

# 二硫化钼基纳米材料在电化学 传感/析氢领域的研究进展

Research advances in molybdenum disulfide-  
based nanomaterials in field of electrochemical  
sensing/hydrogen evolution

朱刚兵<sup>1,2</sup>, 张得鹏<sup>1</sup>, 钱俊娟<sup>1</sup>

(1 江苏大学 环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013;

2 香港理工大学 应用生物及化学科技学系, 香港 九龙)

ZHU Gang-bing<sup>1,2</sup>, ZHANG De-peng<sup>1</sup>, QIAN Jun-juan<sup>1</sup>

(1 School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu

University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2 Department of

Applied Biology and Chemical Technology, Hong Kong

Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong, China)

**摘要:** 作为一种新兴的二维层状过渡金属二硫化物纳米材料, 二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )纳米片具有典型的类石墨烯结构, 同时,  $\text{MoS}_2$  拥有极佳的电学、光学和热力学性能以及大的比表面积。这些优异性能使得  $\text{MoS}_2$  在电化学传感和电化学析氢领域具有极大的潜在应用价值。近年来, 对  $\text{MoS}_2$  在上述两个电化学领域的研究已经受到了广泛关注, 并取得了许多重大进展。在本文中, 主要综述了近年来  $\text{MoS}_2$  在疾病诊断、食品、药物以及环境领域的电化学分析研究进展及通过耦合其他纳米材料在电化学析氢领域的研究进展。

**关键词:** 二硫化钼; 纳米材料; 电化学传感; 电化学析氢

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001306

**中图分类号:** O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)06-0020-14

**Abstract:** As an emerging two-dimensional layered transition metal disulfide nanomaterial with typical graphene-like structure, molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) nanosheets have attracted wide attention due to their excellent electrical, optical and thermodynamic properties and their large specific surface area, and it is widely used in the field of electrochemistry. The research status and development trends of  $\text{MoS}_2$ -based hybrid nanomaterials in the fields of electrochemical sensors for life, food, drug, environment and electrochemical hydrogen evolution reaction were reviewed.

**Key words:**  $\text{MoS}_2$ ; nanomaterial; electrochemical sensor; electrochemical hydrogen evolution

过渡金属二硫化物(如二硫化钼、二硫化钨、二硫化钼等)作为类似石墨烯的二维层状纳米材料, 由于其超薄结构、光学和催化性, 已经引起了广泛的研究兴趣。与石墨烯相比, 过渡金属二硫化物纳米材料更容易大批量合成, 可以直接分散在水溶液中。由于其独特的性质, 过渡金属二硫化物在能源、催化、传感和场发射等领域具有重大的潜在应用价值<sup>[1-4]</sup>, 其中尤以二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )研究最多。

$\text{MoS}_2$  是一种具有金属光泽的黑灰色的半导体化合物固体粉末, 具有良好的化学稳定性和热稳定性。其晶体结构有 3 种: 1T 形、2H 形、3R 形, 1T- $\text{MoS}_2$  和 3R- $\text{MoS}_2$  属于亚稳态, 常态下存在的是 2H- $\text{MoS}_2$ , 天

然的 2H- $\text{MoS}_2$  晶体是典型的层状结构<sup>[5-6]</sup>。二硫化钼属于六方晶系, 其晶格参数是  $a = 0.316\text{nm}$ ,  $c = 1.229\text{nm}$ , 具有与石墨类似的层状结构<sup>[7-10]</sup> (如图 1 所示)。二硫化钼的晶体结构由 S—Mo—S 三层堆叠而成<sup>[11-14]</sup>。每个分子层的间距约为  $0.65\text{nm}$ , 在上下两个六边形结构的硫原子层之间夹着一个钼原子层, 形成类似于“三明治”的层状结构。层内硫与钼原子间以共价键结合, Mo—S 棱面较多且比表面积大, 层边缘会有悬空键, 并以较微弱的范德华力结合。

$\text{MoS}_2$  纳米片拥有独特优良的物理、光学和电学性质, 在电化学传感器和电催化等领域都有极大的发展前景和应用价值。在本文中, 主要综述了近年来关

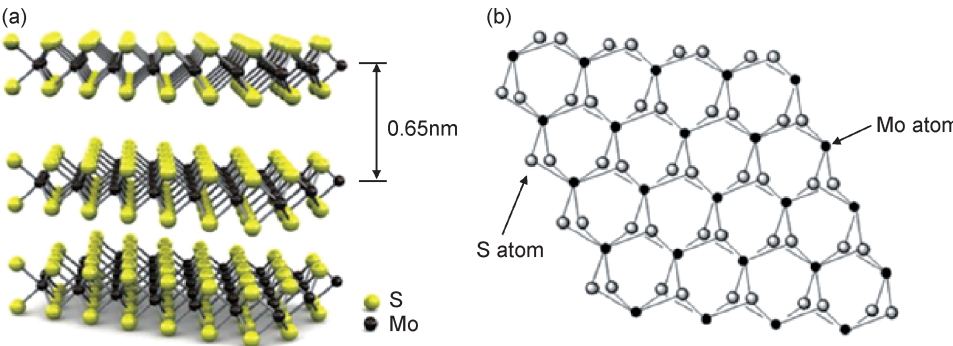


图 1 二硫化钼的分子结构图(a)及层结构图(b)<sup>[11]</sup>  
Fig.1 Diagram of molecular(a) and layer(b) structure of MoS<sub>2</sub><sup>[11]</sup>

于 MoS<sub>2</sub> 纳米片在电化学传感器以及电化学析氢 (electrochemical hydrogen evolution, HER) 方面的研究进展,最后,对其发展前景进行了展望。

1 MoS<sub>2</sub> 基纳米材料在电化学传感领域的研究进展

MoS<sub>2</sub> 具有与石墨烯相似的结构,性能独特,有较大的比表面积、良好的电子流动性和高电子云密度,使得其具有优异的电化学传感性能。近年来,研究者们通过将 MoS<sub>2</sub> 与其他材料如碳材料、贵金属、金属氧化物或聚合物耦合,研发了多种高效的电化学传感器,并将其应用到了疾病诊断、食品检测、药物及环境污染物分析等领域。在这一部分,将概述 MoS<sub>2</sub> 基材料在电化学传感中各领域的研究进展。

1.1 疾病诊断

糖尿病是一种常见的由于缺乏胰岛素导致新陈代谢出现紊乱的疾病,通过检测血液中葡萄糖含量可以很好地对其进行诊断。在利用 MoS<sub>2</sub> 基材料构建葡萄糖的电化学传感器领域,科学家们做了大量工作。比如,Geng 等<sup>[7]</sup> 制备了 Ni 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 和石墨烯的复合物用于葡萄糖的氧化研究(如图 2 所示)。由于 MoS<sub>2</sub> 和石墨烯暴露出大量的催化活性位点以及其卓越电子迁移能力、大的比表面积和强导电性,电化学实验证实了制备的复合材料具有极高的电催化活性。该复合物材料制备的传感器对葡萄糖的检测线性范围为 0.005~8.2mmol·L<sup>-1</sup>,检测限为 2.7μmol·L<sup>-1</sup>。同时,该传感器具有响应时间短、重复性和稳定性以及抗干扰能力好的特点,可以成功地检测人体血液中葡

