

二维MOFs的相关制备及在电化学传感中的应用

李阳薇

武汉工程大学化学与环境工程学院，湖北 武汉

收稿日期：2022年5月27日；录用日期：2022年6月27日；发布日期：2022年7月5日

摘要

二维金属有机骨架材料(MOFs)具有平面内可无限延伸的超薄结构，作为一种新兴的二维材料家族，在能源催化，电化学传感器构建方面均有突出表现。通过合成各种二维的MOFs增强材料的比表面积和吸附容量，缩短电子传输路径提高电子传递效率，有利于在电化学传感方面的应用。

关键词

二维MOFs材料，材料制备，电化学传感

Preparation of Two-Dimensional MOFs and Its Application in Electrochemical Sensing

Yangwei Li

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: May 27th, 2022; accepted: Jun. 27th, 2022; published: Jul. 5th, 2022

Abstract

Two dimensional metal organic framework materials (MOFs) have ultra-thin structures that can be extended infinitely in the plane. As a new two-dimensional material family, MOFs have outstanding performance in energy catalysis and electrochemical sensor construction. By synthesizing the specific surface area and adsorption capacity of various two-dimensional MOFs reinforced

materials, the electron transfer path can be shortened and the electron transfer efficiency can be improved, which is conducive to the application in electrochemical sensing.

Keywords

Two Dimensional MOFs Materials, Material Preparation, Electrochemical Sensing

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电化学传感器由于其高灵敏性，良好的选择性、便捷性和易操作性而受到广泛的关注。与此同时，随着纳米技术的不断发展，许多具有纳米结构的材料被应用于电化学无酶传感器工作电极的组建以提升传感器的传感性能[1]。近年来，具有层状纳米片结构的二维材料(MXene, 层状氢氧化物, 石墨烯等)在储能、催化及传感领域均有广泛的应用和发展[2] [3] [4] [5]。一方面由于平面内可无限延伸带来的边缘效应能在表面有效暴露反应的催化活性位点，另一方面这种纳米级厚度的薄片结构能够有效减少电子传输路径，提升催化效率。除此之外，纳米片的可弯曲性也为其实现可穿戴的便携式器件提供了有利条件，因此二维材料在电化学传感领域也得到了飞速的发展[6] [7] [8]。Rasheed 等人以 MXene 为导电基底和还原剂，在其表面直接还原生长 Pt 纳米粒子，构建了复合电极材料并用于构建 L-半胱氨酸的电化学传感器，MXene 的层状纳米片结构为 Pt 纳米粒子的附着生长提供了丰富的位点，增强了材料的稳定性，提升了对 L-半胱氨酸的催化效率[9]。Zhang 等人制备了一种具有二维层状结构的二硫化钼/石墨烯复合材料，并将其用于固定肌红蛋白(Mb)构建第三代电化学酶传感器，这种二维层状结构有效促进了酶活性中心与反应物的直接电子转移(DET)，提高了酶的催化活性[10]。

金属 - 有机骨架(MOFs)是将有机桥联配体与金属离子或簇配位而形成的一类多孔晶体配位聚合物[11]。通过设计合成路径，改变次级建筑单元 - 金属离子与有机建筑单元 - 有机配体的种类与连接方式便能得到理想的具有特定电学、光学、磁性和催化性能的 MOFs [12]。过去几年来也发展了许多基于过渡金属 MOFs 的电化学传感材料，在环境污染物[13]、临床生物指标检测[14]、食品检测[15]及药物分析检测[16]中有了许多新颖的应用。二维 MOFs 材料相较传统 HKUST 型和 ZIF 型 MOFs 材料具有纳米片状结构，厚度在几纳米以内，横向可无限延伸，同时具有 MOFs 材料表面多孔且孔径可调，比表面积大的优势，这将非常有利于其在催化、储能装置和传感器的应用(见图 1) [17]。

