

DOI:10.13475/j.fzxb.20200704206

# 钴酞菁与碳纳米管共修饰碳纤维织物传感器的制备及其电化学性能

张润可, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘 要** 为探索钴酞菁(CoPc)/碳纳米管(CNT)柔性葡萄糖传感器在葡萄糖检测中的应用,制备了一种 CoPc 和 CNT 共修饰的柔性碳纤维织物(CFT)修饰电极,并利用电化学工作站的银/氯化银参比电极和铂对电极与其共同组成三电极体系的葡萄糖传感器。借助扫描电子显微镜对修饰电极进行表征,采用循环伏安法、电化学阻抗图谱法、时间-电流曲线法研究葡萄糖传感器的电化学性能。结果表明:该修饰电极具有良好的导电性和电子转移能力,葡萄糖检测线性范围为  $4 \times 10^{-3} \sim 2.6$  mmol/L,检测限为  $1.4 \mu\text{mol/L}$  (信噪比为 3),灵敏度为  $231 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mmol}$ ;该修饰电极在检测葡萄糖时具有较好的重复性,测试 10 次后其响应电流仍可达到初始值的 94.6%,且对果糖、蔗糖、乳糖、半乳糖、抗坏血酸、多巴胺、尿酸等物质具有较强的抗干扰性能。

**关键词** 钴酞菁;碳纳米管;碳纤维织物;电化学性能;葡萄糖检测;传感器

中图分类号:O 657.15;TB 332 文献标志码:A

## Preparation and electrochemical properties of carbon fiber fabric sensors co-modified by cobalt phthalocyanine and carbon nanotubes

ZHANG Runke, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** In order to explore the application of cobalt phthalocyanine (CoPc)/carbon nanotube (CNT) flexible glucose sensors for glucose detection, a flexible carbon fiber fabric (CFT) glucose sensor based on CoPc and CNT modification were prepared. The Ag/AgCl reference electrode and platinum counter electrode of electrochemical workstation were used to form the three-electrode glucose sensor. The modified electrode was characterized by scanning electron microscope, and the electrochemical properties of the glucose sensor was studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and time-current curve. The results show that the modified electrode has good conductivity and fast electron transfer capability, and its linear range for glucose detection is found to be  $4 \times 10^{-3} \sim 2.6$  mmol/L, the detection limit can be as low as  $1.4 \mu\text{mol/L}$  (signal-noise ratio is 3), and the sensitivity is as high as  $231 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mmol}$ . In addition, the modified electrode has good repeatability in detecting glucose, and the responsive current could still reach 94.6% of the initial value after ten cyclic measurements. It show strong anti-interference performance against fructose, sucrose, lactose, galactose, ascorbic acid, dopamine, uric acid and other substances.

**Keywords** cobalt phthalocyanine; carbon nanotubes; carbon fiber fabric; electrochemical property; glucose detection; sensor

目前,糖尿病已成为严重威胁人类健康的疾病之一。糖尿病患者的诊断和治疗需要对体内葡萄糖水平进行准确的监测和控制,因此,葡萄糖传感器在

糖尿病管理、临床诊断和环境监测中起着至关重要的作用,引起了研究人员的广泛关注<sup>[1]</sup>。葡萄糖氧化酶(GOx)具有良好的催化效率、较高的选择性和较低

收稿日期:2020-07-17 修回日期:2020-12-29

第一作者:张润可(1995—),女,硕士生。主要研究方向为柔性传感器。

通信作者:吕汪洋(1982—),男,教授,博士。主要研究方向为功能性纤维及功能高分子材料。E-mail: luwy@zstu.edu.cn。

的检测限,被广泛应用于制备葡萄糖传感器<sup>[2]</sup>。然而,GOx 通常需要在 pH 值为 6~7、低于 37 °C 的温度下储存,稳定性较差且制备成本高,纯化过程复杂<sup>[3-4]</sup>,而非酶葡萄糖传感器具有稳定性好、重复性高、成本低的优点,是目前研究的热点<sup>[5]</sup>。