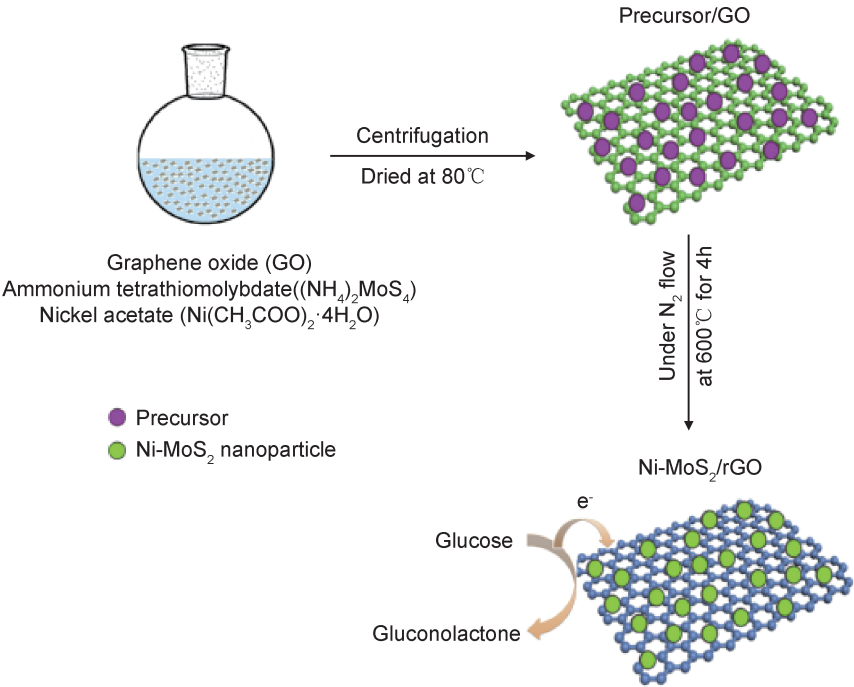
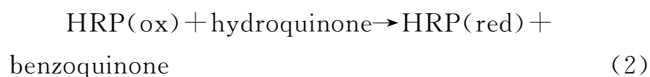


图 2 Ni-MoS<sub>2</sub>/rGO 复合材料的制备示意图<sup>[7]</sup>  
Fig.2 Illustration for the preparation of the Ni-MoS<sub>2</sub>/rGO composites<sup>[7]</sup>

葡萄糖的含量。在另一篇报道中,研究者们制备了一种三维  $\text{MoS}_2$  纳米花和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的复合物,并用于构建在  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}/\text{NaOH}$  碱性条件下针对葡萄糖的非酶安培型传感器<sup>[8]</sup>。由于  $\text{MoS}_2$  纳米花内部相互交联及高分散性  $\text{Cu}_2\text{O}$  所形成的特殊结构的协同作用,致使  $\text{MoS}_2$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  复合物修饰的电极具有极佳的电化学性能。 $\text{MoS}_2$  纳米花大的比表面积可促进  $\text{Cu}_2\text{O}$  的分散,增加电化学活性位点数,从而加速异质电子传递速度及导电能力。通过采用  $\text{MoS}_2$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  修饰玻碳电极对葡萄糖进行检测,灵敏度高达  $3108.87\mu\text{A} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,该工作开创了基于  $\text{MoS}_2$ -金属氧化物复合材料检测生物小分子新的可能性。

过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )是需氧生物体内普遍存在的细胞氧化代谢中间产物。目前的研究表明,细胞中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的升高可直接或间接地诱导细胞恶性转化, $\text{H}_2\text{O}_2$  还能够引起蛋白质变性、DNA 损伤,并诱导细胞凋亡、导致心血管疾病和肿瘤等各种疾病的发生<sup>[15-16]</sup>。因而实现对人体中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量有效检测是非常有必要的。比如,通过简单的超声法及滴涂程序,以及  $\text{MoS}_2$ -GR (带负电荷)和过氧化氢酶(HRP,带正电荷)间的静电共轭,研究者制备了 HRP- $\text{MoS}_2$ -GR 复合物修饰电极,实验证实该电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原具有很高的响应特性<sup>[17]</sup>。本工作中,在含有对苯二酚(HQ)电解质下, $\text{H}_2\text{O}_2$  在修饰电极上还原反应过程如下:



当  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时,HRP 会被氧化,而 HQ 会使得 HRP 再生并产生苯醌。之后,苯醌进一步被还原产生电化学信号。实验证实,苯醌的还原电流大小随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加而增加。基于此制备的传感器对  $\text{H}_2\text{O}_2$  检测限低至  $49.0\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,灵敏度高达  $679.7\mu\text{A} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,线性范围为  $0.2\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.10\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

另外一种重要的生物分子胆固醇在血液中的水平通常可作为动脉粥样硬化诊断、血栓形成和心血管疾病评估的重要依据。通过复合  $\text{MoS}_2$ 、AuNPs 和胆固醇氧化酶(Chox),Lin 等<sup>[18]</sup>制备了一种新型  $\text{MoS}_2$ -AuNPs-Chox 电极并用于胆固醇分析。其原理是在含氧条件下 Chox 可催化胆固醇氧化产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,实现对胆固醇的检测。 $\text{MoS}_2$ -AuNPs 大的比表面积和良好的电化学性能使得该传感器对胆固醇检测具有宽的线性范围和低的检测限。此外,该传感器对实际样品的检测具有良好的回收率( $96.0\% \sim 101.9\%$ )。该工作对于诊断与胆固醇

含量相关的各种疾病具有重要的意义和应用价值。

多巴胺(DA)作为人体内一种重要的生物分子,广泛地存在于中枢神经系统,并在人体的日常生理活动中起着极其重要的作用。在人体中 DA 的含量异常往往是精神分裂症、阿尔茨海默氏病和帕金森病等疾病的重要反映。因此,对尿液、血液等样品中 DA 含量进行测定对于许多疾病的诊断及防治具有重要作用<sup>[19]</sup>。基于  $\text{MoS}_2$  的优异特性,研究者们开发了  $\text{MoS}_2$  基电化学传感器用于对 DA 的检测<sup>[20]</sup>。通过结合  $\text{MoS}_2$  纳米花、CNTs 和 GR 的特异性能,Mani 等<sup>[20]</sup>制备  $\text{MoS}_2$ -CNTs-GR 三维纳米复合物,三维 CNTs-GR 结构为  $\text{MoS}_2$  提供了卓越的载体,使其暴露出更多的有效活性面积和活性位点及边缘缺陷。而 GR 与 DA 上  $\pi$ - $\pi$  堆积作用,使得  $\text{MoS}_2$ -CNTs-GR 修饰电极对 DA 的检测具有极好的选择性,可避免许多潜在干扰物(如抗坏血酸、尿酸、对乙酰氨基酚、肾上腺素等)的影响。研究证明,该传感器对多巴胺的检测具有宽的线性范围( $0.1 \sim 100\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),但检测限( $50\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )有待改善。