He 等人通过改变一元羧酸的浓度调控四(4-羧基苯基)卟啉-锆(Zr-TCPP)的层间作用力最终合成了厚度约为 1.5 nm 的 Zr-MOFs，对比三维块状结构的 Zr-MOF，二维纳米结构明显提高了其在光催化过程中的催化速率[18]。Ye 等人本文报道了以 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸盐(bpydc)为有机连接剂制备的二维 Fe-MOF 作为高活性催化剂促进对脂质调节药物 - 苯扎贝特进行非均相光电芬顿(PEF)降解处理。其二维结构使中间产物和反应物的传质效率增强，增加了活性反应位点，与以往报道的具有三维结构的 MOF 相比较，具有二维结构的铁基 MOF 催化剂对苯扎贝特的光催化效率高达数十倍[19]。考虑到一些二维 MOFs 材料和二维 MOFs 杂化材料的制备以及在电化学传感领域方向的具体应用将对二维 MOFs 在电化学传感方向的发展将有着十分重要的指导意义，因此对这部分的工作进行了综述总结。

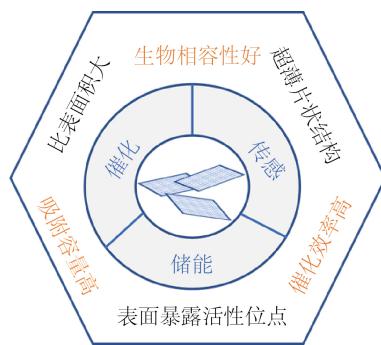


Figure 1. Advantages and related applications of two-dimensional MOFs nanosheets

图 1. 二维 MOFs 纳米片的优势及相关应用

2. 二维 MOFs 材料的制备及在电化学传感中的发展

目前设计合成二维过渡金属 MOFs 常见的方法有大致分为从上至下的组装策略、从下至上的组装策略以及将两种策略进行结合(如图 2 所示)。自上而下的合成策略即是将大块 MOF 晶体分解成单层或多层晶体结构，剥离层状二维结构的 MOFs 只需要克服层间的氢键， $\pi-\pi$ 键和范德华力，通过超声、机械球磨等物理剥离手段就能实现。而剥离三维立体结构的 MOFs 还另外涉及到配体的解离与修饰，这便需要通过离子插层剥离和化学剥离实现。自下而上的合成策略即是通过设计 MOFs 的生长界面、选择易与金属形成平面结构的配体以及通过表面活性剂辅助合成等手段直接合成二维 MOFs 纳米片[17]。

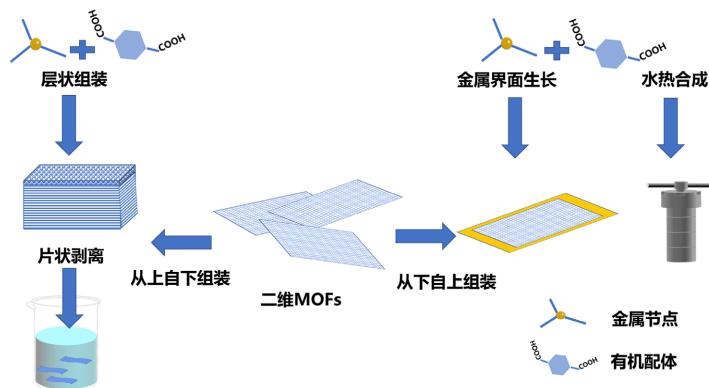


Figure 2. Synthesis strategy of 2D MOFs nanosheets

图 2. 二维 MOFs 纳米片合成策略

近几年已经探究出多种合成新型二维导电 MOFs，无需预处理即可直接提高电子转移能力，并且成功的用于制备电化学传感器。电化学传感器的工作原理如图 3 所示，即被测物质在工作电极上反应而产生的传感信号，通过特定的传感器转换成与目标物质浓度相关的可识别的电化学信号。Pang 等人以六水合硝酸钴为金属源，和有机配体对苯二甲酸在 DMF/乙醇溶液中合成多层次组装的 Co-MOFs。作为对比，在反应体系中加入一定量的三乙胺，通过水热法合成了超薄二维 Co-MOFs 纳米片(厚度约 2.041 nm)。对比两者的比表面积、导电性和葡萄糖催化氧化能力，结果表明二维超薄的 Co-MOFs 纳米片具有大的表面积、良好的导电性和最佳的葡萄糖电催化性能。最终超薄二维 Co-MOFs 纳米片用于在碱性条件下电催化氧化葡萄糖进行传感检测，对葡萄糖的检测灵敏度达到 $219.67 \mu\text{A}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该实验结果表明了具有

