

## Nickel-based metal-organic frameworks-modified flexible fiber: Preparation and its dopamine sensing application

赵哲<sup>1</sup>, 孔晔<sup>1,\*</sup>, 黄高山<sup>1,\*</sup>, 陈晨<sup>3</sup>, 陈炜<sup>2,3,\*</sup> and 梅永丰<sup>1</sup>

Citation: [科学通报](#); doi: 10.1360/TB-2021-0093

View online: <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2021-0093>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

---

### Articles you may be interested in

[Electrochemiluminescence of metal-organic complex nanowires based on graphene-Nafion modified electrode for biosensing application](#)  
SCIENCE CHINA Chemistry **60**, 642 (2017);

[Flexible dopamine-sensing fiber based on potentiometric method for long-term detection \*in vivo\*](#)  
SCIENCE CHINA Chemistry **64**, 1763 (2021);

[Modification strategies for metal-organic frameworks targeting at membrane-based gas separations](#)  
Green Chemical Engineering **2**, 17 (2021);

[Two highly porous single-crystalline zirconium-based metal-organic frameworks](#)  
SCIENCE CHINA Chemistry **59**, 980 (2016);

[Synthesis, structure and luminescence properties of metal-organic frameworks based on benzo-bis\(imidazole\)](#)  
SCIENCE CHINA Chemistry **57**, 135 (2014);

---

# 镍金属有机框架改性柔性纤维的制备及其多巴胺传感应用

赵哲<sup>1†</sup>, 孔晔<sup>1†</sup>, 黄高山<sup>1\*</sup>, 陈晨<sup>3</sup>, 陈炜<sup>2,3\*</sup>, 梅永丰<sup>1</sup>

1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433;
2. 复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433;
3. 复旦大学人类表型组研究院, 上海 201203

† 同等贡献

\* 联系人, E-mail: [gshuang@fudan.edu.cn](mailto:gshuang@fudan.edu.cn); [w\\_chen@fudan.edu.cn](mailto:w_chen@fudan.edu.cn)

2021-01-21 收稿, 2021-03-14 修回, 2021-04-25 接受, 2021-04-26 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFE0112000)、国家自然科学基金(51961145108, 61975035)和上海市科学技术委员会(19XD1400600)资助

**摘要** 功能纤维在可穿戴电子的应用中具有巨大的应用前景。但是, 由于其成本高昂, 且功能层与织物基材之间的黏合力很差, 易导致功能层脱落, 因此功能纤维在生物医学相关领域中的使用率很低。本文提出了一种高效的新策略, 利用原子层沉积制备的氧化物薄膜来诱导自组装生长镍金属有机框架(Ni-MOF-74), 从而形成功能纤维复合结构(Ni-MOF-74-CF)及其平纹布。该复合结构中, 自组装功能层黏附在纤维表面, 形成多孔结构, 从而增加反应活性位点、提高电子传导率, 进而有效提高复合结构的电化学反应效率。在实现高灵敏多巴胺检测(在1~60 μmol/L的宽线性范围内灵敏度高达434 μA/(mmol L<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>))同时, 该结构具有良好的抗干扰性和实时响应特性。该结构有望应用于生物医学和可穿戴电子相关领域。此外, 复合结构织物还具有良好的柔性, 在大幅度(高达180°弯折、最小曲率半径为~1 mm)和多次(高达100次)形变下, 其电化学传感性能依然保持稳定。

**关键词** 原子层沉积, 金属有机框架, 可穿戴电子, 多巴胺传感

多巴胺(dopamine, DA)是一种具有重要生物学意义的儿茶酚胺神经递质, 其含量的波动与很多中枢神经系统疾病密切相关, 例如精神分裂症和帕金森氏病等<sup>[1,2]</sup>。因此, 准确、灵敏地测定DA至关重要。目前研究人员已经开发出多种用于DA检测的方法, 如荧光光谱<sup>[3]</sup>、高效液相色谱<sup>[4]</sup>、毛细管电泳<sup>[5]</sup>、紫外可见分光光度法<sup>[6]</sup>、液相色谱-电喷雾串联质谱<sup>[7]</sup>和酶促<sup>[8]</sup>等方法。但这些方法有高成本、制样复杂、灵敏度低、重复性差等缺点。电化学检测是一种简单、灵敏且对环境友好的检测方法, 而DA具有良好的电化学活性(可氧化), 因此可将电化学技术用于DA含量的检测<sup>[9]</sup>。在

现有研究中, 针对DA的电化学检测集中在用活性材料对玻碳电极的修饰上。这类方法有制样复杂、便携程度差等缺点, 且难以应用在柔性材料上<sup>[9,10]</sup>, 这对于基于可穿戴电子的实时健康管理等应用场景非常不利。因此, 在DA的检测技术中, 自支撑且柔性一体化的电极仍面临挑战。

金属有机框架(metal organic framework, MOF)材料是一系列由金属离子与有机框架配位聚合而成的多孔材料<sup>[11]</sup>。由于其比表面积大、活性位点高, 且包含不饱和配位的过渡金属离子等特性, MOF材料已被广泛应用到电化学传感电极材料中<sup>[12]</sup>。用于传感器的MOF

**引用格式:** 赵哲, 孔晔, 黄高山, 等. 镍金属有机框架改性柔性纤维的制备及其多巴胺传感应用. 科学通报, 2021

Zhao Z, Kong Y, Huang G S, et al. Nickel-based metal-organic frameworks-modified flexible fiber: Preparation and its dopamine sensing application (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, doi: [10.1360/TB-2021-0093](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0093)

材料通常呈颗粒形式,然而,相互分离的颗粒结构导致其电子、离子传导性较差。低维纳米颗粒缺乏多级结构的设计,也导致了其活性位点暴露不充分,催化活性有待提高<sup>[13]</sup>。此外,刚性颗粒也限制了其在柔性电子方面的应用<sup>[13]</sup>。目前已有多 种方法研究了MOF薄膜结构在衬底上的集成<sup>[14,15]</sup>。但MOF快速的自成核阻碍了其在衬底表面上形成均匀牢固的薄膜,且这样的MOF薄膜与衬底界面处的黏附力很弱<sup>[16]</sup>。MOF薄膜与基材之间黏合力差会导致MOF薄膜在应用中剥离,从而影响材料的稳定性。例如在可穿戴应用中,MOF功能层的脱落会使得织物表面粗糙,电子传导受限,部分功能丧失,影响系统整体性能。为了解决这些问题,我们开发了一种新颖高效的策略,即利用原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术制备一层氧化物薄膜作为诱导层,在柔性衬底表面均匀生长MOF功能薄膜。其特殊均匀的多孔结构和与衬底的高结合力赋予了所得复合结构优异的电化学性能<sup>[13,17,18]</sup>。但是,MOF薄膜生长的种类和其在生物传感方面的应用仍需要拓宽。