金属酞菁(MPc,如钴酞菁(CoPc)、铜酞菁(CuPc)和铁酞菁(FePc))的中心金属离子可与反应物可逆结合,对许多常见的化学物质如过氧化氢<sup>[6]</sup>、亚硝酸盐<sup>[7]</sup>、葡萄糖<sup>[8]</sup>等的氧化具有良好的电催化活性。然而,MPc 的导电性和电化学活性较差,必须使用导电材料作为载体<sup>[9]</sup>。碳纳米管(CNT)具有独特的一维纳米结构,优异的导电性,良好的化学和热稳定性,较好的吸附性能,已被应用于催化剂载体<sup>[10-11]</sup>。另外,碳纳米材料与酞菁间强烈的  $\pi$ - $\pi$  作用力可形成更稳定的复合材料<sup>[12]</sup>,因此,碳纳米管是一种能与金属酞菁形成非酶葡萄糖传感器的重要催化剂载体。

碳纤维织物(CFT)是由 2 个方向的碳纤维束编织成的柔性碳材料,可在弯曲变形过程中提供精确的生化信息,还具有比表面积高、导电性能好、耐腐蚀、化学稳定性好等优点,已被广泛应用于导电基底<sup>[13]</sup>。为此,本文以碳纤维织物为工作电极,负载钴酞菁和碳纳米管复合物制备 CoPc/CNT/CFT 修饰电极,并探究其用于电化学检测葡萄糖的效果,为制备可穿戴葡萄糖传感器提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

材料:碳纳米管(CNT),东京化成业株式会社;全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物(nafion),杜邦(中国)集团有限公司;氢氧化钠(NaOH)、葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ ),分析纯,杭州精细化工有限公司;钴酞菁(CoPc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、蔗糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )、果糖( $C_6H_{12}O_6$ )、乳糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )、半乳糖( $C_6H_{12}O_6$ )、多巴胺( $C_8H_{12}O_2N$ )、抗坏血酸( $C_6H_8O_6$ )、尿酸( $C_5H_4N_4O_3$ )、亚铁氰化钾( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;碳纤维织物(CFT),台湾碳能科技有限公司。

仪器:DHG-9241A 型电热恒温干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;CHI760E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;ULTRA-55 型场发射扫描电子显微镜,卡尔·蔡司股份公司。

### 1.2 电极的制备

#### 1.2.1 CoPc/CNT 和 CoPc 修饰材料的制备

将 1.0 mg CNT 加入至 1.0 mL DMF 溶液中,在

封闭玻璃瓶中超声 3 h;然后将 3.0 mg CoPc 和 10  $\mu$ L nafion 溶液添加至 CNT 分散液中继续超声 1 h,混合均匀得到 CoPc/CNT 修饰材料。同时,将 3.0 mg CoPc 和 10  $\mu$ L nafion 加入至 1.0 mL DMF 溶液中超声 1 h,混合均匀得到 CoPc 修饰材料。

#### 1.2.2 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的制备

首先,对碳纤维织物进行预处理。将碳纤维织物裁成长方形(1 cm $\times$ 2 cm)放入丙酮中,浸泡 2 h 后用乙醇冲洗,然后用去离子水浸泡 5 h 清洗,直至滤液呈中性,置于 60 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h 后得到 CFT 电极。

采用滴涂法对预处理后的 CFT 电极进行修饰处理。用 20  $\mu$ L 微量注射器取 20.0  $\mu$ L CoPc/CNT 修饰材料均匀滴涂在 CFT 电极表面,在 60 °C 的烘箱中干燥 24 h,溶剂挥发后得到 CoPc/CNT/CFT 修饰电极。同时制备了 CoPc/CFT 修饰电极作为对比,用 20  $\mu$ L 微量注射器取 20.0  $\mu$ L CoPc 修饰材料均匀滴涂在 CFT 电极表面,制备方法同上。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 形貌观察

将 CoPc/CNT/CFT 修饰电极剪成合适大小,用导电胶贴在载物台上,在 10 kV 加速电压下于场发射扫描电子显微镜上观察试样的表面形貌;同时,在 1 000 倍放大倍数下检测 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的表面元素,得到 X 射线能谱(EDS)图。

#### 1.3.2 电化学性能测试

电化学性能测试均在电化学工作站上进行。利用电化学工作站的 Ag/AgCl 参比电极和铂片对电极,与 CoPc/CNT/CFT 修饰电极共同组成三电极体系葡萄糖传感器。进行电化学测试之前,对 CoPc/CNT/CFT 修饰电极进行预处理,在 0.1 mol/L NaOH 中以 50 mV/s 的扫描速率,将电极在 -1.0~1.0 V 之间进行 10 个循环极化,去除可能的表面污染。