二维组装的超薄纳米片的结构有利于暴露边缘活性位点，另一方面边缘纳米尺寸效应提高了电荷转移效率，从整体提升了葡萄糖在电极表面的催化效率[20]。Lu 等人近期在一项工作中，选择酞菁镍(NiPc)作为有机连接物，采用热溶剂法合成了二维导电 NiPc-MOF，金属活性中心原子分散在二维 NiPc-MOF 平面上，充分暴露活性位点，另外这种二维无限扩展的平面结构具有完全的面内 π 离域和弱的面外 $\pi-\pi$ 堆积，能够进一步促进电催化剂和分析物之间的电子转移，最后这种二维纳米材料具有更高的比表面积和更强的吸附性能。最终将其用于构建亚硝酸钠电化学传感器，检出限低至 $2.3 \mu\text{mol/L}$ [21]。Hu 等人以 Fe-TCP为模板，PVP 为调节剂，引入铜源合成了 Cu-TCPP 二维金属有机骨架，这种 2D-MOFs 具有优异的类过氧化物酶活性，能有效催化邻苯二胺合成 2,2-二氨基偶氮苯，是监测细菌浓度的理想电化学信号读出装置[22]。Song 等人首次通过在溶液中逐级层层自组装的方式合成一种基于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2(\text{HHTP}:2,3,6,7,10,11\text{-六羟基苯并菲})$ 的二维 n-型溶液效应晶体管结构，这种表面孔道的结构可以大大提升多巴胺在其表面的氧化效率，因此可以被设计作为多巴胺的传感器[23]。

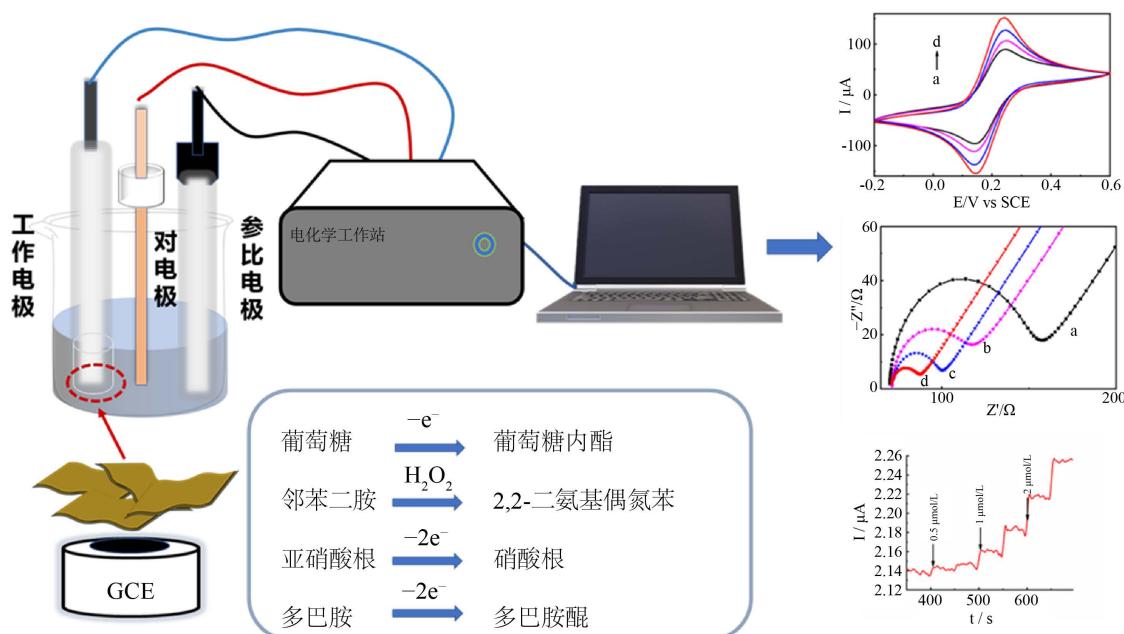


Figure 3. Sensing process of two-dimensional MOFs modified electrode in traditional three electrode system
图 3. 在传统三电极体系中二维 MOFs 修饰电极对待测物的传感过程