本研究利用具有高保形性、均匀性和沉积厚度高度可控等特点的ALD技术,在柔性碳纤维(carbon fiber, CF)及其平纹布表面上制备了镍金属有机框架(Ni-MOF-74)层,得到复合结构(Ni-MOF-74-CF)并将其作为高性能DA传感器。得益于复合结构的高催化活性和稳定的结构,该复合结构表现出了出色的电化学性能。对DA的传感性能在1~60 μmol/L的宽线性范围内达到了434 μA/(mmol L<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>),而其检测限仅为0.13 μmol/L。高的灵敏度和低的检测限保证了DA检测的实际应用。此外,由于MOF薄膜的均匀生长和强附着力,Ni-MOF-74-CF织物显示出良好的柔性,经过多次大幅度形变后依然表现出稳定的电化学性能。

## 1 实验

(i) 原料。实验中使用的CF型号为T-700,购买于东丽公司(Toray, 日本东京)。六水合硝酸镍(AR, 99.7%)、对苯二甲酸(AR, 99.7%)、盐酸多巴胺(AR, 97%)、抗坏血酸(99.99%)和全氟磺酸型聚合物溶液(Nafion, 5wt%, 质量百分比)购买于阿拉丁(Aladdin Ltd., 中国上海)。D-(+)葡萄糖一水合物(AR, 99.7%)、氢氧化钠(AR)、氯化钠(AR)、氯化钾(AR)、乳酸(AR)和N,N-二甲基甲酰胺(AR, 99.5%)从国药公司购得。所有试剂均直接使用。实验所用去离子水通过Millipore纯化系统制备。

(ii) ALD氧化锌薄膜。通过ALD技术将ZnO纳米薄膜沉积在CF及其平纹布上的工艺参照我们之前的报道<sup>[13]</sup>。沉积过程在150°C的自制反应腔体中进行。沉积过程采用二乙基锌(diethylzinc, DEZ)和去离子水作为前驱体。一个典型的ALD周期包括DEZ脉冲(50 ms)、等待时间(5 s)、N<sub>2</sub>吹扫(30 s)、去离子水脉冲(30 ms)、等待时间(5 s)和N<sub>2</sub>吹扫(30 s)。在本研究中,ZnO纳米薄膜的沉积周期为300次。

(iii) 镍金属有机框架(Ni-MOF-74)薄膜在CF衬底上的制备。将六水合硝酸镍(1 g)溶解在N,N-二甲基甲酰胺中(50 mL)形成溶液A。将对苯二甲酸(1.65 g)溶于N,N-二甲基甲酰胺中(50 mL)形成溶液B。ZnO包覆的CF及其平纹布放入溶液A中静置3 h;然后加入溶液B,在120°C中密封加热24 h;将纤维取出并洗净;随后将样品置于真空在60°C下干燥12 h。该过程形成的复合结构被称作Ni-MOF-74-CF。

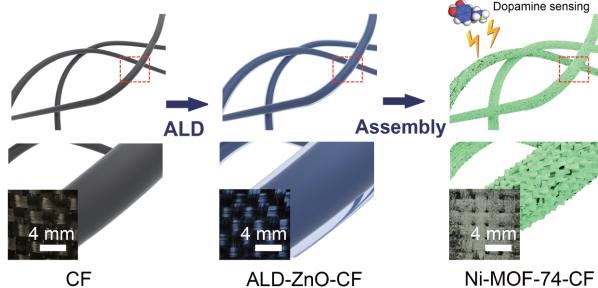
(iv) 结构表征。使用VEGATS 5136 MM的场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品的形貌(捷克TESCAN公司);使用配备有Cu靶辐射( $\lambda=0.154$  nm)的XPert Pro X射线衍射仪(Nalytical公司, 荷兰)测试样品的X射线衍射花样(X-ray diffraction, XRD);使用能量分散光谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS, Oxford X Max 80T)分析样品的组成;使用VG ESCALAB 220I-XL设备(VG Scientific公司, 英国)进行X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析,相应的曲线拟合使用XPSPeak 4.1软件。

(v) 电化学测试。样品的各类电化学性能测试利用CHI 660E电化学工作站(辰华, 中国上海)完成。测试采用三电极系统,其中Ag/AgCl(在饱和KCl溶液中)用作参比电极,石墨棒作为对电极。将Ni-MOF-74-CF平纹布裁剪成5 mm×10 mm大小,并用Nafion粘贴到铂片电极上直接用作工作电极;电解液采用0.1 mol/L氢氧化钠溶液。在柔性检测中,将Ni-MOF-74-CF平纹布裁剪成10 mm×20 mm大小,并用铂夹固定进行电化学测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图1为Ni-MOF-74-CF复合结构的制备过程示意图。选用东丽T-700碳纤维作为柔性导电衬底,在其表面用ALD技术在气相环境中生长ZnO纳米薄膜作为诱导层。



