应,且具备0.6 s超快速自修复能力,首次验证了PEDOT水凝胶在柔性乳酸监测场景中的应用潜力。Meng等^[46]将PEDOT与激光诱导石墨烯(LIG)复合,LIG提供多孔支撑,PB降低 H_2O_2 过电位,传感器灵敏度为11.83 $\mu A/(mmol/L)$,该器件可折叠为腕带式,实现了平面到可穿戴的形态突破。

Zhu等^[47]以1-乙基-3-(3-二甲胺基丙基)碳二亚胺-*N*-羟基琥珀酰亚胺(EDC/S-NHS)与壳聚糖实现LOx“共价-氢键”双固定,传感器线性范围0.25~40 mmol/L ($R^2=0.9766$),检测限0.083 mmol/L,25 d储存活性损失<5%。

Promsuwan等^[48]针对抗干扰性能进一步优化,开发了聚丙烯酸(PAA):PEDOT-PB复合传感器(如图2所示),PAA羧基能够排斥阴离子干扰,PB将 H_2O_2 还原过电位降至0.05 V,对乳酸检测限1.45 $\mu mol/L$,在人工汗液中经过2 000 s检测,电流保留89.7%。

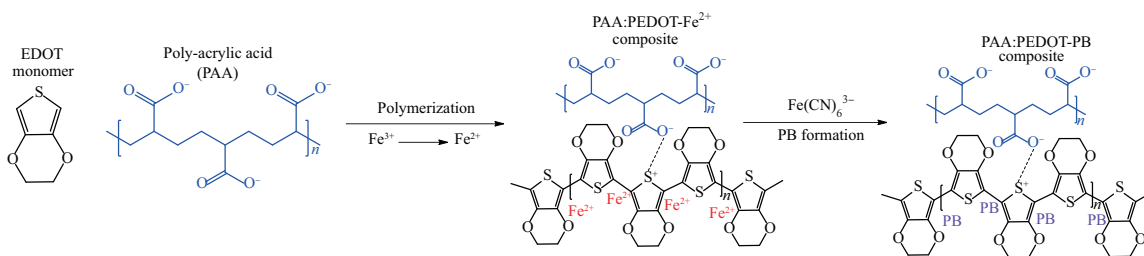


图2 PAA:PEDOT-PB复合传感器的制备和机理

Fig. 2 Fabrication and mechanism of PAA:PEDOT-PB composite sensor

为了提高检测的灵敏度和解决传统传感器皮肤适配性问题,研究人员引入OECT结构并结合纺织基底加以解决。Shen等^[49]以电纺聚氟乙烯(PVF)纳米纤维为基底,通过“MXene-PEDOT:PSS”构建OECT,MXene增强了界面结合与导电性,全氟磺酸型质子交换膜(Nafion)减少了干扰,传感器线性范围1 nmol/L~100 mmol/L,响应时间0.5 s,还可编织入织物,经过2 500次弯曲后,电阻率变化小于0.06 $\Omega \cdot cm$ 。Tao等^[50]在PET织物上构建“耗尽-积累”双模式OECT,耗尽型灵敏度69.97 mV(单位浓度数量级变化),积累型47.8 mV(单位浓度数量级变化),均在100 pmol/L~10 mmol/L线性响应($R^2>0.93$),同时织物基底提升了佩戴的舒适性。

为了解决可穿戴设备的供电问题,实现“检测-供电一体化”,Sun等^[51]在传统三电极体系基础上,将传感器与生物燃料电池(BFC)结合。该系统以LOx/rGO/碳布(CCE)为阳极、胆红素氧化酶(BOx)/rGO/CCE为阴极,PEDOT:PSS/亲水聚氨酯(HPU)复合水凝胶为电解质。在阳极,LOx催化乳酸氧化产生电子;在阴极,BOx催化 O_2 还原消耗电子,形成自发电流回路,电流大小与乳酸浓度呈正相关。

2.5 离子监测

人体体液中钠(Na^+)、钾(K^+)、氯(Cl^-)等关键电解质离子的浓度平衡,是维持神经传导、肌肉收缩及体液渗透压等生

理功能的核心,这些离子浓度异常会直接导致脱水、低钾血症、囊性纤维化及口腔炎症等疾病^[52-53]。传统的离子检测依赖高效液相色谱、质谱等大型仪器,操作复杂且无法实时监测;血液采样等侵入式方法则存在疼痛与感染风险,难以满足长期动态监测需求^[54]。

使用PEDOT及其衍生物的离子传感器,核心原理是通过离子选择性膜(ISM)或特定载体实现对目标离子的特异性识别,再利用PEDOT及其衍生物的电子-离子双导电性,将离子浓度变化转化为电位、电流等可量化的电化学信号(例如,目标离子与载体结合后引发PEDOT材料掺杂/脱掺杂,改变材料导电性,进而输出浓度信息)^[55]。