3. 二维 MOFs 杂化物的制备及在电化学传感中的发展

然而，由于大多数二维 MOFs 本质上具有低导电性，因此其在电子传感器设备中的应用受到限制，另一方面许多低价态金属中心的 MOFs 结构在水溶液中的稳定性受 pH 影响较大，从而不利于在实际溶液传感介质中运用[24]。目前合成的大部分二维 MOFs 材料导电性不佳且溶液稳定性比较差，这些缺点限制了其在电化学传感领域的进一步发展，针对这些问题，近几年，不少人引入导电载体(碳纳米管、碳纤维、金属等)以提高其导电性或者引入纳米金属氧化物与 MOFs 协同增长。(如图 4 所示)

Zhao 等人采用溶剂热法合成了卟啉基铜基 MOF (Cu-TCPP)/片状介孔有序碳纤维(pOMC)复合材料。pOMC 的引入增加了 CuTCPP/pOMC 复合材料的电导率，减弱了 CuTCPP 层的堆积，并暴露了 CuTCPP 的活性位点。CuTCPP/pOMC 复合材料对羟胺的氧化和绿原酸的氧化还原具有很高的电催化活性[25]。

Gao 等人采用溶剂法制备了一种新型的多壁碳纳米管(MWCNTs/ZIF-L)修饰的二维叶状沸石咪唑啉骨架

-L，并将其用作噻菌灵(TBZ)灵敏电化学传感的电极材料。二维 ZIF-L 具有高比表面积、大孔容量和丰富的活性中心，对 TBZ 分子具有很高的富集能力，而分散在 ZIF-L 上的多壁碳纳米管可以显著增强电子传输能力，提高 TBZ 氧化的电催化活性。由于组分之间的协同效应，基于 MWCNTs/ZIF-L 的电化学传感器的检测限(LOD)为 $6.0 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，低于大多数文献报道[26]。Li 等人通过水热合成的方法在薄膜镍片生长 Co-MOF 纳米片阵列，并构建传感器用于葡萄糖无酶检测，灵敏度高达 $10886 \mu\text{A}\cdot(\text{mmol/L})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。以镍片作为导电基底增强了材料的导电性，Co-MOF 纳米片阵列具有大的比表面积，Co 催化中心在平面分布均匀，为葡萄糖反应提供丰富的位点[27]。Qiu 等人制备了一种新型的铜基金属有机骨架(Cu-TCPP)/金纳米粒子复合材料，用于开发多巴胺电化学的比值传感器，同样的，这种二维金属有机框架沉积金纳米颗粒后为多巴胺电催化氧化提供了丰富的反应活性位点[28]。Li 等人在氧化镍(NiO)纳米颗粒表面生长了超薄的二维(2D)金属卟啉金属有机骨架(MOF)纳米片，获得的杂化纳米片成功用于葡萄糖检测的电化学传感器。和传统的二维 MOF 和 NiO 纳米颗粒比起来，得益于 NiO 与二维 Fe-MOF 之间的协同效应，复合材料拥有双金属反应节点，能起到协同催化增强稳定性的作用，结果也表明，NiO/Fe-MOF 杂化纳米片用作葡萄糖传感器，灵敏度提升了数倍[29]。