## 1.2 食品检测

作为人类生存和发展最基础的需求,食品是社会经济提升及国家稳定的重要因素,食品安全已经成为人们越来越关注的重大问题。通过追踪食品中各种食品添加剂及污染物的含量,可有效应对各种食品安全问题。近年来,许多研究已经证实, $\text{MoS}_2$  在食品检测领域具有重大的潜在应用价值<sup>[21-22]</sup>。Feng 等<sup>[21]</sup>研发了一种基于  $\text{MoS}_2$  的聚合物传感器用于丁香酚的电化学检测。丁香酚是一种在丁香油、肉豆蔻、肉桂、罗勒和月桂叶中广泛存在的苯丙烷类有机物,它具有抗菌性能,通常用作食品和化妆品工业中的药物和调味剂。利用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)修饰的 GR- $\text{MoS}_2$ -AuNPs/GCE 传感器对丁香酚氧化生成醌类物质过程显示出优异的电化学活性。PDDA-GR- $\text{MoS}_2$ -AuNP 的协同作用为丁香酚的吸附提供了较大的比表面积,并且大大提高了电子传递速率及导电率。该研究得到的丁香酚的线性检测范围为  $0.1 \sim 440.0\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检测限低至  $36.0\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,该聚合物传感器表现出较高的重现性和稳定性以及较强的抗干扰能力。Vasilescu 等<sup>[22]</sup>基于  $\text{MoS}_2$  纳米薄片,GR 量子点(QDs)和栓色漆酶(Tvl)研发了一种先进的工作电极,用于检测多酚化合物,如咖啡酸,绿原酸和表儿茶素。咖啡酸,绿原酸和表儿茶素常见于多种食品中,如可可、摩洛哥坚果油、葵花籽、红酒、绿茶、茄子、桃子、李子和豆类等。在该研究中,丝网印刷碳电极(SPCE)充当支撑平台用来负载改性复合材料  $\text{MoS}_2$ -GR-Tvl。该

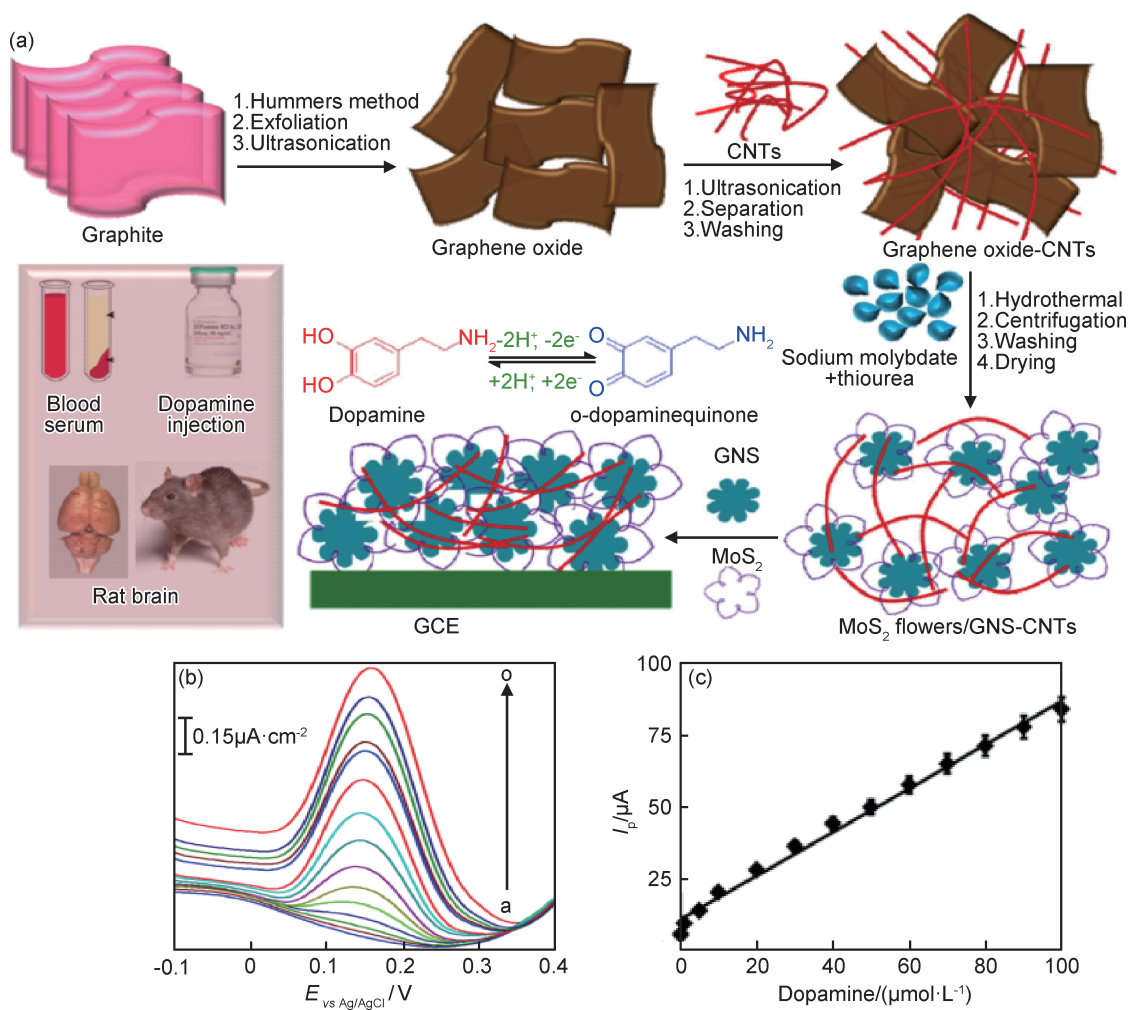


图 3 制备 GNS-CNTs/MoS<sub>2</sub> 复合纳米结构的示意图(a),含有不同浓度 DA 的 PBS 缓冲溶液(pH=7)在 GNS-CNTs/MoS<sub>2</sub> 修饰电极上的差分脉冲伏安图(b)及氧化峰电流-浓度线性图(c)<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Schematic representation for the preparation of GNS-CNTs/MoS<sub>2</sub> hybrid nanostructure(a), DPVs (b) and the linear concentration plot (c) of oxidation peak current-concentration obtained at GNS-CNTs/MoS<sub>2</sub> film modified GCE in phosphate buffer (pH 7) containing different concentrations of DA<sup>[20]</sup>

MoS<sub>2</sub>-GR-Tvl/SPCE 传感器在 0.38~100.0 μmol · L<sup>-1</sup> 的浓度范围内对咖啡酸、绿原酸和表儿茶素的检测限分别为 0.32, 0.19 μmol · L<sup>-1</sup> 和 2.04 μmol · L<sup>-1</sup>。该研究成果的重要意义在于制备的 MoS<sub>2</sub> 基丝网印刷电极具有超高的可重复使用性,在实际应用中可用于实时检测红葡萄酒样品中的多酚类物质。

1.3 药物分析

药物的使用已成为今天生活中不可或缺的一部分。然而长期和过量摄入药物可能会对健康造成严重的危害,药物滥用已经成为当今社会需要密切关注的问题。对药物的氧化还原检测可以帮助了解药物在体内的代谢规律及最终归宿,这具有重要的医学意义。近几年来,具有异质电子结构和优良催化特性的 MoS<sub>2</sub> 基纳米材料在药物分析检测方面表现出优异的性能,在制药和医学领域发挥着巨大的作用<sup>[23-29]</sup>。

Govindasamy 等<sup>[23]</sup> 利用 MoS<sub>2</sub> 纳米片和酸功能化 MWCNTs 合成的复合材料来修饰玻碳电极制成了一种超灵敏的电化学传感器(MoS<sub>2</sub>/f-MWCNTs/GCE)用来检测氯霉素(CAP)。氯霉素是一种抗菌药物,从食物或药物中摄入过量的 CAP 可对人体产生慢性毒性,造成骨髓抑制,灰色婴儿综合征和再生障碍性贫血等疾病。带有负电荷的 f-MWCNTs 与 MoS<sub>2</sub> 纳米片充分掺杂,形成三维分级纳米复合网络,对 CAP 的电催化检测显示出超高的协同作用。在 0.08~1392.0 μmol · L<sup>-1</sup> 的浓度范围内,CAP 的浓度与电化学相应呈现良好的线性关系,检测限低至 15.0 nmol · L<sup>-1</sup>,灵敏度达到 0.355 μA · μmol · L<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup>。在实际应用中,该 MoS<sub>2</sub> 基纳米复合材料电极能够对蜂蜜、牛奶和奶粉样品中的 CAP 进行痕量检测,且回收率高,在食品安全分析领域有广泛的应用前景(图 4)。