Wang等^[56]引入MWCNT修饰棉纤维,开发了基于纤维有机电化学晶体管(FECT)的钾离子传感器,通过在其栅极修饰钾离子选择性膜,实现了对 K^+ 的高性能检测。该传感器在1~1 000 nmol/L浓度范围内表现出高灵敏度,检测限低至1 nmol/L,响应时间小于23 s。得益于离子选择性膜,即使面对 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等常见干扰离子(浓度高出2~3个数量级),传感器仍具备优异的选择性。

Ma等^[57]进一步开发了一种基于鞘芯结构纳米纤维传感纱线(TPFV/PPP yarn)的汗液钾离子传感器,实现了对 K^+ 的高灵敏、快速、稳定监测。该传感器采用电辅助浸渍纺技

术连续制备,以PEDOT:PSS修饰的碳纤维为导电芯层,负载缬氨霉素(K^+ 特异性载体)的聚氨酯/聚丙烯腈/造孔剂(TPU/PAN/F127)纳米纤维为选择性皮层,具备近能斯特响应[54.26 mV(单位浓度数量级变化)]、超快响应时间(1.7 s)和极低检测限(0.027 mmol/L)。其互联多孔皮层结构可快速捕获并储存汗液,结合高透气性与耐磨性(>5 000次摩擦循环),在人体运动中实现了实时、原位、无线传输的 K^+ 动态监测,并展现出良好的生物相容性与抗干扰性能。

Li等^[58]提出了一种PEDOT:PSS修饰棉纱的双电极结构离子选择性传感器,进一步简化了制备流程并提升了穿戴适用性。该研究通过调控棉纱在PEDOT:PSS溶液中的浸渍时间(2~12 s),实现了对传感器电阻的精确控制,该传感器在空气中连续5天稳定性良好,在弯曲角度变化下电阻波动可忽略,展现出优异的机械柔性与环境适应性。通过在PEDOT:PSS涂层外分别集成 Na^+ 与 K^+ 离子选择性膜,传感器在1~50 mmol/L浓度范围内对目标离子表现出高灵敏度[Na^+ : 1 182.67 Ω (单位浓度数量级变化), K^+ : 768.64 Ω (单位浓度数量级变化)]与强选择性,即便在干扰离子存在下,仍能保持稳定响应。

为了提高离子传感器的检测上限,研究人员将多个PEDOT离子选择性电极集成,基于离子识别-信号转换原理,利用不同离子载体的特异性,实现对样本中多种离子的同步检测,为生理状态评估提供全面数据。

Urbanowicz等^[53]开发微型多传感器平台(MP-ISEs),以直径500 μm 的金丝为基底,恒电流聚合制备PEDOT:PSS中间层(除 Cl^- 电极外),然后分别涂覆对应离子选择性膜(Na^+ 膜含钠载体X、 K^+ 膜含缬氨霉素、 Cl^- 膜含TDMACl等)。不同离子与各自载体结合后独立引发PEDOT信号变化,各电极灵敏度符合能斯特模型[Na^+ (56 $\pm$ 1) mV(单位浓度数量级变化)、 K^+ (58 $\pm$ 1) mV(单位浓度数量级变化)、 Cl^- (-54 $\pm$ 2) mV(单位浓度数量级变化)]。

Zhang等^[59]以rGO为基底,在PEDOT:PSS导电层分别修饰 Na^+ (钠载体X)与 K^+ (缬氨霉素)选择性膜,集成信号处理电路, Na^+ 、 K^+ 通过膜与载体结合后,会改变PEDOT导电性,灵敏度分别为42.5、51.1 mV(单位浓度数量级变化)。

Li等^[60]采用微加工技术制备16通道PEDOT:PSS OECT阵列,旋涂 Na^+ / K^+ 选择性膜(膜厚600 nm),并集成微流控单元,不同离子结合载体后,会调控对应OECT通道掺杂状态, Na^+ 、 K^+ 灵敏度分别为0.039、0.058 mA(单位浓度数量级变化),响应时间小于5 s,实现同步精准检测。

3 结语和展望

PEDOT及其衍生物凭借良好导电性、化学稳定性、生物相容性与易加工性,成为人体代谢物监测传感器的核心功能材料。通过与PSS复合优化水溶性和成膜性后,再经溶剂掺杂、酸处理提升导电性,与柔性聚合物复合或制备水凝胶增强机械柔韧性,复合金属纳米材料等功能性材料强化催化活性等多元调控策略,有效突破了单一材料的性能瓶颈。在应