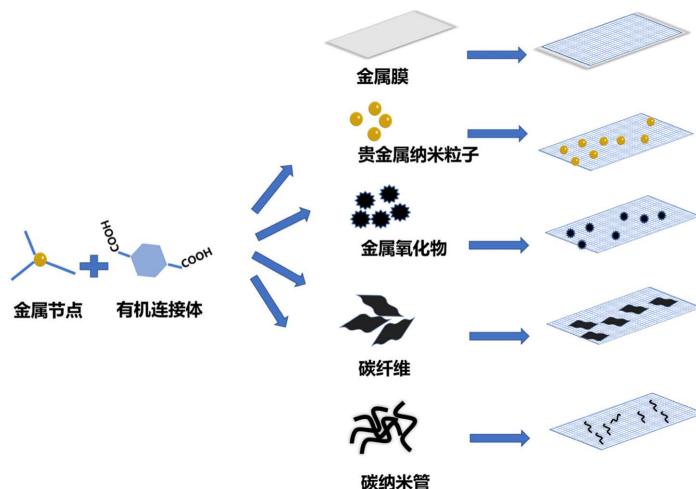


Figure 4. Relevant preparation process of two-dimensional MOFs hybrid
图 4. 二维 MOFs 杂化物相关制备流程

4. 分析与展望

归纳总结了近五年部分有关二维 MOFs 修饰电极构建电化学传感器的性能数据，如表 1 所示。基于铜、钴、镍等一些过渡金属中心合成的二维 MOFs 在葡萄糖、多巴胺、亚硝酸钠、有机酸和有机碱等一些小分子的电化学传感器构建方向都有杰出的应用。一方面由于这些过渡金属中心具有未充满的价层 d 轨道，容易同时与多个相同的或不同的配体配位形成配合物，加上氢键作用，范德华力，芳香环之间的 $\pi-\pi$ 作用等的作用，也使得 MOFs 结构和功能更加多元化，另一方面这些能在不同价态之间转换的金属中心也更容易发生电化学氧化还原反应。通过一定的设计合成二维构型的 MOFs 用于组建传感器，既增大了比表面积，有利于吸附溶液中的小分子待测物，同时增加表面活性位点数目，提升小分子在电极表面反应的效率，从而提升传感器的灵敏度。但是，也容易看出单独的二维 MOFs 在溶液中导电性不佳，稳定性不足，导致传感器灵敏度提升空间十分有限，相比较下，二维 MOFs 与金属或者碳材料的杂化物用于构建传感器时，灵敏度明显增强。二维 MOFs 杂化物的材料组分复杂，意味着传感器发生反应的界面

也更复杂，探究待测物在电极上的反应机理便是一个难题，另一方面导电性太好可能导致检测时电流背景过高，在检出限和检测范围方面往往表现欠佳。因此，未来或许在能探究反应机理的基础上进一步提升反传感器性能。

Table 1. Partial types of electrochemical sensors constructed by two-dimensional MOFs

表 1. 二维 MOFs 构建电化学传感器部分种类

电极材料	检测物质	灵敏度 ($\mu\text{A}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
Co-MOFs	葡萄糖	0.219 cm^{-2}	0.5~8065.5	0.5	[20]
Co-MOFs/NF	葡萄糖	10.886 cm^{-2}	1~3000	0.0013	[27]
NiO/Cu-TCP	葡萄糖	4.666 cm^{-2}	2.85~288.85	0.95	[29]
Cu-TCP/AuNPs/PXA	多巴胺	—	5~125	1.0	[28]
$\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2\text{-SGMT}$	多巴胺	—	0.1~50	0.1	[23]
NiPc-MOF	亚硝酸钠	—	0.01~11500	2.3	[21]
Cu-TCP/pOMC	羟胺	—	5.8~2933.8	0.8	[26]
	绿原酸	10.18	0.1~15	0.019	

5. 总结

本文对二维 MOFs 的合成以及在电化学传感性能方向的研究进行了总结，发现目前二维过渡金属有机框架化合物因具有高比表面积、良好的生物相容性、表面可暴露大量的活性位点在传感器应用有巨大的潜力。但是二维 MOFs 导电性差以及在溶液中稳定性差限制了其在电化学传感领域的进一步发展，针对上诉问题，研究者们主要提出了两种策略，一方面是通过调控反应条件制备超薄的导电 MOFs，另一方面是制备二维 MOFs 与碳材料或者金属中心化合物的杂化材料。在此基础上做出了一系列有影响的研究成果，对这些成果进行总结可以对二维 MOFs 的合成与二维 MOFs 材料的进一步发展与性能的开发提供一定的理论依据。