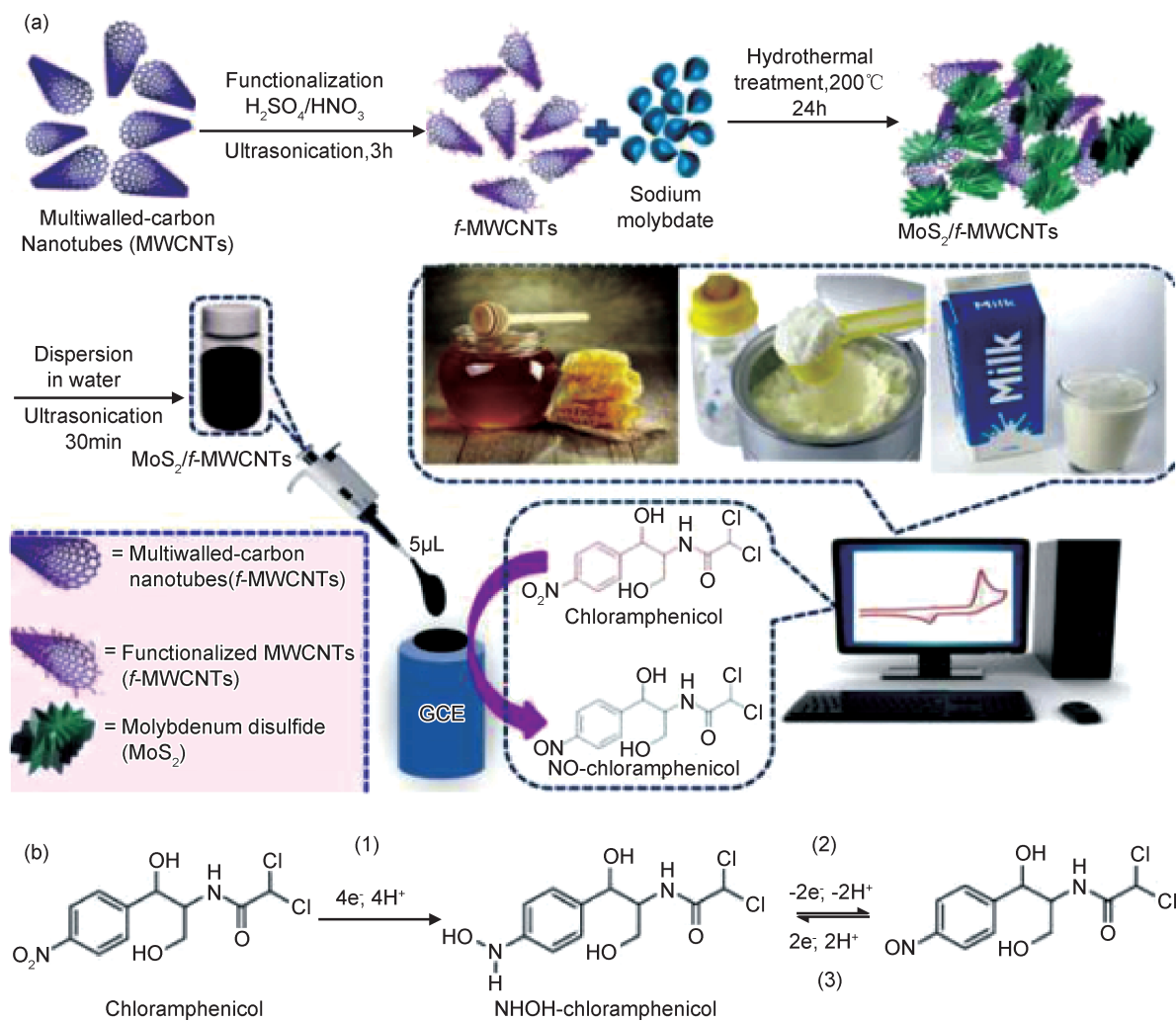


图 4  $\text{MoS}_2/\text{f-MWCNTs}$  纳米复合材料对食品、生物和药物样品中氯霉素的测定(a)及氯霉素的氧化还原机理(b)<sup>[23]</sup>

Fig. 4 Determination of chloramphenicol at  $\text{MoS}_2/\text{f-MWCNTs}$  nanocomposite in food, biological and pharmaceutical samples(a) and redox mechanism of chloramphenicol(b)<sup>[23]</sup>

Yang 等<sup>[26]</sup>进一步开发了基于  $\text{MoS}_2$ , AuNPs, 聚乙烯亚胺(PEI)和氯化血红素(hemin)的高级纳米复合材料,用于对克伦特罗(CLB)的检测。CLB 是一种  $\beta_2$  肾上腺素受体兴奋剂,通常用于治疗哮喘性支气管炎,且其具有较长半衰期,在动物体内新陈代谢非常缓慢,对健康造成严重损害,可造成肌肉震颤、心脏搏动、青光眼和前列腺炎等,甚至可以导致儿童和老年人死亡。 $\text{MoS}_2$ -AuNP-PEI 表面具有丰富的氨基,为其与 1-乙基-3-(3'-二甲氨基丙基)-碳二酰亚胺(EDC)-N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)的生物共轭提供了有利条件。在电催化过程中,血红素的氧化还原特性使  $(\text{HO})\text{Fe}^{3+}\text{-P}$  在 1.04V 的高电位处氧化生成  $\text{O}=\text{Fe}^{4+}\text{-P}$  和活性氧物质。差分脉冲伏安图(DPV)显示,随着 CLB ( $-\text{NH}_2$ )氧化为  $=\text{NH}$ ,阳极电流逐渐增加。该研究制备的  $\text{MoS}_2$ -AuNP-PE-hemin/GCE 传感器在 CLB 浓度  $10.0\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 2.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的线性范围内测

出的检测限低至  $1.92\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.4 环境污染分析

经济发展带来的环境污染是当今社会最需要关注的问题之一。寻找能够快速检测筛选不同种类污染物的新型传感平台是解决环境污染问题的前提。近些年来,  $\text{MoS}_2$  纳米材料已经被研究者证明是电化学检测污染物的有效传感的基础<sup>[30-36]</sup>。双酚(BPs)是一种常见的环境污染物和内分泌干扰物,可对人类健康和生态系统产生不利影响。Yang 等利用了一种经典的传感方法,将薄层的  $\text{MoS}_2$  纳米片插入到自掺杂的 PANI 复合材料(SPAN)中,用于双酚 A(BPA)的电化学检测<sup>[30]</sup>。理论上  $\text{MoS}_2$ -SPAN 复合材料具有较高的阴离子交换率、强大的吸附能力和较大的电活性比表面积,会使其电化学活性远远高于纯的  $\text{MoS}_2$ 。实验证明  $\text{MoS}_2$ -SPAN/GCE 传感器对 BPA 的氧化过程确实表现出很高电化学活性,对 BPA 的检测限范围为  $0.001 \sim$