电化学阻抗图谱(EIS)测试:葡萄糖传感器应具有良好的导电性,本文用电化学阻抗法评估 CFT 电极、CoPc/CFT 和 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的导电性和电子传输速率。在  $1 \sim 1 \times 10^5$  Hz 频率范围,0.1 mol/L NaOH 中,使用电化学工作站对电极进行 EIS 测试。

循环伏安(CV)测试:通过循环伏安测试法可评估不同修饰电极的导电性及电子传输速率,且通过氧化还原峰的高度变化验证修饰电极可对葡萄糖产生电流响应。使用电化学工作站获得不同修饰电极的循环伏安曲线,测试电解液为 5 mmol/L  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  溶液。实验在 0.1 mol/L NaOH 中进行,扫描速度为 50 mV/s,电位范围为 -0.8~1.0 V。

葡萄糖电化学检测:采用电化学工作站测试葡萄糖传感器的时间-电流曲线,得到葡萄糖检测的检测限、灵敏度和线性范围。测试时电解液为 0.1 mol/L NaOH 溶液,背景电压为 0.7 V。

葡萄糖电化学检测可重复性测试:采用时间-电流实验法用同一个 CoPc/CNT/CFT 修饰电极,检测 0.1 mol/L NaOH 溶液中对 0.1 mmol/L 葡萄糖的响应电流,每天测试一次,重复测试 10 d,以表征葡萄糖传感器检测的可重复性和稳定性。

抗干扰性测试:人的体液中除葡萄糖外,还存在果糖、蔗糖、乳糖、半乳糖、抗坏血酸、多巴胺、尿酸等物质,可能会在葡萄糖的检测中产生干扰电流。本文采用时间-电流测试法在 0.7 V 的电压下,在电化学工作站中,将 1.0 mmol/L 葡萄糖和 0.1 mmol/L 干扰物连续加入 0.1 mol/L NaOH 中进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 1 示出不同修饰电极的扫描电子显微镜照片。由图 1(a)可以看出,未被修饰的碳纤维织物表面光滑,碳纤维直径尺寸均匀,每根纤维直径约为 10  $\mu\text{m}$ ,碳纤维之间排列松散且相互接触。从图 1(b)可以看出,碳纤维上形成了少量的 CoPc 微晶。由图 1(c)可知,碳纤维织物负载了 CoPc 与 CNT,CNT 的引入能有效分散 CoPc,从而提高 CoPc 的活性位点,其中也包含一些 CoPc 微晶。

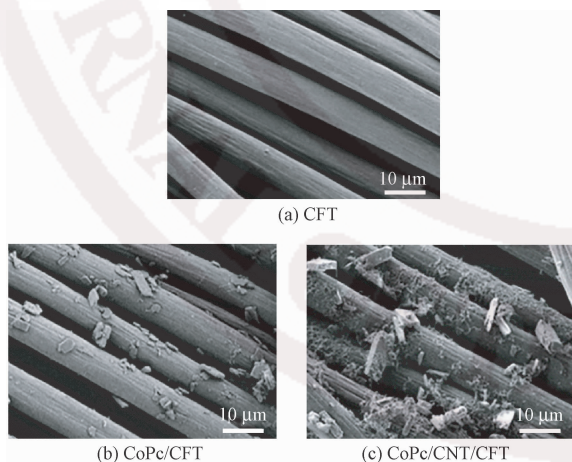


图 1 不同修饰电极的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of different modified electrodes

CoPc/CNT/CFT 修饰电极的 X 射线能谱图如图 2 所示。可以得出:修饰电极表面存在 C、N、O、Co 元素。其中,C 元素主要来自于碳纤维织物和碳纳米管,N、C 和 Co 主要来自钴酞菁。结合图 1 可以说明,本文成功制备了 CoPc/CNT/CFT 修饰电极。