用层面,使用PEDOT及其衍生物材料的传感器已实现对pH、葡萄糖、尿酸、乳酸及钠、钾等关键代谢物和离子的精准检测,覆盖汗液、唾液、尿液、伤口渗出液等多类体液场景,检测性能持续优化,部分传感器已具备柔性穿戴、实时监测、无线传输等特性,初步满足生理监测实际需求,为疾病早期筛查、健康动态评估、运动生理反馈及个性化医疗提供了可靠技术支撑。尽管成果显著,但要实现其在大规模健康管理与精准医疗中的应用,仍需在以下两个方面寻求突破。

(1)传感器的集成度不够。

多数传感器仅能检测单一或两种代谢物,无法覆盖多类关键生理标志物,难以构建完整生理信息图谱支撑疾病诊断与健康评估,且多数仅局限于检测功能,缺乏与信号处理、数据传输、供电等模块的协同整合,部分多检测单元集成设计还存在结构复杂、信号干扰、体积大等问题,适配性与便捷性不足。未来可从两个方面提升集成度:一是依托微流控技术构建多通道芯片,将针对不同代谢物的PEDOT敏感单元阵列化排布,结合喷墨打印等工艺实现微型化“一芯多检”;二是整合PEDOT-OECT信号放大单元、无线传输模块及生物燃料电池,实现“检测-信号-传输-供电”一体化。

(2)传感器的抗污染能力和使用寿命有待提高。

一方面,传感器在汗液、唾液等复杂体液环境中,易受蛋白质、杂质离子等吸附或干扰,导致敏感层活性下降、检测精度偏移;另一方面,酶促型传感器中的生物酶(如葡萄糖氧化酶、乳酸氧化酶)易受温度、pH波动影响失活,非酶型传感器的催化活性也会随使用时间衰减,且现有封装技术难以隔绝外界环境侵蚀,进一步缩短使用寿命,进而无法满足长期连续监测需求。未来可从两个方面突破:一是通过表面改性构建抗污染涂层,如在PEDOT敏感层表面修饰亲水性聚合物(如聚乙二醇)或防吸附纳米膜,减少体液中杂质的吸附与干扰;二是改进封装工艺,采用柔性、生物相容性好的封装材料(如聚酰亚胺、水凝胶),在保障体液渗透的同时隔绝外界污染,结合器件结构优化减少机械形变对敏感层的损伤,延长传感器有效使用寿命。

参考文献

- [1] 丁林,等.医药前沿,2025,15(31):84-87.
DING Lin, et al. *Frontiers in Medicine*, 2025, 15(31):84-87.
- [2] 王海伦,等.临军医学杂志,2024,52(4):418-424.
WANG Hailun, et al. *Military Medical Journal*, 2024, 52(4): 418-424.
- [3] 苗辉.数理医药学杂志,2021,34(6):858-860.
MIAO Hui, et al. *Journal of Mathematical Medicine*, 2021, 34(6): 858-860.
- [4] ZHANG X L, et al. *Food Research International*, 2025, 209. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.116279.
- [5] SCHIRMER W, et al. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2023, 29(5/6):326-337.
- [6] XU J, et al. *Diagnostics*, 2022, 12(9). DOI: 10.3390/diagnostics12092184.
- [7] JI H C, et al. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(9):5 629-5 637.