1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,检测限低至 0.6 $\text{nmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ (图 5)。不仅如此,该纳米复合物在检测更加复杂的共轭芳香化

合物上也表现出很大的潜力。  
汞( $\text{Hg}^{2+}$ )是一种剧毒性污染物,暴露在环境中会

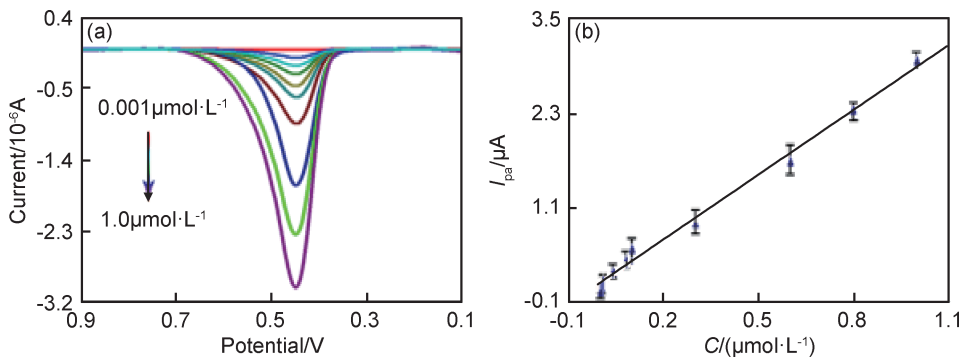


图 5 不同浓度 BPA 在  $\text{MoS}_2\text{-SPAN/GCE}$  电极上的差分脉冲伏安图(a)以及不同浓度 BPA 的氧化峰电流线性曲线图(峰电位:0.446V)(b)<sup>[30]</sup>  
Fig. 5 DPVs of BPA with a series of concentrations at the  $\text{MoS}_2\text{-SPAN/GCE}$ (a) and linear plot of the oxidation peak currents (the peak potential:0.446V) against different concentrations of BPA(b)<sup>[30]</sup>

损害人体中枢神经系统和肠道功能,并可导致紫绀综合征、水俣病和肺水肿等急性疾病。Zhou 等<sup>[36]</sup>研发了一种基于  $\text{MoS}_2$  的场效应晶体管(FET)器件可以用来特异性检测  $\text{Hg}^{2+}$ 。 $\text{MoS}_2$  纳米薄片具有较高的比表面积和较多的吸附活性位点,在该复合纳米材料传感器中充当导电通道,均匀分散的金纳米颗粒(AuNPs)作为 DNA 探针的锚定点,通过二者协同作用来高度特异性地检测  $\text{Hg}^{2+}$ 。 $\text{MoS}_2\text{-DNA-AuNPs}$  复合材料会导致电子转移到  $\text{MoS}_2$ ,使  $\text{MoS}_2$  薄膜的电子空穴数减少,从而导致导电率的下降。而  $\text{Hg}^{2+}$  又可以通过胸腺嘧啶错配与 DNA 探针特异性结合,使导电率增强,从而可以通过监测电流变化来准确地测定  $\text{Hg}^{2+}$ 。

## 2 $\text{MoS}_2$ 基纳米材料在 HER 领域的研究进展

21 世纪以来,随着经济的快速发展,人类面临越来越多的问题,例如环境污染和能源浪费等。目前正在使用的资源中,石油和煤炭资源越来越紧张,人类不得不寻求新能源。在众多新能源中,氢能作为一种高效清洁的能源备受关注,电解水析氢反应是制备氢气的高效途径之一。一方面,氢气的燃烧值高(142351kJ/kg),是同质量下汽油的 2.7 倍,有望替代传统燃料(煤、石油和天然气等),解决全球性的能源危机;另一方面,氢气燃烧产物仅仅只有水,避免了环境污染和温室效应<sup>[37]</sup>。电解水析氢反应需要利用高效的催化剂来降低析氢反应的过电位来减少能耗,但是催化性能最好的铂族贵金属催化剂因为资源稀少、价格昂贵而难以广泛利用。因次,开发成本低廉、性能高效的电催化析氢催化剂是该领域的重要研究方向<sup>[38-39]</sup>。

$\text{MoS}_2$  作为一种过渡金属硫化物,有类似于石墨

的片层状结构,有比表面积大、成本低廉和催化活性高等特点,被视为非常有前景的 HER 催化剂,且  $\text{MoS}_2$  具有资源丰富、价格便宜的优点,所以成为近年来的研究热点。但受到叠层限制, $\text{MoS}_2$  的催化活性位点数量较少,且是一种半导体材料,导电性较差,因此与铂族贵金属相比性能仍有很大差距。同时,科学家发现,单纯的块状  $\text{MoS}_2$  电化学析氢性能较差,其边缘的活性位点不稳定、容易蜷缩,限制其应用<sup>[40]</sup>。因此,在  $\text{MoS}_2$  纳米片的制备过程中掺杂其他高性能材料形成  $\text{MoS}_2$  基的复合材料,通过活性位点数量和催化活性的优化和调控,可以有效提高  $\text{MoS}_2$  的析氢催化性能。

### 2.1 $\text{MoS}_2$ /纳米碳复合材料

近年来,碳纳米技术的研究相当活跃,多种多样的纳米碳材料层出不穷,研究比较多的有碳纳米管、碳纳米球、碳纳米纤维、石墨烯等。研究者发现碳纳米材料具有许多优异的物理化学特性,包括硬度、光学特性、耐热性、耐辐射性、导电性与界面特性等方面都比其他材料优异,可以被广泛应用在众多领域,在电化学析氢研究中有很好的应用前景。

研究证明,将结构化碳纳米材料与  $\text{MoS}_2$  耦合是增加  $\text{MoS}_2$  的 HER 活性和耐久性的有效方法。Li 等<sup>[41]</sup>将  $\text{MoS}_2$  纳米片均匀生长在空心碳球(HCS)表面上,形成绣球状纳米复合材料。本研究通过苯酚甲醛模板的碳化形成空心碳球,并且通过水热法在空心碳球表面上生长  $\text{MoS}_2$  纳米片,如图 6 所示。该纳米复合材料具有显著改善的导电性,且能够增加  $\text{MoS}_2$  负载量,降低  $\text{MoS}_2$  纳米片堆叠程度,显著改善了催化析氢性能。图 7 显示经过良好调整的空心碳球/ $\text{MoS}_2$  复合材料的塔菲尔斜率为 48.9mV/dec,起始电位为-0.079V(相对于可逆氢电极),电流密度为