基金项目

感谢国家自然科学基金资助(NSFC, No.6207012372)以及第十二届武汉工程大学研究生教育创新基金资助。

参考文献

- [1] Xiang, Q., Gao, Y., Liu, J.Q., et al. (2011) Development of Nanomaterials Electrochemical Biosensor and Its Applications. *Advanced Materials Research*, **418-420**, 2082-2085. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420.2082>
- [2] Li, Q., Li, Y. and Zeng, W. (2021) Preparation and Application of 2D MXene-Based Gas Sensors: A Review. *Chemosensors*, **9**, 225. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>
- [3] Liu, W., Lu, G., Yang, Z., et al. (2022) Correction: Engineering Lithiophilic Ni-Al@LDH Interlayers on a Garnet-Type Electrolyte for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Chemical Communications*, **57**, 10214-10217. <https://doi.org/10.1039/D1CC02932K>
- [4] Chen, Y., Xu, L., Yang, M., et al. (2022) Design of 2D/2D CoAl LDH/g-C₃N₄ Heterojunction-Driven Signal Amplification: Fabrication and Assay for Photoelectrochemical Aptasensor of Ofloxacin. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **353**, Article ID: 131187. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131187>
- [5] Wang, Z., Li, X., Xuan, C., et al. (2021) Photo-Synergetic Nitrogen-Doped MXene/Reduced Graphene Oxide Sand-