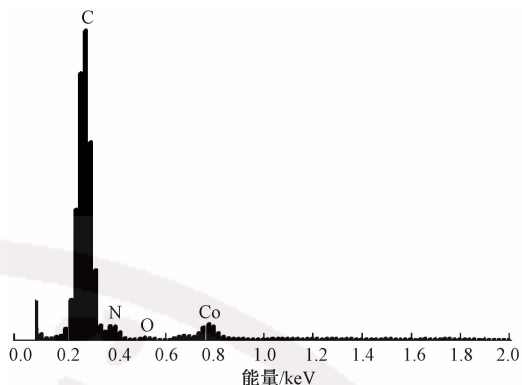
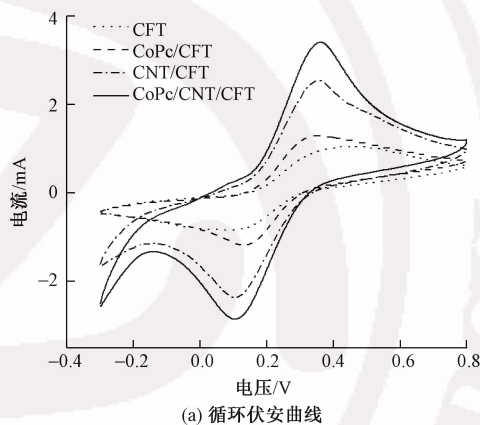


图 2 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的 EDS 图谱

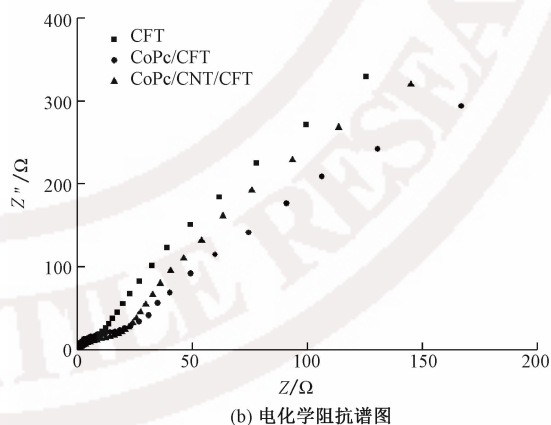
Fig. 2 EDS spectrum of CoPc/CNT/CFT modified electrode

### 2.2 电化学性能分析

未添加葡萄糖时,不同修饰电极的循环伏安曲线如图 3(a)所示。在 CFT 电极的 CV 曲线上可看到 1 对峰间距为 0.35 V 的弱氧化还原峰,表明铁氰化钾在 CFT 电极表面的电子转移速率缓慢。



(a) 循环伏安曲线



(b) 电化学阻抗谱图

图 3 不同修饰电极的循环伏安曲线和电化学阻抗谱图

Fig. 3 CV (a) and EIS (b) curves of different modified electrodes

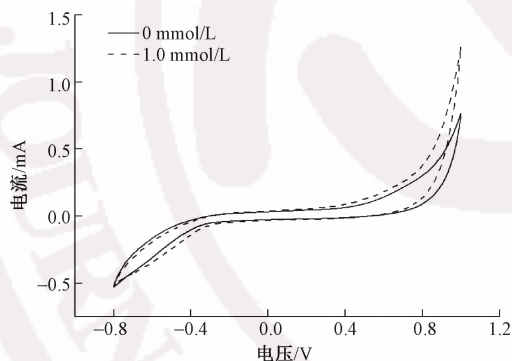
在 CFT 电极表面引入 CoPc 后,曲线的阳极和阴极峰间距缩小为 0.25 V,说明 CoPc 的引入使 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的氧化还原峰明显增强。这是由于 CNT 的引入不仅提高了电极界面的导电性,还为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的氧化还原位点提

供了更大的比表面积。综合以上分析可以得出,CoPc和CNT的结合协同使电极的电化学信号显著增强。

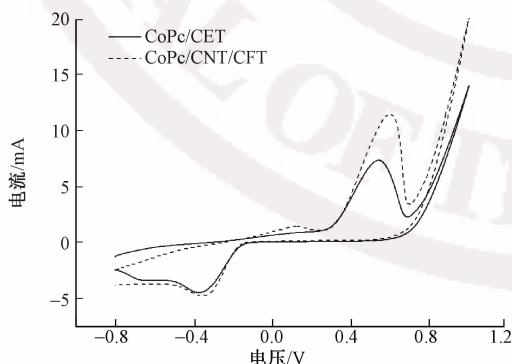
为进一步探索修饰电极的电化学性能,对其进行电化学阻抗谱(EIS)测试,结果如图3(b)所示。EIS用于研究电极以获得电解液和电极表面之间的电子转移信息,其通常包括半圆形部分和线性部分:高频的半圆部分是由EIS的电子转移电阻( $R_{ct}$ )决定的,半圆的直径相当于电子转移电阻;线性部分通常反映导电性和电子转移过程。由图3(b)可知:CFT电极的电阻很小,电子转移速度最快,其EIS曲线近似是一条直线;CoPc/CFT和CoPc/CNT/CFT修饰电极的EIS曲线的半圆直径都相对较大,说明其电极表面电子转移能力较CFT电极变差。相对于CoPc/CFT修饰电极,CoPc/CNT/CFT修饰电极的电阻较小,这说明CNT的修饰使电极表面的电子转移能力增强了。