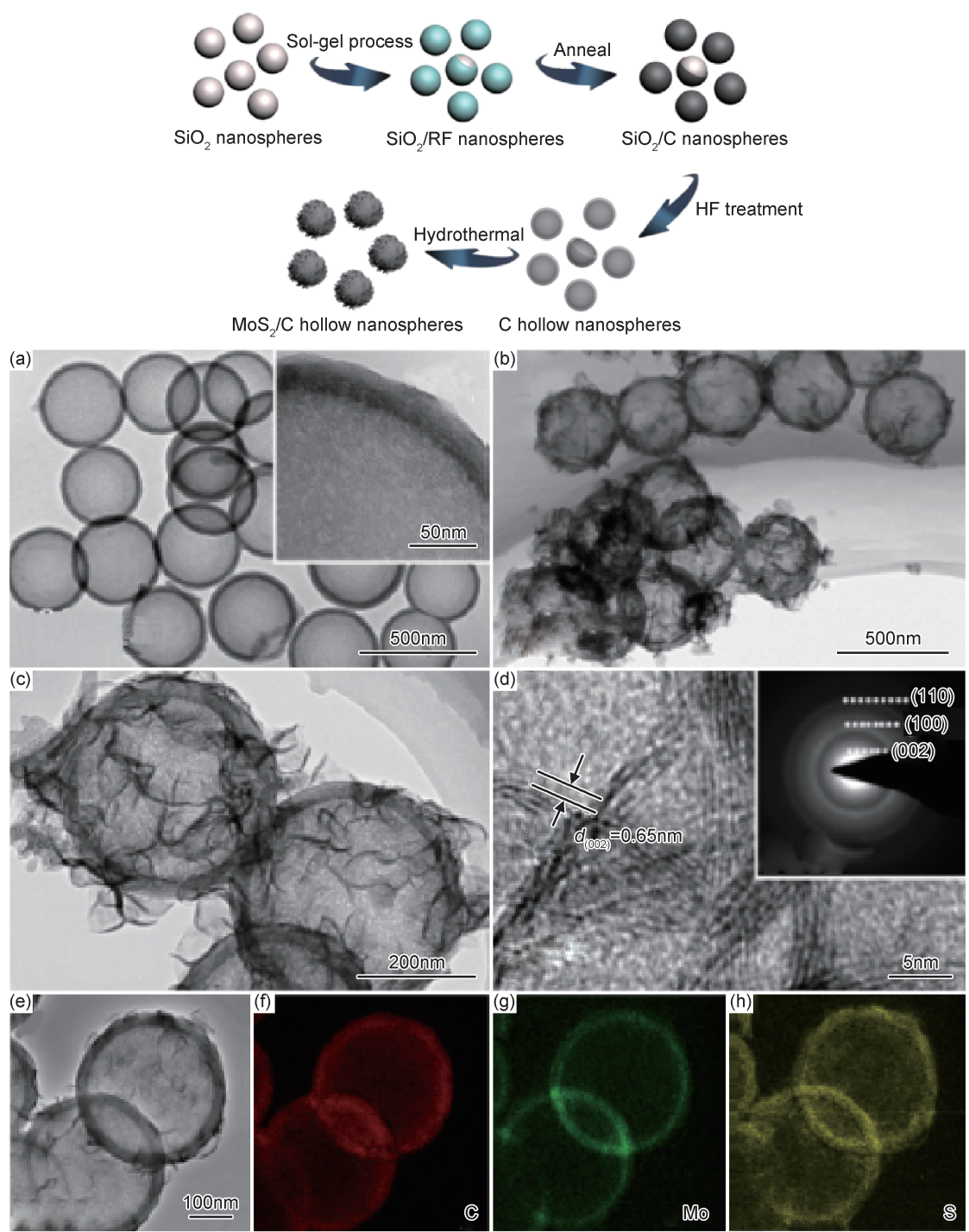


图 6 合成  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  复合材料的示意图<sup>[41]</sup> (a)HCS(插图为高倍图像);(b),(c),(e)  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  的 TEM 图;  
(d)  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  的高分辨 TEM 图(插图为 SAED);(f)~(h)  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  中 C,Mo 和 S 元素的电子能量损失能谱图

Fig. 6 Schematic representation for the preparation of  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  hybrid nanostructure<sup>[41]</sup>

(a) TEM images of HCS(inset:high-magnification image);(b),(c),(e)  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$ ;  
(d)HRTEM image of  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$ (inset:its SAED pattern);(f)-(h)EELS mapping images of  $\text{MoS}_2/\text{HCS}$  for C,Mo and S,respectively

10mA/cm<sup>2</sup> 时的过电位为 126mV,表现出优异的催化析氢性能。

另外一种碳材料,石墨烯,它是由碳原子构成的单层片状结构新材料,其只有一个碳原子厚,是目前最理想的二维纳米材料。由于石墨烯具有极大的比

表面积(2630m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>)和电子迁移率(电阻率仅为 10<sup>-6</sup>Ω · cm),使得其在 HER 领域具有重大的研究价值<sup>[42-43]</sup>。如 Wang 等<sup>[42]</sup>通过简单的溶剂热工艺在石墨烯夹层中修饰掺杂碳的超薄且富有边缘的  $\text{MoS}_2$  纳米片,不仅扩大了层间距,而且增加了基面



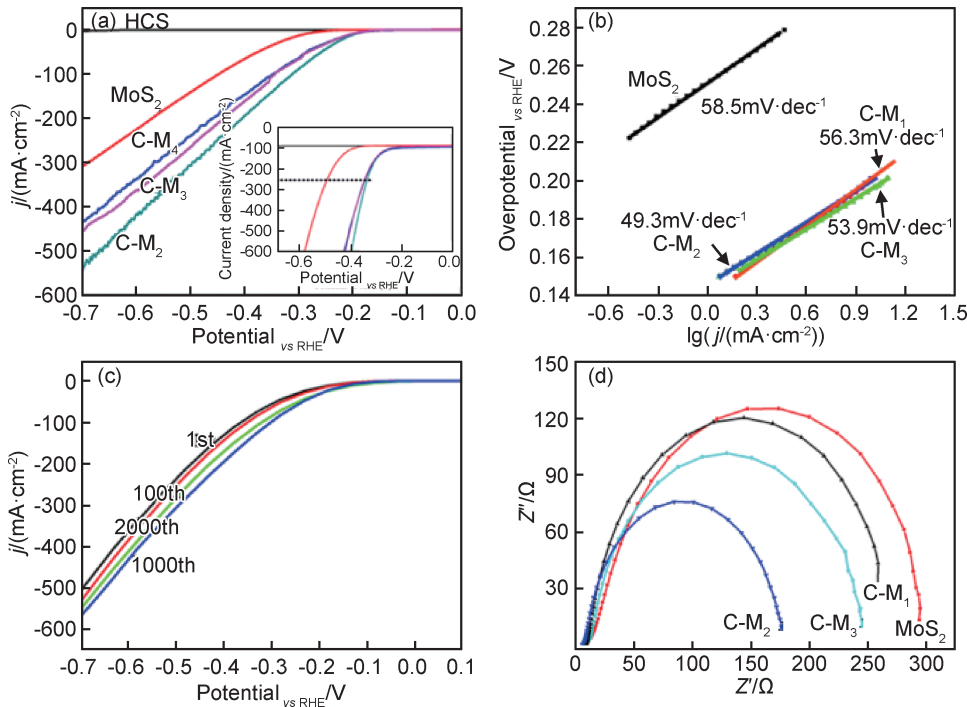


图 7 不同比例的 MoS<sub>2</sub>/HCS 复合材料 HER 极化曲线(a),在氮气饱和的 0.5mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中得到的一样品的塔菲尔曲线(b),扫过不同圈数后得到的证明 C-M<sub>2</sub> 循环稳定性的 CV 极化曲线图(c)和在 -0.200V 电位处得到的电化学阻抗图(d)<sup>[41]</sup>

Fig. 7 HER polarization curves(a) and the corresponding Tafel plots (b) of different samples obtained in N<sub>2</sub>-saturated 0.5mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, CV polarization curves (c) of C-M<sub>2</sub> obtained after different potential cycles demonstrating the potential cycle stability and Nyquist plots (d) acquired at -0.200V<sup>[41]</sup>