**图 1** (网络版彩色)Ni-MOF-74-CF复合结构制备示意图. 插图为实际样品照片

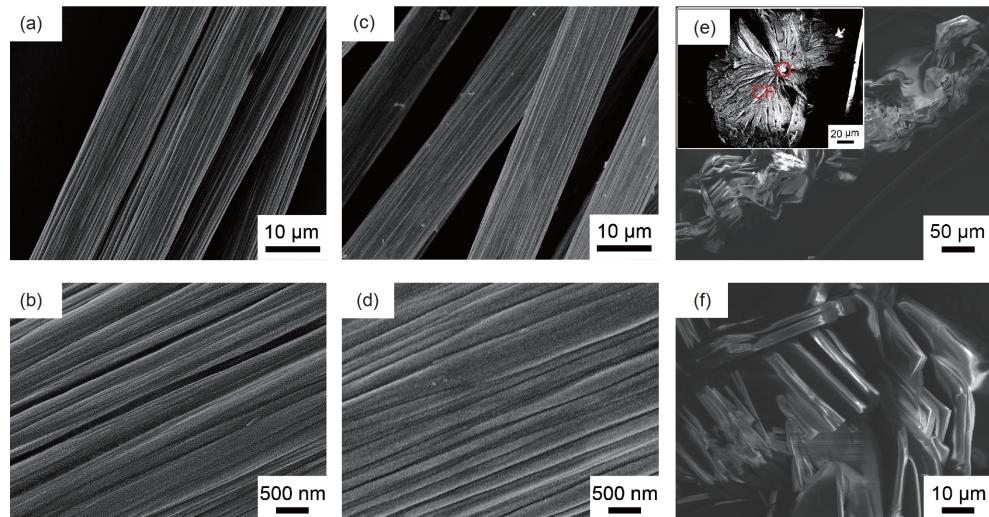
**Figure 1** (Color online) Schematic of the fabrication process of Ni-MOF-74-CF composite. The inset is the corresponding photos

由于碳纤维的本征柔性和高导电性, 氧化锌纳米薄膜包覆后的复合结构(ALD-ZnO-CF)依然具备良好柔性. 宏观上看, 纤维由黑色变为淡蓝色, 说明氧化锌纳米薄膜生长成功. 随后将ALD-ZnO-CF置入反应容器中, 利用液相法自组装得到Ni-MOF-74薄膜, 得到Ni-MOF-74-CF复合结构. 因为MOF结构的负载, 复合结构纤维呈现淡绿色. 我们认为借助纤维衬底的高导电性, 复合结构具有良好的导电性. 此外, 该方法制备的MOF活性层避免了MOF颗粒团聚, 从而暴露出更多的活性位点, 大大提高了电化学特性. 片层之间的堆垛也缓解了材料在传感过程中的体积膨胀, 同时也有利于电解液的浸润.

样品在不同放大倍数下的SEM照片如图2所示. 图

2(a), (b)显示了纯碳纤维的形貌. 纤维整体呈现柱状结构, 可以看到其表面的纵向沟渠. 由图2(c), (d)可以看出, 由于ALD技术的高保形性和均匀性, 在生长300周期的ZnO纳米薄膜后, 样品整体形貌并没有明显变化. 根据我们之前的研究<sup>[13]</sup>, ALD制备的ZnO纳米薄膜厚度约为50 nm. 图2(e), (f)展现了生长Ni-MOF-74薄膜之后的样品形貌. Ni-MOF-74纳米片堆垛并包覆在纤维表面. 图2(e)的插图进一步给出了Ni-MOF-74-CF的截面SEM照片, 可以看到, Ni-MOF片层形成壳层, 包裹在纤维表面, 形成核-壳结构, 其中片层厚度约1 μm. 根据我们之前的研究, 该制备过程对应的生长机制如下<sup>[13]</sup>. 在气相氛围中, ZnO纳米薄膜包覆在CF表面, 既作为反应层又作为保护层改善其润湿性, 同时在衬底提供了大量的成核位点, 避免MOF在溶液中的自成核. 随后ZnO与Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>优先反应生成锌、镍羟基双金属复盐(Zn, Ni-hydroxy double salt, Zn, Ni-HDS). 此后, 附着在衬底表面的Zn, Ni-HDS与对苯二甲酸配体进行连锁配位. 此时的反应是一个扩散与反应同时进行的过程. 当反应速率大于扩散速率时, MOF结构得以形成. 在该制备过程中最终得到的复合结构依然有少量氧化锌存在, 其作为锚点牢牢结合在衬底表面, 大幅增加MOF薄膜与CF的结合.

Ni-MOF-74-CF复合结构的结构表征如图3所示. 为了确定所得MOF薄膜的晶体结构, 图3(a)给出了



**图 2** (网络版彩色)Ni-MOF-74-CF复合结构在制备过程中不同阶段的SEM照片. (a), (b) CF; (c), (d) 表面覆盖ZnO纳米薄膜的CF; (e), (f) Ni-MOF-74-CF复合结构. (e)中的插图是Ni-MOF-74-CF的截面SEM照片, 圆圈表示碳纤维

**Figure 2** (Color online) SEM images with different magnifications of Ni-MOF-74-CF composite at different stages of the fabrication process. (a), (b) CF; (c), (d) CF coated with ZnO nanomembrane on the surface; (e), (f) Ni-MOF-74-CF composite. Inset in (e) is the cross-section view of the Ni-MOF-74-CF, and the circle represents the CF

XRD测试结果。CF对应的宽峰位于 $2\theta=25^\circ$ , 可归因于碳骨架的无定形结构(曲线: CF)。沉积ZnO纳米薄膜后, 可观察到尖锐衍射峰, 对应于纤锌矿型ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)晶面衍射峰(曲线: ALD-ZnO-CF)。碳的无定形峰得以保留, 表明此时是

ZnO结晶态与无定形碳状态共存的阶段。在Ni-MOF-74-CF对应的衍射花样中, 更多锐利的尖峰出现, 氧化锌的衍射峰几乎看不到, 表明纤维表面的结构几乎全部转换为Ni-MOF-74。所有衍射峰都与文献[19]的报道非常吻合, 证实了Ni-MOF-74薄膜的生长制备。为了确