### 2.3 葡萄糖电化学检测分析

图4(a)示出不同浓度葡萄糖下,CFT电极的循环伏安曲线。可以看出,无论是否添加葡萄糖,CFT电极均没有出现葡萄糖的氧化峰,说明未修饰电极对葡萄糖无直接电化学活性。



(a) 不同葡萄糖浓度下CFT电极的循环伏安曲线



(b) 添加葡萄糖后CoPc/CFT和CoPc/CNT/CFT修饰电极的循环伏安曲线

图4 不同修饰电极的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of different modified electrodes. (a) CV curves of CFT electrodes in different concentrations of glucose; (b) CV curves of CoPc/CFT and CoPc/CNT/CFT modified electrodes after adding glucose

图4(b)示出1.0 mmol/L葡萄糖存在时,CoPc/CFT和CoPc/CNT/CFT修饰电极的CV曲线。未添加葡萄糖时,CoPc/CNT/CFT修饰电极显示出1对氧化还原峰,电位分别为-0.35和0.16 V,对应于CoPc中的Co(III)/Co(II)和Co(II)/Co(III)。由图4(b)可知,当加入1.0 mmol/L葡萄糖时,CoPc/CFT修饰电极在0.54 V电位处增加了1个新的氧化峰,这表明其对葡萄糖的氧化具有很强的电催化活性。葡萄糖直接氧化的机制为:首先葡萄糖与Co(II)Pc形成络合物,在约0.16 V时Co(II)被氧化成Co(III);然后在0.6 V左右时,葡萄糖的络合物在游离的Co(III)辅助下被催化氧化,在此电位葡萄糖被检测。CoPc/CNT/CFT修饰电极对应的氧化电流更高,对应电位约为0.52 V。这是由于CNT的加入提高了电极表面的导电性,并为葡萄糖的催化氧化提供了更大的比表面积。

图5示出CoPc/CNT/CFT修饰电极在不同扫描速度下的CV曲线。可以看出,随着扫描速度的增加,葡萄糖的阳极峰正移,阴极峰负移,氧化峰电流的增加与扫描速度成正比,得到氧化峰电流与扫描速度的线性回归方程为 $y = 0.1034x + 0.0049$ (式中: $x$ 为扫描速度,mV/s; $y$ 为氧化峰电流,mA),相关系数 $R^2 = 0.997$ 。实验结果进一步证实,葡萄糖在电极表面的氧化是一个表面反应控制的过程,搅拌不会影响其反应速率。

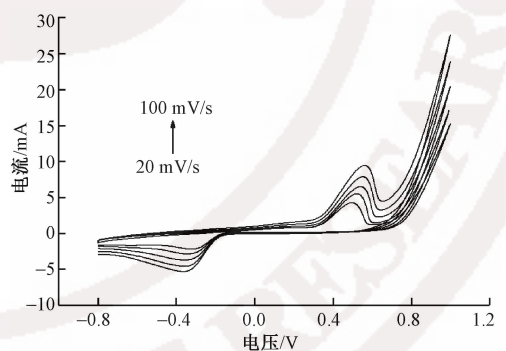


图5 在不同扫描速度下CoPc/CNT/CFT修饰电极的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of CoPc/CNT/CFT modified electrodes under different scan rate

图6示出CoPc/CNT/CFT修饰电极在0.7 V电压下连续添加葡萄糖(时间间隔为50 s)时的电流响应图。可以看出,随着葡萄糖的加入,CoPc/CNT/CFT修饰电极的响应电流迅速增加,这是因为单位时间内葡萄糖的浓度增大,使参与氧化反应失去电子的葡萄糖数量增多,从而使电流密度增大,表明CoPc/CNT/CFT修饰电极对葡萄糖检测具有优异的电催化性能。