缺陷,表现出比 MoS<sub>2</sub> 纳米片更好的催化剂活性。此外,C/MoS<sub>2</sub> 纳米片负载在石墨烯上,石墨烯纳米片作为传递电子的通道,增强了活性边缘与整个纳米片之间的相互作用。合成后的纳米复合材料在析氢电化学反应中表现出较高的催化能力,起始过电位

为 0.165mV,塔菲尔斜率为 46mV/dec,如图 8 所示。此外,制备的纳米复合物也显示出更好的耐久性和稳定性。此研究可能为原位生产金属碳化物-硫杂化纳米材料建立一种潜在的方法,在析氢反应中有很好的应用前景。

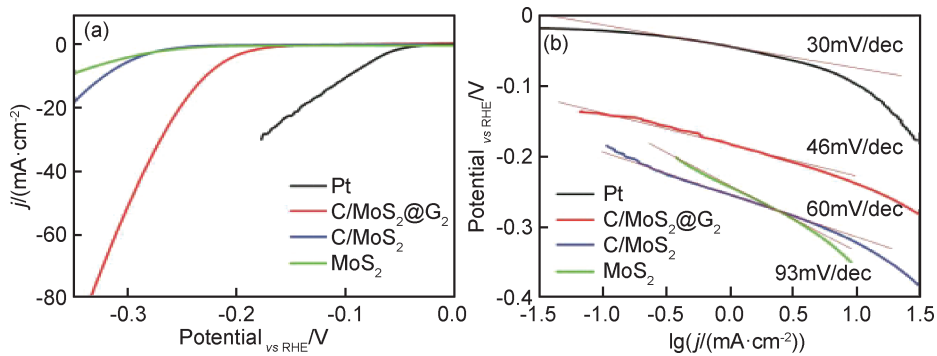


图 8 不同材料的 HER 极化曲线(a)和相应的塔菲尔曲线(b)<sup>[42]</sup>

Fig. 8 HER polarization curves (a) and the corresponding Tafel plots (b) of different samples<sup>[42]</sup>

最近,Tang 等<sup>[43]</sup>在不同温度下通过一步水热法合成超薄 MoS<sub>2</sub>/氮掺杂的还原氧化石墨烯(MoS<sub>2</sub>/N-RGO)纳米复合材料,在 180℃下合成的纳米材料层间距高达 0.95nm,大大提高了电子转移速率,更有利于氢气的析出,如图 9 所示。该层状 MoS<sub>2</sub> 纳米片与氮

掺杂还原氧化石墨烯膜之间的协同效应,有助于提高 HER 反应活性。MoS<sub>2</sub>/N-RGO-180 表现出优异的催化活性,相对于可逆氢电极(RHE)具有 -5mV 的低起始电位,较小的塔菲尔斜率 41.3mV/dec 和较高交换电流密度达 0.74mA/cm<sup>2</sup>,该材料在酸性条件下



5000 次循环中具有良好的稳定性,如图 10 所示。该 MoS<sub>2</sub>/N-RGO-180 纳米复合材料的 HER 性能优于大 多数报道的 MoS<sub>2</sub> 基催化剂,尤其是其表现在起始电 位和交换电流密度上。

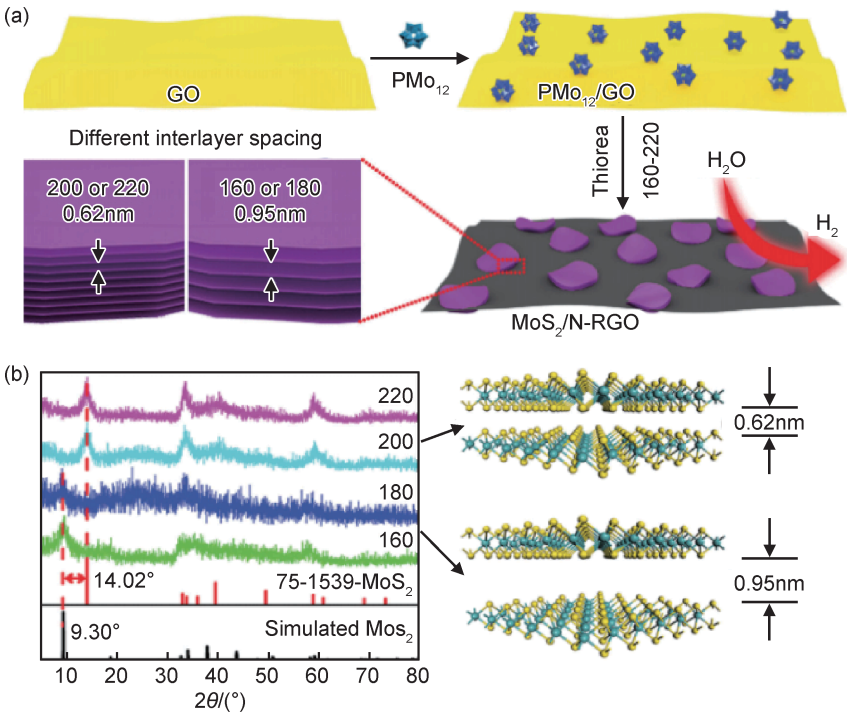


图 9 MoS<sub>2</sub>/N-RGO-T 的制备工艺图(a)和不同温度下合成的复合材料的 XRD 图(b)<sup>[43]</sup>

Fig. 9 Schematic preparation process (a) and XRD patterns (b) of MoS<sub>2</sub>/N-RGO-T nanocomposite prepared at different temperatures<sup>[43]</sup>

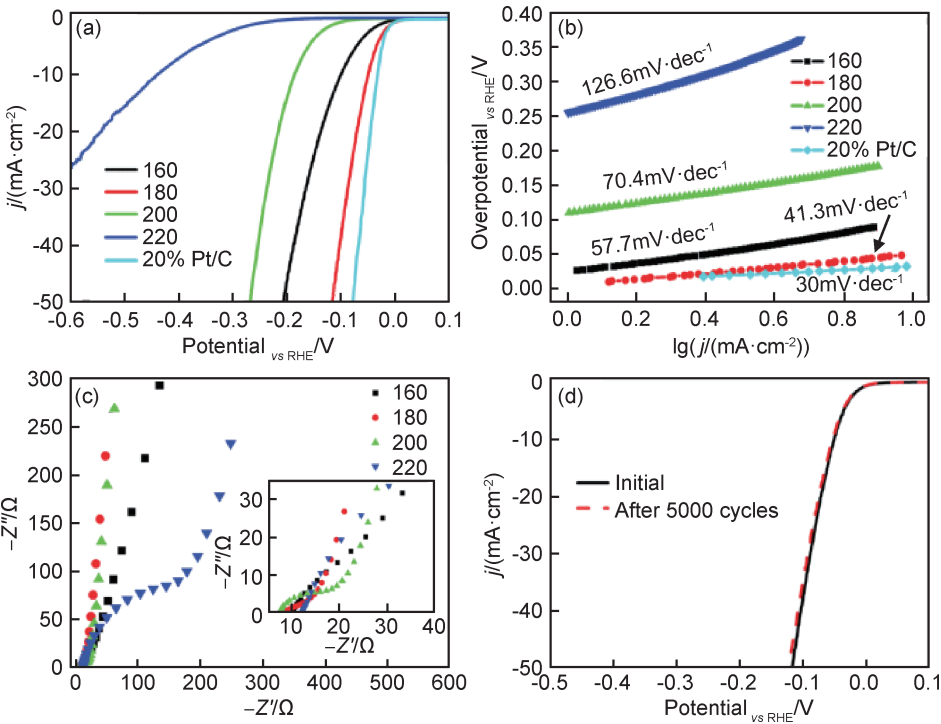


图 10 不同温度下合成的 MoS<sub>2</sub>/N-RGO-T 和商用 20% Pt/C 催化剂的 HER 极化曲线图(a),相应的塔菲尔曲线图(b),电化学阻抗图 (插图是放大的阻抗图)(c),从电位-50mV 到-250mV 扫过 5000 圈来证明 MoS<sub>2</sub>/N-RGO-180 循环稳定性的 CV 图(d)<sup>[43]</sup>