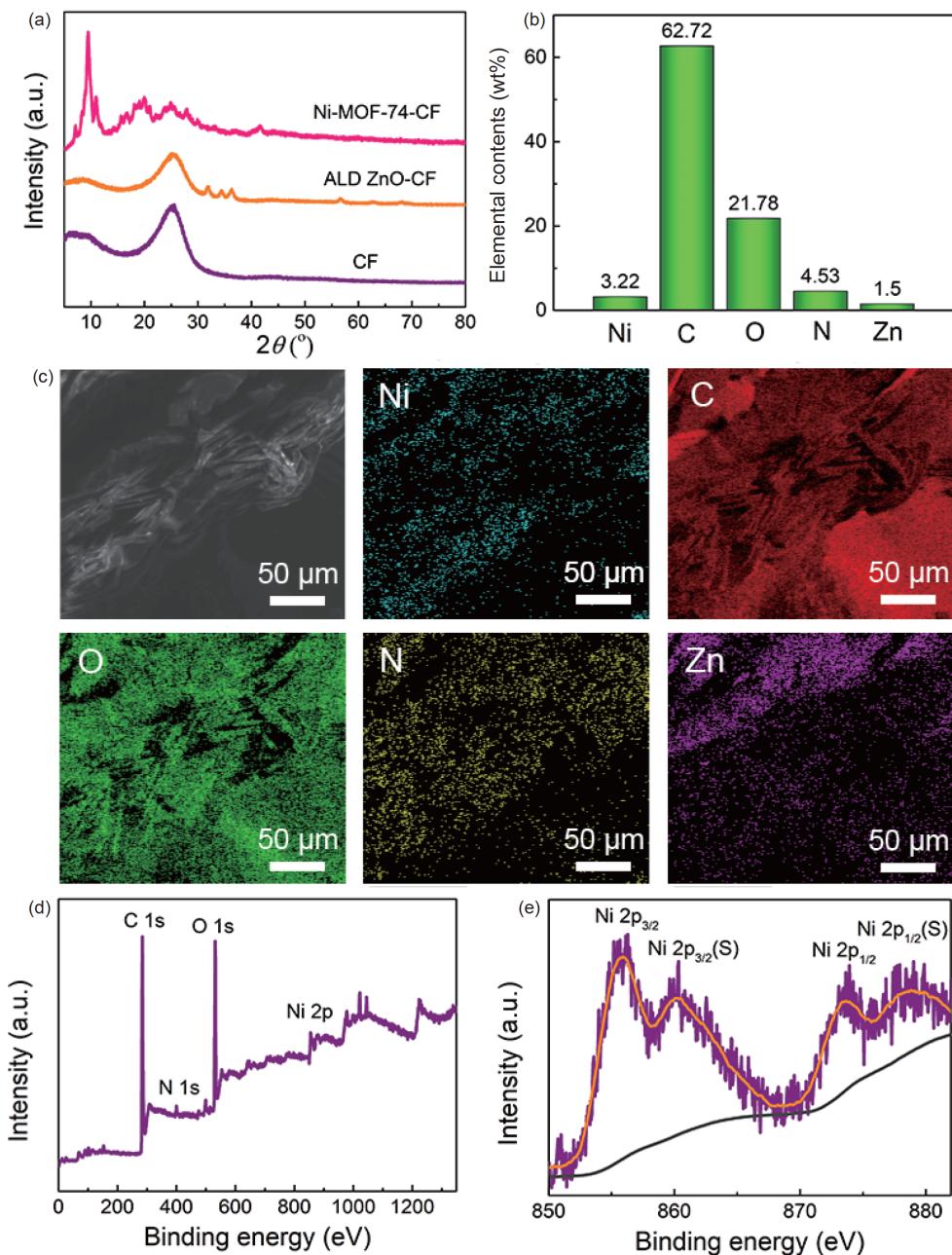


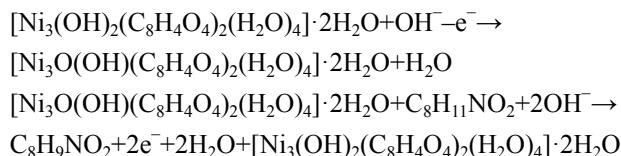
图3 (网络版彩色)Ni-MOF-74-CF复合结构的结构及成分测试结果。(a) CF、ALD-ZnO-CF、Ni-MOF-74-CF复合结构的XRD测试结果; Ni-MOF-74-CF复合结构的元素含量分析(b)、元素分布情况(c)和XPS谱(d); (e) Ni 2P的高分辨XPS谱

**Figure 3** (Color online) Structural and compositional characterizations of Ni-MOF-74-CF composite. (a) XRD patterns of the CF, ALD-ZnO-CF, and Ni-MOF-74-CF. Elemental analysis (b), dispersion of element (c), and XPS survey scan (d) of the Ni-MOF-74-CF composite. (e) Corresponding high-resolution Ni 2p XPS spectrum

定Ni-MOF-74-CF复合结构的元素特征，元素含量和分布的信息如图3(b), (c)所示。EDS结果清楚地表明高浓度的Ni、C、O、N均匀地分布在复合结构表面，意味着Ni-MOF-74层的均匀生长。少量的Zn元素源自附着在衬底上的氧化锌纳米薄膜，由于其含量很低，不会对电荷转移产生明显影响。采用XPS进一步分析了复合结构的元素和化学价态，结果如图3(d)所示。在284.08、400.08、531.08、855.08 eV处分别产生了C 1s、N 1s、O 1s、Ni 2p特征峰，这与Ni-MOF-74的本征元素结构相对应。图3(e)进一步给出了Ni元素的高分辨率XPS谱。位于873.7、855.8 eV的双峰对应于自旋能量间隔17.9 eV，来自于Ni 2p<sub>1/2</sub>和Ni 2p<sub>3/2</sub><sup>[19]</sup>，而位于879.1和860.2 eV的峰是Ni2p<sub>1/2</sub>和Ni2p<sub>3/2</sub>的附属峰，与文献[19]报道一致。

## 2.2 电化学测试

Ni-MOF-74-CF复合结构平纹布的详细电化学性能测试在0.1 mol/L氢氧化钠电解液中进行，如图4(a)所示。根据文献[20]报道，Ni-MOF的氧化还原电位会在0.2~0.7 V出现，因此本研究中循环伏安测试(CV)的电压范围设置为0.2~0.7 V。图4(a)的测试结果表明在0.5 V左右呈现1个氧化峰，在0.4 V左右呈现1个还原峰，这是Ni<sup>2+</sup>的氧化还原行为。随着DA的引入和浓度递增，氧化峰逐渐增强，这是由于DA被氧化导致了额外的电流。与此同时，还原峰电流逐渐减弱。这是由于高催化活性的Ni<sup>2+</sup>被DA消耗，产生了还原电流的减弱。Ni-MOF-74-CF对DA的传感机制主要基于以下电化学反应<sup>[19]</sup>：