- [8] 张帆,等.纺织科技进展,2024,46(2):1-7.
ZHANG Fan, et al. *Advances in Textile Technology*, 2024, 46(2): 1-7.
- [9] 张天永,等.化学进展,2021,33(3):417-425.
ZHANG Tianyong, et al. *Chemical Advances*, 2021, 33(3): 417-425.
- [10] 赵梦珂,等.林学化学与工业,2025,45(5):63-71.
ZHAO Mengke, et al. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2025, 45(5):63-71.
- [11] SONG I H, et al. *Applied Surface Science*, 2020, 529. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147176.
- [12] QIAN M H, et al. *The Journal of Chemical Physics*, 2025, 163 (19). DOI:10.1063/5.0292786.
- [13] ZHANG E H, et al. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 77. DOI: 10.1016/j.surf.2025.108007.
- [14] TSENG H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (11):13 384-13 398.
- [15] SMITH R E, et al. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2019, 287: 338-345.
- [16] CHEN A X, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(31): 38 143-38 153.
- [17] KIM N, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26(14):2 268-2 272.
- [18] REID D O, et al. *Sensors*, 2019, 19(19). DOI:10.3390/s19194213.
- [19] FANG S Y, et al. *Microchemical Journal*, 2025, 212. DOI: 10.1016/j.microc.2025.113555.
- [20] VERPOORTEN E, et al. *Sensors*, 2021, 21(12). DOI: 10.3390/s21124110.
- [21] CHEN Y H, et al. *Talanta*, 2024, 278. DOI: 10.1016/j.talanta.2024.126499.
- [22] LOU X Y, et al. *Microchemical Journal*, 2025, 214. DOI:10.1016/j.microc.2025.114122.
- [23] PENG H L, et al. *ACS Sensors*, 2024, 9(6):3 296-3 306.
- [24] ZHANG S, et al. *Advanced Functional Materials*, 2025. DOI: 10.1002/adfm.202501970.
- [25] MEGCHUM-RUEDAS C A, et al. *Measurement*, 2024, 233. DOI: 10.1016/j.measurement.2024.114750.
- [26] MASSAGLIA G, et al. *Nanomaterials*. 2024, 14(24). DOI: 10.3390/nano14242008.
- [27] MARIANI F, et al. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10 (26):22 474-22 484.
- [28] 王振兴.基于有机电化学晶体管的pH传感器制备[D].太原:太原理工大学,2023.
WANG Zhenxing. Fabrication of pH sensor based on organic electrochemical transistor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [29] VACCA A, et al. *RSC Advances*, 2015, 5. DOI: 10.1039/c5ra15295j.
- [30] ZAHED M A, et al. *Biosens Bioelectron*, 2020, 160. DOI:10.1016/j.bios.2020.112220.
- [31] LIN P H, et al. *Talanta*, 2022, 241. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.123187.
- [32] MONTERO-JIMENEZ M, et al. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2025, 978. DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118867.
- [33] BARUAH S, et al. *Microchemical Journal*, 2024, 206. DOI: 10.1016/j.microc.2024.111411.
- [34] LI T Y, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 198. DOI: 10.1016/j.bios.2021.113855.
- [35] PAN Y W, et al. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2024, 401. DOI:10.1016/j.snb.2023.135055.
- [36] MORADI S, et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 973. DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118675.
- [37] FARAHMANDPOUR M, et al. *Scientific Reports*, 2025, 15(1). DOI:10.1038/s41598-025-00533-1.
- [38] FARAHMANDPOUR M, et al. *Journal of alloys and compounds*, 2025, 1014. DOI:10.1016/j.jallcom.2025.178715.
- [39] XU Z Y, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 348. DOI:10.1016/j.snb.2021.130674.
- [40] HUANG X, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1103:75-83.
- [41] PUTRA B R, et al. *Analytical Sciences*, 2022, 38(1):157-166.
- [42] 张永琦.用于左旋多巴和尿酸检测的无酶传感器研究[D].桂林:广西师范大学,2024.
ZHANG Yongqi. Enzyme-free sensors for detecting levodopa and uric acid[D]. Guilin:Guangxi Normal University, 2024.
- [43] LI Y P, et al. *Microchimica Acta*. 2024, 191(5). DOI: 10.1007/s00604-024-06311-6.
- [44] CECCARDI F, et al. *Electrochimica acta*, 2025, 519. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.145834.
- [45] BABELI I, et al. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 193:1 237-1 248.
- [46] MENG L Y, et al. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13 (45):54 456-54 465.
- [47] ZHU C H, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 617:454-462.
- [48] PROMSUWAN K, et al. *Materials Today Chemistry*, 2024, 40. DOI:10.1016/j.mtchem.2024.102271.
- [49] SHEN Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146008.
- [50] TAO Y, et al. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 290. DOI:10.1016/j.mseb.2023.116356.
- [51] SUN J, et al. *Biosensors & bioelectronics*, 2025, 277. DOI: 10.1016/j.bios.2025.117303.
- [52] URBANOWICZ M, et al. *Electroanalysis*, 2017, 29(10): 2 232-2 238.
- [53] URBANOWICZ M, et al. *Journal of solid state electrochemistry*, 2019, 23(12):3 299-3 308.
- [54] LIU Y F, et al. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(7). DOI:10.1016/j.ijoes.2023.100181.
- [55] COPPEDE N, et al. *Organic Electronics*, 2020, 78. DOI:10.1016/j.orgel.2019.105579.
- [56] WANG Y, et al. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 278. DOI:10.1016/j.mseb.2022.115657.
- [57] MA X D, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(14): 18 202-18 212.
- [58] LI C L, et al. *physica status solidi (a)*, 2024, 221(19). DOI: 10.1002/pssa.202400086.
- [59] ZHANG H W, et al. *Sensor Review*, 2022, 42(1):76-88.
- [60] LI C L, et al. *Electrochimica Acta*, 2024, 507. DOI:10.1016/j.electacta.2024.145111.