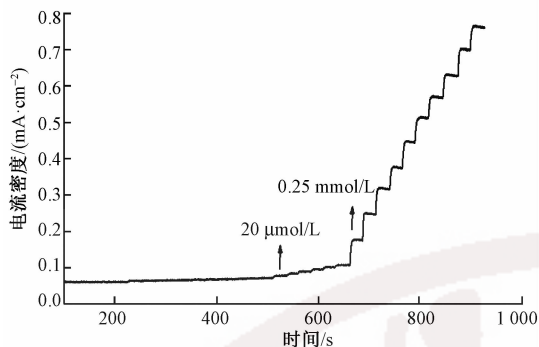


图6 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的电流响应曲线

Fig. 6 Amperometric response curves of CoPc/CNT/CFT modified electrode

采用 Origin 软件对图 6 进行线性拟合, 得到响应电流与葡萄糖浓度的校准曲线如图 7 所示。可以看出, CoPc/CNT/CFT 修饰电极对葡萄糖的线性响应范围为  $4 \times 10^{-3} \sim 2.6$  mmol/L。线性回归方程为  $y = 0.231x + 0.064$  (式中:  $x$  为葡萄糖浓度, mmol/L;  $y$  为电流密度, mA/cm<sup>2</sup>), 相关系数  $R^2 = 0.999$ 。计算得出 CoPc/CNT/CFT 修饰电极检测葡萄糖的灵敏度为  $231 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mmol}$ 。根据信噪比为 3, 计算得出 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对葡萄糖的检测限为  $1.4 \mu\text{mol}/\text{L}$ 。

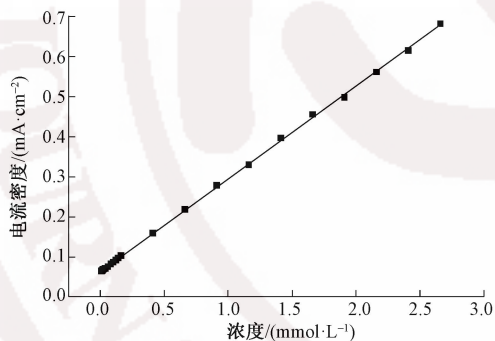


图7 CoPc/CNT/CFT 修饰电极的葡萄糖浓度与响应电流之间的相关性曲线

Fig. 7 Correlation curve between glucose concentration and response current of CoPc/CNT/CFT modified electrode

## 2.4 电极的重复性和抗干扰性分析

图 8 示出 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对葡萄糖的可重复性检测结果。可以看出, 重复检测 10 次后, CoPc/CNT/CFT 修饰电极的响应电流仍可达到初始值的 94.6%, 这表明所制备的 CoPc/CNT/CFT 修饰电极在检测葡萄糖时具有良好的可重复性。

图 9 示出检测葡萄糖时 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对于干扰物质的响应电流。可以看出, 当加入蔗糖、果糖、乳糖、半乳糖、尿酸、抗坏血酸、多巴胺时, CoPc/CNT/CFT 修饰电极对其响应电流不到葡萄糖响应电流的十分之一, 说明该修饰电极对葡萄糖检

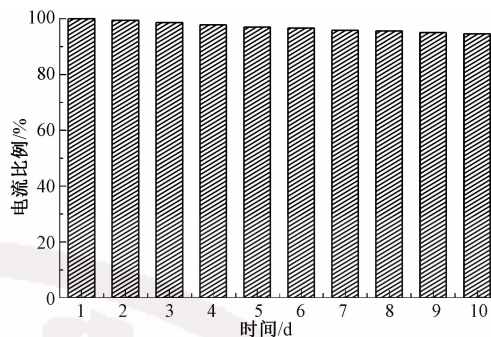


图8 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对葡萄糖的可重复性检测结果

Fig. 8 Repeatability test of glucose detection by CoPc/CNT/CFT modified electrode

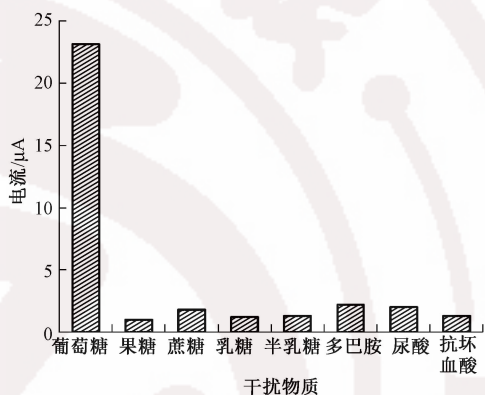


图9 CoPc/CNT/CFT 修饰电极对葡萄糖和干扰物质的响应电流

Fig. 9 Amperometric responds of CoPc/CNT/CFT modified electrode with glucose and interferers