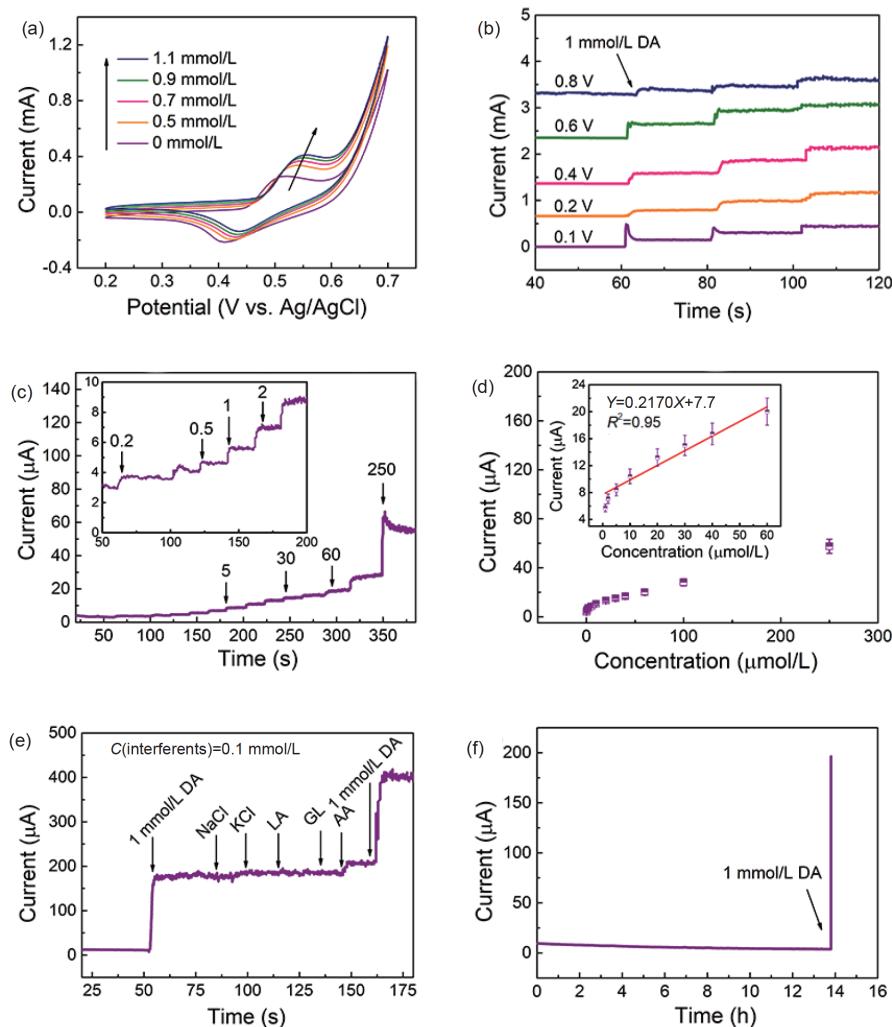
由于复合结构特殊的多孔结构可以暴露出更高的活性位点，Ni-MOF-74-CF复合结构具有更多的Ni活性中心，大大提高了电化学性能。图4(b)显示了利用计时电流(*I-t*)测试得到的施加电势对电极的影响。在不同电位下，滴加1 mmol/L DA的安培响应不同。显然，在0.4和0.6 V电压下，复合结构均表现出较好的响应。尽管0.4 V电压下的电流响应略低，但是其稳定性较好。从实际应用考虑，传感器需要稳定的响应。因此，后续电化学测试均选择在0.4 V下进行。图4(c)定量评估了Ni-MOF-74-CF的DA传感性能。在0.1 mol/L氢氧化钠电解液中连续滴入DA后，可以看到快速实时的电流响应，

并且在1~60 μmol/L的范围内，电流响应与浓度呈现线性关系。如图4(d)及其插图所示，根据校准曲线，Ni-MOF-74-CF复合结构表现出434 μA/(mmol L<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>)的高灵敏度(线性回归方程Y=0.2170X+7.7；相关系数R<sup>2</sup>=0.95)。另外，我们研究了Ni-MOF-74-CF复合结构的检测限(limit of detection, LOD)，其用公式LOD=3σ/S(其中σ是标准偏差，S是灵敏度)计算得到，所得检测限为0.13 μmol/L。表1比较了本工作与最近报道的多个DA电化学传感的性能。结果表明，我们制备的复合结构在灵敏度等多个指标上具有明显优势。此外，可以推断复合材料的传感性能与MOF的载量密切相关。高活性物质载量有利于电化学活性的提升，但负载太多同样会引起电子传输受阻，从而影响电化学性能。因此，存在一个与最佳传感性能对应的MOF负载量，我们后续将对此开展研究，进一步优化复合结构的性能。

抗干扰能力是评估传感器性能的另一个重要指标，图4(e)显示了Ni-MOF-74-CF复合结构在连续添加1 mmol/L DA, 0.1 mmol/L的氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、乳酸(LA)、葡萄糖(GL)、抗坏血酸(AA)和1 mmol/L DA的*I-t*曲线。与DA相比，干扰物盐类、LA、GL、AA几乎不产生电流响应。进一步测试了传感器在依次滴入1 mmol/L DA、1 mmol/L DA与0.1 mmol/L NaCl混合溶液，及1 mmol/L DA与0.1 mmol/L KCl混合溶液的*I-t*曲线，如图S1所示。结果表明，无论是纯DA溶液还是包含干扰离子的DA溶液，稳定状态下传感器产生的电流响应相同，证明传感器具有优秀的抗干扰能力。为了进一步测试Ni-MOF-74-CF复合结构的稳定性，在0.1 mol/L氢氧化钠电解液中进行了长达14 h的*I-t*测试。如图4(f)所示，复合结构的响应电流在14 h内保持稳定；在14 h之后，滴加1 mmol/L的DA溶液，产生了明显的电流响应，表明材料依然保持高活性。Ni-MOF-74-CF复合结构优异的电化学性能在实际应用中具有巨大潜力。我们认为复合结构的优良性能可以归因于以下因素：首先，氧化物纳米薄膜诱导的自组装MOF薄膜具有良好的均一性和紧密的贴合性，大大提高了其结构稳定性。其次，多孔纳米结构有利于活性位点的暴露和电解液的浸润。此外，基于CF多重导电通路的构建大大提高了其电子、离子传导性，提高了传感效率。