- wich-Like Architecture for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *International Journal of Energy Research*, **45**, 2728-2738. <https://doi.org/10.1002/er.5965>
- [6] Rajakumaran, R., Anupriya, J. and Chen, S. (2021) 2D-Titanium Carbide MXene/RGO Composite Modified Electrode for Selective Detection of Carcinogenic Residue Furazolidone in Food and Biological Samples. *Materials Letters*, **297**, Article ID: 129979. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129979>
- [7] Chauhan, N., Chawla, S., Pundir, C.S., et al. (2017) An Electrochemical Sensor for Detection of Neurotransmitter-Acetylcholine Using Metal Nanoparticles, 2D Material and Conducting Polymer Modified Electrode. *Biosensors & Bioelectronics*, **89**, 377-383. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.06.047>
- [8] Zou, J., Wu, S., Liu, Y., et al. (2018) An Ultra-Sensitive Electrochemical Sensor Based on 2D g-C₃N₄/CuO Nanocomposites for Dopamine Detection. *Carbon*, **130**, 652-663. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.008>
- [9] Rasheed, P.A., Pandey, R.P., Jabbar, K.A., Ponraj, J., et al. (2019) Sensitive Electrochemical Detection of L-cysteine Based on a Highly Stable Pd@Ti₃C₂T_x (MXene) Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Methods*, **11**, 3851-3856. <https://doi.org/10.1039/C9AY00912D>
- [10] Zhang, K., Sun, H. and Hou, S. (2016) Layered MoS₂-Graphene Composites for Biosensor Applications with Sensitive Electrochemical Performance. *Analytical Methods*, **8**, 3780-3787. <https://doi.org/10.1039/C6AY00959J>
- [11] Wang, F., Guo, H., Chai, Y., et al. (2013) The Controlled Regulation of Morphology and Size of HKUST-1 by "Coordination Modulation Method". *Microporous and Mesoporous Materials*, **173**, 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.023>
- [12] Pachfule, P., Panda, T., Dey, C., et al. (2010) Structural Diversity in a Series of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Composed of Divalent Transition Metals, 4,4'-Bipyridine and a Flexible Carboxylic Acid. *CrystEngComm*, **12**, 2381. <https://doi.org/10.1039/c000723d>
- [13] Chen, S., Huang, R., Zou, J., et al. (2020) A Sensitive Sensor Based on MOFs Derived Nanoporous Carbons for Electrochemical Detection of 4-Aminophenol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **191**, Article ID: 110194. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110194>
- [14] Li, X., Li, C., Wu, C., et al. (2019) Strategy for Highly Sensitive Electrochemical Sensing: *In Situ* Coupling of a Metal-Organic Framework with Ball-Mill-Exfoliated Graphene. *Analytical Chemistry*, **91**, 6043-6050. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00556>
- [15] Khan, M.Z.H., Ahommed, M.S. and Daizy, M. (2020) Detection of Xanthine in Food Samples with an Electrochemical Biosensor Based on PEDOT:PSS and Functionalized Gold Nanoparticles. *RSC Advances*, **10**, 36147-36154. <https://doi.org/10.1039/D0RA06806C>
- [16] Feng, X., Yin, X., Bo, X., et al. (2019) An Ultrasensitive Luteolin Sensor Based on MOFs Derived CuCo Coated Nitrogen-Doped Porous Carbon Polyhedron. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **281**, 730-738. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.010>
- [17] Duan, J., Li, Y., Pan, Y., et al. (2019) Metal-Organic Framework Nanosheets: An Emerging Family of Multifunctional 2D Materials. *Coordination Chemistry Reviews*, **395**, 25-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.018>
- [18] He, T., Ni, B., Zhang, S., et al. (2018) Ultrathin 2D Zirconium Metal-Organic Framework Nanosheets: Preparation and Application in Photocatalysis. *Small*, **14**, Article ID: 1703929. <https://doi.org/10.1002/smll.201703929>
- [19] Ye, Z., Schukraft, G.E.M., L'hermitte, A., et al. (2020) Mechanism and Stability of an Fe-Based 2D MOF during the Photoelectro-Fenton Treatment of Organic Micropollutants under UVA and Visible Light Irradiation. *Water Research*, **184**, Article ID: 115986. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115986>
- [20] Li, Q., Shao, Z., Han, T., et al. (2019) A High-Efficiency Electrocatalyst for Oxidizing Glucose: Ultrathin Nanosheet Co-Based Organic Framework Assemblies. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 8986-8992. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01148>
- [21] Lu, S., Jia, H., Hummel, M., et al. (2021) Two-Dimensional Conductive Phthalocyanine-Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Nitrite Sensing. *RSC Advances*, **11**, 4472-4477. <https://doi.org/10.1039/D0RA10522H>
- [22] Hu, W., Pang, J., Biswas, S., et al. (2021) Ultrasensitive Detection of Bacteria Using a 2D MOF Nanozyme-Amplified Electrochemical Detector. *Analytical Chemistry*, **93**, 8544-8552. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01261>
- [23] Song, J., Zheng, J., Yang, A., et al. (2021) Metal-Organic Framework Transistors for Dopamine Sensing. *Materials Chemistry Frontiers*, **5**, 3422-3427. <https://doi.org/10.1039/D1QM00118C>
- [24] Qiu, Z., Yang, T., Gao, R., Jie, G., et al. (2019) An Electrochemical Ratio Metric Sensor Based on 2D MOF Nanosheet/Au/Polyxanthurenic Acid Composite for Detection of Dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **835**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.040>
- [25] Devic, T. and Serre, C. (2014) High Valence 3p and Transition Metal Based MOFs. *Chemical Society Reviews*, **43**, 6097-6115. <https://doi.org/10.1039/C4CS00081A>

- [26] Zhao, X., Bai, J., Bo, X., *et al.* (2019) A Novel Electrochemical Sensor Based on 2D CuTCPP Nanosheets and Platelet Ordered Mesoporous Carbon Composites for Hydroxylamine and Chlorogenic Acid. *Analytica Chimica Acta*, **1075**, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.030>
- [27] Gao, F., Yan, Z.H., Cai, Y., *et al.* (2021) 2D Leaf-Like ZIF-L Decorated with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Electrochemical Sensing Platform for Sensitive Detecting Thiabendazole Pesticide Residues in Fruit Samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **413**, 7485-7494. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03711-y>
- [28] Li, Y., Xie, M., Zhang, X., *et al.* (2019) Co-MOF Nanosheet Array: A High-Performance Electrochemical Sensor for Non-Enzymatic Glucose Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **278**, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.076>
- [29] Li, S., Bai, W., Zhang, X., *et al.* (2020) NiO/Cu-TCPP Hybrid Nanosheets as an Efficient Substrate for Supercapacitor and Sensing Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article ID: 027534. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6d4c>