测具有良好的选择性。

## 3 结论

本文制备了一种钴酞菁/碳纳米管/碳纤维织物 (CoPc/CNT/CFT) 修饰电极, 探究了其电化学检测葡萄糖的能力。结果表明, CoPc/CNT/CFT 修饰电极具有优异的电化学性能, CoPc 和 CNT 的结合使电极的电化学信号显著增强, 其对葡萄糖有高的电催化活性, 检测葡萄糖的线性范围为  $4 \times 10^{-3} \sim 2.6$  mmol/L, 检测限为  $1.4 \mu\text{mol}/\text{L}$  (信噪比为 3), 灵敏度为  $231 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mmol}$ 。CoPc/CNT/CFT 修饰电极在检测葡萄糖时具有较好的重复性, 且对果糖、蔗糖、乳糖、半乳糖、抗坏血酸、多巴胺、尿酸等物质有较强的抗干扰性能, 可为葡萄糖检测领域提供一定参考。

FZXB

## 参考文献:

- [1] CAI J, HUANG J, GE M, et al. Immobilization of nanoparticles via rapid and reusable electro

- polymerization of dopamine on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for reversible SERS substrates and nonenzymatic glucose sensors[J]. *Small*, 2017, 13(19): 1604240.
- [ 2 ] JAMAL Rahmani, SIAMARK Sabour. Glucose oxidase method in assessing  $\alpha$ -amylase activity; methodological issues on reliability and accuracy[J]. *Food Chemistry*, 2020, 322:126769.
- [ 3 ] PARK S, BOO H, CHUNG T D, et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 556(1): 46-57.
- [ 4 ] CHEN C, XIE Q, YANG D, et al. Recent advances in electrochemical glucose biosensors; a review[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(14): 4473-4491.
- [ 5 ] ZAIDI S A, SHIM J H. Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors[J]. *Talanta*, 2016, 149: 30-42.
- [ 6 ] CEKEN B, KANDAZ M, KOCA A, et al. Electrochemical hydrogen peroxide sensor based on cobalt phthalocyanine captured in polyaniline film on a glassy carbon electrode[J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012, 16(4): 380-389.
- [ 7 ] ARALEKALLU S, MOHAMMED I, MANJUNATHA N, et al. Synthesis of novel azo group substituted polymeric phthalocyanine for amperometric sensing of nitrite[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2019, 282: 417-425.
- [ 8 ] ALASAGUR H, KOMATHI S, KARAKAS H, et al. A glucose biosensor based on novel Lutetium bis-phthalocyanine incorporated silica-polyaniline conducting nanobeads[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 637-645.
- [ 9 ] CUI L, PU T, LIU Y, et al. Layer-by-layer construction of graphene/cobalt phthalocyanine composite film on activated GCE for application as a nitrite sensor[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 559-564.
- [ 10 ] 王乐, 商钰爽, 杜记民, 等. 磷化钴/多壁碳纳米管的制备及电催化性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(1):40-45.
- WANG Le, SHANG Yushuang, DU Jimin, et al. Synthesis and investigation of electrocatalytic properties for CoP-C nanotubes [J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(1):40-45.
- [ 11 ] 吴玉程, 刘晓璐, 叶敏, 等. 碳纳米管负载纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其性能[J]. *物理化学学报*, 2008(1): 97-102.
- WU Yucheng, LIU Xiaolu, YE Min, et al. Preparation and properties of carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008(1): 97-102.
- [ 12 ] AGBOOLA B O, VILAKAZI S L, OZOEMENA K I. Electrochemistry at cobalt (II) tetrasulfophthalocyanine-multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: a sensing platform for efficient suppression of ascorbic acid in the presence of epinephrine[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(9): 1367-1379.
- [ 13 ] WU D, ZHONG W B. A new strategy for anchoring a functionalized graphene hydrogel in a carbon cloth network to support a lignosulfonate/polyaniline hydrogel as an integrated electrode for flexible high areal-capacitance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5819-583.