## 2.3 柔性测试

由于Ni-MOF-74-CF复合结构平纹布具有出色的



**图 4** (网络版彩色)Ni-MOF-74-CF复合结构电化学传感性能表征. (a) Ni-MOF-74-CF复合结构平纹布在0.2~0.7 V电位, 0.02 V/s扫描速率下在包含不同浓度DA的0.1 mol/L氢氧化钠电解液中的CV曲线. (b) 不同电位下滴加1 mmol/L DA的计时电流( $I-t$ )曲线. (c) 在0.4 V电位下滴加不同浓度DA的 $I-t$ 曲线, 滴加溶液浓度单位为 $\mu\text{mol/L}$ , 插图为(c)图的局部放大. (d) 不同浓度DA的电流响应, 插图为由(d)拟合得到的矫正曲线. (e) 在0.4 V电位下依次滴加1 mmol/L DA, 0.1 mmol/L NaCl, KCl, LA, GL、AA和1 mmol/L DA的计时电流曲线; (f) 在0.4 V电位下, 利用 $I-t$ 曲线进行长达12 h的稳定性测试, 测试最后滴加1 mmol/L DA

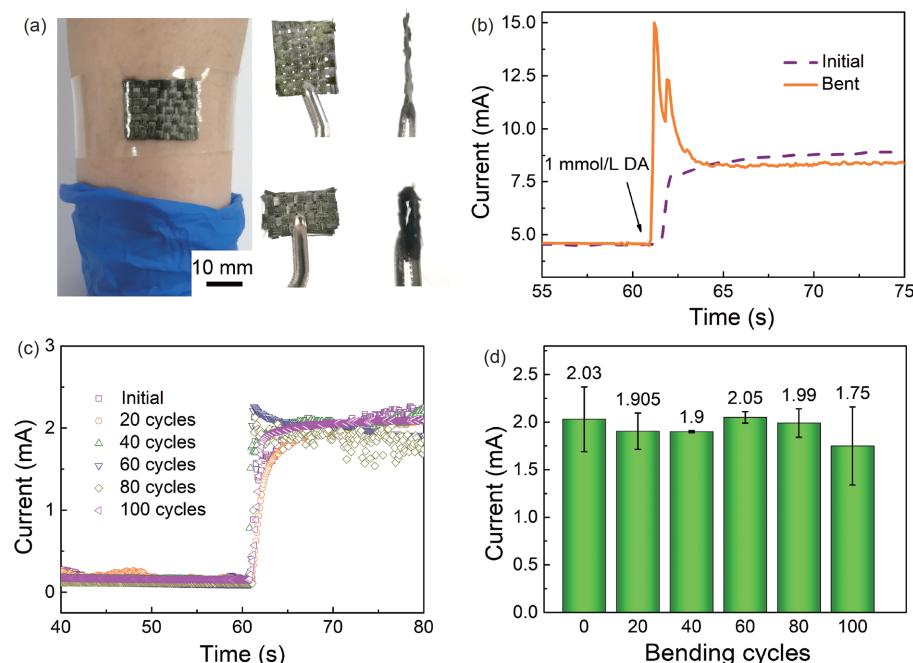
**Figure 4** (Color online) Electrochemical sensing performance of Ni-MOF-74-CF composite. (a) CV curves of the Ni-MOF-74-CF plain cloth within a potential range of 0.2–0.7 V in 0.1 mol/L NaOH containing DA with various concentrations at a scan rate of 0.02 V/s. (b)  $I-t$  curves with the successive addition of 1 mmol/L DA at different potentials. (c)  $I-t$  curve for the continuous addition of various concentrations of DA at a potential of 0.4 V. The unit of solution added is  $\mu\text{mol/L}$ . The inset is the enlarged image. (d) Current responses of DA with different concentrations. The inset is the calibration plot derived from (d). (e)  $I-t$  curve with the successive addition of 1 mmol/L DA, 0.1 mmol/L NaCl, KCl, LA, GL, AA, and 1 mmol/L DA at a potential of 0.4 V. (f)  $I-t$  curve for stability test for up to 12 h at a potential of 0.4 V, and 1 mmol/L DA was added at the end of the test

柔性, 我们评估了在反复弯曲条件下样品的电化学传感性能. 如图5(a)所示, 复合结构平纹布表现出极高的柔韧性. 我们测试了平纹布在弯折状态下的电化学性能. 实验中, 平纹布被固定在铂电极夹上, 并被弯曲至180°, 然后展开恢复至原始形态. 测量得到弯曲至180°时平纹布最小曲率半径约为1 mm. 图S2给出了平纹布在弯折过程中的电导率随曲率半径变化情况, 结果表

明平纹布在弯折过程中电学性质较稳定, 电导率变化不大. 图5(b)显示了弯曲之前和之后的 $I-t$ 曲线, 可见待电流稳定后, 初始状态和弯折状态下的电流响应仅产生非常轻微的变化. 这证明传感器件能够经受严重变形并识别到目标DA分子. 图5(c), (d)展示了平纹布在反复弯曲循环(最多100个循环)后的 $I-t$ 曲线以及电流响应. 几乎重合的 $I-t$ 曲线和极低的电流响应变化进一步

**表 1 DA电化学传感器性能对比****Table 1** Comparison of sensing performance of electrochemical DA sensors

样品	灵敏度( $\mu\text{A}/(\text{mmol L}^{-1} \text{cm}^2)$ )	线性范围( $\mu\text{mol/L}$ )	检测限( $\mu\text{mol/L}$ )	文献
Fe <sub>2</sub> Ni MIL-88B/GCE	124.7	1.2~1800	0.4	[21]
ZIF-67/rGO	93.7	0.25~66.25	0.052	[22]
Tyrosinase/BDD	68.6	5~120	1.3	[23]
Laccase/SiO <sub>2</sub> -PA/GCE	392	0.99~103.1	0.26	[24]
Tyrosinase/egg shell/membrane	10.6	50~250	5	[25]
Ni-MOF-74-CF	434	1~60	0.13	本工作



**图 5** (网络版彩色)Ni-MOF-74-CF复合结构柔性传感性能表征. (a) Ni-MOF-74-CF复合结构平纹布的照片(贴合人体、弯折180°的正面和侧面照片).(b) 在0.4 V电压下,弯折180°和原始状态下对1 mmol/L DA溶液响应.(c) 在不同弯折次数下(均弯折180°)滴入1 mmol/L DA溶液的计时电流曲线.(d) 不同弯折次数下对1 mmol/L DA的电流响应统计

**Figure 5** (Color online) Flexible sensing performance of Ni-MOF-74-CF composite. (a) Images of Ni-MOF-74-CF composite plain cloth (fitting to body and front/side views of cloth with 180°-bending). (b) Current responses before and after the 180°-bending at a potential of 0.4 V. (c)  $I-t$  curves with the addition of 1 mmol/L DA with different bending cycles (180°-bending). (d) Statistics of the current responses to 1 mmol/L DA with different bending cycles

验证柔性器件传感性能的稳定性. 相应的Ni-MOF-74-CF复合结构器件可以附着在人体皮肤上(图5(a)), 用于可穿戴诊断和生物监测等. Ni-MOF-74-CF复合结构平纹布出色的柔性能归因于: 首先, 从单根Ni-MOF-74-CF复合结构纤维来说, 虽然表层的Ni-MOF-74片状颗粒是刚性的, 但它们被柔性CF衬底连接在一起. 这种连接通过ALD制备的ZnO纳米薄膜诱导实现, 因此自组装MOF薄膜与CF之间具有紧密的附着力和稳定的界面, 可以避免在形变过程中MOF颗粒的剥离<sup>[13]</sup>. 此

外, 如图S3所示, MOF颗粒较为稀疏的排列为实现复合结构纤维的柔性能预留了空间, 使其能够承受较大形变<sup>[26]</sup>. 通过进一步优化Ni-MOF-74在复合结构中的载量和CF表面的排列, 可以进一步提高复合结构的柔性能. 其次, 对于平纹布而言, 其中的纤维并非紧密排列在一起, 纤维之间存在空隙并且能够发生相对移动, 减少单根纤维所承受的形变, 使得平纹布整体能够承受更大的形变. 基于以上定性分析可以推断, 后续对复合结构纤维、织物结构的优化设计, 将可以为相关材料在生

物医学和可穿戴电子相关领域的应用奠定基础。

### 3 结论

通过ALD沉积ZnO纳米薄膜并诱导MOF自组装得到了Ni-MOF-74-CF复合结构，其中均匀的多孔功能层牢固地附着在导电柔性衬底CF上。具有多孔结构的复合结构活性位点暴露多、柔韧性好、催化活性强，从

而可以实现柔性的多巴胺传感功能。在1~60 μmol/L的宽线性范围内，灵敏度高达434 μA/(mmol L<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>)，同时具有较低的检测限。此外，所得复合结构及其平纹布具有出色的柔韧性，可在大幅度和多次形变状态下对DA产生稳定响应。本研究提供了可应用于生物医学和可穿戴电子相关领域功能纤维的新制备策略，具有广阔的应用前景。

### 参考文献

- 1 Huang J, Liu Y, Hou H, et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode. *Biosens Bioelectron*, 2008, 24: 632–637
- 2 Sheng Z H, Zheng X Q, Xu J Y, et al. Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosens Bioelectron*, 2012, 34: 125–131
- 3 Khattar R, Mathur P. 1-(Pyridin-2-ylmethyl)-2-(3-(1-(pyridin-2-ylmethyl)benzimidazol-2-yl) propyl) benzimidazole and its copper(II) complex as a new fluorescent sensor for dopamine (4-(2-aminoethyl)benzene-1,2-diol). *Inorg Chem Commun*, 2013, 31: 37–43
- 4 Syslová K, Rambousek L, Kuzma M, et al. Monitoring of dopamine and its metabolites in brain microdialysates: Method combining freeze-drying with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 3382–3391
- 5 Bouri M, Lerma-García M J, Salghi R, et al. Selective extraction and determination of catecholamines in urine samples by using a dopamine magnetic molecularly imprinted polymer and capillary electrophoresis. *Talanta*, 2012, 99: 897–903
- 6 Feng X, Zhang Y, Yan Z, et al. Self-degradable template synthesis of polyaniline nanotubes and their high performance in the detection of dopamine. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9775–9780
- 7 El-Beqqali A, Kussak A, Abdel-Rehim M. Determination of dopamine and serotonin in human urine samples utilizing microextraction online with liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. *J Sep Sci*, 2007, 30: 421–424
- 8 Fritzen-Garcia M B, Monteiro F F, Cristofolini T, et al. Characterization of horseradish peroxidase immobilized on PEGylated polyurethane nanoparticles and its application for dopamine detection. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 182: 264–272
- 9 Ma F, Yang B, Zhao Z, et al. Sonication-triggered rolling of Janus porous nanomembranes for electrochemical sensing of dopamine and ascorbic acid. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 10032–10039
- 10 Ma F, Yang B, Zhang Z, et al. Self-rolled TiO<sub>2</sub> microscroll/graphene composite for electrochemical dopamine sensing. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2020, 30: 337–342
- 11 Zhao Z, Liu S, Zhu J, et al. Hierarchical nanostructures of nitrogen-doped porous carbon polyhedrons confined in carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 19871–19880
- 12 Zhao Z, Kong Y, Zhang Z, et al. Atomic layer-deposited nanostructures and their applications in energy storage and sensing. *J Mater Res*, 2020, 35: 701–719
- 13 Zhao Z, Zhang Z, Zhao Y, et al. Atomic layer deposition inducing integration of Co, N codoped carbon sphere on 3D foam with hierarchically porous structures for flexible hydrogen producing device. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1906365
- 14 Liu H, Wang H, Chu T, et al. An electrodeposited lanthanide MOF thin film as a luminescent sensor for carbonate detection in aqueous solution. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 8683–8690
- 15 Zhang L, Su Z, Jiang F, et al. Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 2014, 6: 6590–6602
- 16 Zhao J, Losego M D, Lemaire P C, et al. Highly adsorptive, MOF-functionalized nonwoven fiber mats for hazardous gas capture enabled by atomic layer deposition. *Adv Mater Interfaces*, 2014, 1: 1400040
- 17 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 18 Zhao Z, Kong Y, Liu C, et al. Atomic layer deposition-induced integration of N-doped carbon particles on carbon foam for flexible supercapacitor. *J Materomics*, 2020, 6: 209–215
- 19 Liu J, Wu Y F, Xu F, et al. Effects of temperature on adsorption mechanism and adsorption selectivity of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on MOF-74(Ni) (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2016, 67: 1942–1948 [刘江, 吴玉芳, 许峰, 等. 温度对MOF-74(Ni)吸附分离丙烯丙烷机理和选择性的影响. 化工学报, 2016, 67: 1942–1948]
- 20 Xiao X, Zheng S, Li X, et al. Facile synthesis of ultrathin Ni-MOF nanobelts for high-efficiency determination of glucose in human serum. *J Mater*

*Chem B*, 2017, 5: 5234–5239

- 21 Yan Y, Gu P, Zheng S, et al. Facile synthesis of an accordion-like Ni-MOF superstructure for high-performance flexible supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 19078–19085
- 22 Dong Y, Zheng J. Tremella-like ZIF-67/rGO as electrode material for hydrogen peroxide and dopamine sensing applications. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 311: 127918
- 23 Zehani N, Fortgang P, Saddek Lachgar M, et al. Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase hybrid film. *Biosens Bioelectron*, 2015, 74: 830–835
- 24 Vasantha V S, Chen S M. Electrochemical preparation and electrocatalytic properties of PEDOT/ferricyanide film-modified electrodes. *Electrochim Acta*, 2005, 51: 347–355
- 25 Tembe S, Kubal B S, Karve M, et al. Glutaraldehyde activated eggshell membrane for immobilization of tyrosinase from Amorphophallus companulatus: Application in construction of electrochemical biosensor for dopamine. *Anal Chim Acta*, 2008, 612: 212–217
- 26 Zhang F, Sun F X, Zhu G S. Preparation and application of metal-organic framework films (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2013, 43: 1748–1760 [张凤, 孙福兴, 朱广山. 金属有机框架膜的制备及应用. 中国科学: 化学, 2013, 43: 17481760]

## 补充材料

图S1 在0.4 V电位下滴加1 mmol/L DA、1 mmol/L DA与0.1 mmol/L NaCl混合液, 及1 mmol/L DA与0.1 mmol/L KCl混合液的I-t曲线

图S2 平纹布在不同弯折曲率半径下的电导率变化

图S3 Ni-MOF-74-CF柔性结构示意图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “镍金属有机框架改性柔性纤维的制备及其多巴胺传感应用”

# Nickel-based metal-organic frameworks-modified flexible fiber: Preparation and its dopamine sensing application

Zhe Zhao<sup>1†</sup>, Ye Kong<sup>1†</sup>, Gaoshan Huang<sup>1\*</sup>, Chen Chen<sup>3</sup>, Wei Chen<sup>2,3\*</sup> & Yongfeng Mei<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

<sup>2</sup> School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China;

<sup>3</sup> Human Phenome Institute, Fudan University, Shanghai 201203, China

† Equally contributed to this work

\* Corresponding authors, E-mail: [gshuang@fudan.edu.cn](mailto:gshuang@fudan.edu.cn); [w\\_chen@fudan.edu.cn](mailto:w_chen@fudan.edu.cn)

Functional fibers have huge application prospects in the field of wearable electronics. However, because of their high cost and the peeling off from the functional layer due to the poor adhesion between the functional layer and the fiber substrate, the use of functional fibers in biomedical-related fields is still scarce. The application of functional fibers in biomedicine has always been an important topic.

The aim of this study is to develop an efficient method for preparing high-performance dopamine (DA) sensing composite functional fiber and apply the composite structure for accurate and sensitive detection of DA, which is closely related to many central nervous system diseases that have caused a great amount of human suffering, such as schizophrenia and Parkinson's disease.

Previous works have developed a variety of methods for DA detection, such as fluorescence spectroscopy, high performance liquid chromatography, capillary electrophoresis, ultraviolet-visible spectrophotometry, and liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, but they have disadvantages, such as high cost, complicated sample preparation, low sensitivity, and poor repeatability. Electrochemical detection is a simple, sensitive and environmentally friendly detection method, and DA has good electrochemical activity (oxidizable), so electrochemical technology can be used for the detection of DA. Existing research focuses electrochemical detection of DA on modification of glassy carbon electrodes with active materials, which is associated with complicated sample preparation process, poor portability, and is difficult to be applied to flexible materials. Therefore, a simple and low-cost method for preparing high-performance DA sensors has significant scientific and practical value.

Herein, we proposed an efficient new strategy using oxide films prepared by atomic layer deposition (ALD) to induce self-assembly and growth of nickel-based metal-organic frameworks (Ni-MOF-74) to form functional composite fiber structures (Ni-MOF-74-CF) and corresponding textile. The high specific area and active site exposure of Ni-MOF-74 contributes to high DA sensitivity, and the electrochemical approach makes the sensing test simple, sensitive, and environmentally friendly.

The fabrication of Ni-MOF-74-CF composite was conducted in a mild and simple way. Firstly, ZnO nanomembrane was deposited on CF and its corresponding plain cloth by ALD at a temperature of 150°C, and then formed a dense and conformal coating. Secondly, the as-prepared ALD-ZnO-CF was converted to Ni-MOF-74-CF via a wet chemistry approach. Thirdly, the electrochemical DA sensing tests with Ni-MOF-74-CF, and its plain cloth were conducted. The characterization results show that Ni-MOF-74 was successfully synthesized on CF and this self-assembled functional layer closely adheres to the fiber surface to form a porous structure. Thus, the electrochemical reaction efficiency of this composite structure is improved. A high sensitivity of 434  $\mu\text{A}/(\text{mmol L}^{-1} \text{cm}^2)$  to DA in a wide linear range of 1–60  $\mu\text{mol/L}$  was achieved, as well as good anti-interference and real-time response characteristics. Additionally, the composite structure displayed good flexibility. The corresponding plain cloth could recover after large (up to 180°-bending, minimum radius of curvature of ~1 mm) and multiple (up to 100 times) deformations, and its electrochemical sensing performance remained stable, which is of importance for practical applications.

Above all, this research provides a new preparation strategy for functional fibers which can be applied in biomedicine, wearable electronics, and related fields. This new preparation strategy has broad application prospects.

**atomic layer deposition, metal-organic frameworks, wearable electronics, dopamine sensing**

doi: [10.1360/TB-2021-0093](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0093)