Fig. 10 HER polarization curves (a) and corresponding Tafel plots (b) of MoS<sub>2</sub>/N-RGO-T prepared at different temperatures and commercial 20% Pt/C catalyst; (c) Nyquist plots of different samples(The inset shows the enlarged Nyquist plots); (d) cycling stability of MoS<sub>2</sub>/N-RGO-180 before and after 5000 CV cycles from -50mV to -250mV<sup>[43]</sup>

2.2 MoS<sub>2</sub>/过渡金属原子纳米复合材料

在 MoS<sub>2</sub> 纳米片中掺杂过渡金属原子用于 HER 反应也是近年来研究的热点。过渡金属原子既能通过与 MoS<sub>2</sub> 形成化学键来丰富基面缺陷,增加 MoS<sub>2</sub> 边缘活性位点数量,又能提升复合材料的导电性,这都有利于 HER 反应的进行,但是过渡金属的选择是一个问题。Lau 等<sup>[44]</sup>通过锂离子剥离法制备了 MoS<sub>2</sub> 单层纳米片,并在暴露的基面表面位置掺杂过渡金属原子用于 HER。研究结果显示,单层 MoS<sub>2</sub> 纳米片的 HER 活性显著高于相应的薄层 MoS<sub>2</sub> 和块状 MoS<sub>2</sub>,这归功于单层 MoS<sub>2</sub> 纳米片的巨大的比表面积和超多的边缘

活性位点。图 11 的高倍透射电子显微镜图像证明了单个过渡金属原子位于 MoS<sub>2</sub> 表面基底部位。过渡金属原子掺杂剂在调节 HER 中暴露的表面 S 原子和 Mo 原子上的氢吸附焓方面起重要作用。作者通过电化学测试、表征和计算建模,证明 Co 可以通过显性 Co-S 相互作用显著增强 HER 活性,而 Ni 由于在相同基部位点上的 Ni-Mo 相互作用而显著降低 HER 速率,如图 12 所示。结论证明两种过渡金属掺杂剂显示出相反的掺杂行为,尽管它们在元素周期表中是相邻的。不仅如此,Deng 等进一步比较了 Pt,Co,Ni 3 种元素,证明了掺杂元素对析氢催化活性影响大小为 Pt>Co>Ni<sup>[45]</sup>。

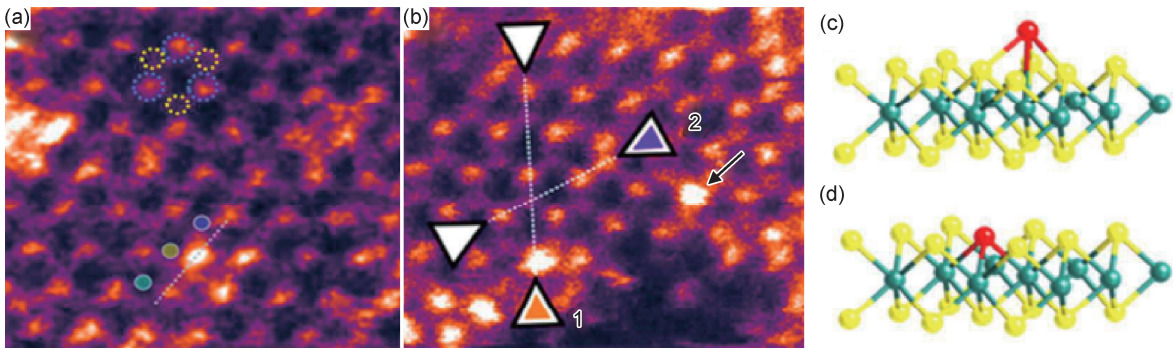


图 11 Co-S MoS<sub>2</sub> 的高倍透射电子显微镜图(a),(b),两种结构模型示意图(c),(d)<sup>[44]</sup>  
Fig. 11 HAADF-STEM images of Co-S MoS<sub>2</sub> (a),(b) and schematic structure of two models of Co-S MoS<sub>2</sub> (c),(d)<sup>[44]</sup>

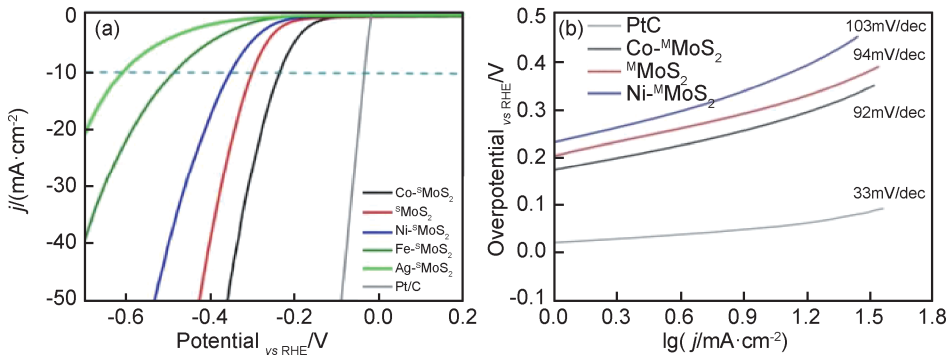


图 12 0.5mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中得到的 Co-S MoS<sub>2</sub>, S MoS<sub>2</sub>, Ni-S MoS<sub>2</sub> 和 20% Pt/C 的线性扫描伏安曲线(a)和塔菲尔曲线(b)<sup>[44]</sup>  
Fig. 12 LSV (a) and Tafel (b) plot of Co-S MoS<sub>2</sub>, S MoS<sub>2</sub>, Ni-S MoS<sub>2</sub> and 20% Pt/C in 0.5mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[44]</sup>

虽然二维的 MoS<sub>2</sub> 纳米片在 HER 反应中表现出优异的特性,但对 MoS<sub>2</sub> 材料的研究不局限于此,已经有很多研究者开始引入了 MoS<sub>2</sub> 的多尺度结构和电子控制策略。Deng 等以 SiO<sub>2</sub> 纳米球为模板,以 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 和 CS<sub>2</sub> 为前驱体合成二硫化钼,最后用 HF 刻蚀,制备了均匀的三维中孔 MoS<sub>2</sub> 泡沫 (mPF-MoS<sub>2</sub>),如图 13 所示<sup>[46]</sup>。该材料具有显著增强的催化析氢性能,这归因于材料中形成的大量中孔,使 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 和 H<sub>2</sub> 能够进行充分传输,以及该材料具有分层垂直排列的纳米级结构,提供了丰富的活性边缘位点。

其次,Co 原子的引入使介孔 MoS<sub>2</sub> 进一步在原子尺度上增加了材料的内在活性。研究表明,Co 含量为 16.7% 时为最佳掺杂比,合成的复合材料 (mPF-Co-MoS<sub>2</sub>) 的析氢活性进一步增强,起始过电位为 156mV,电流密度达到 10mA/cm<sup>2</sup>,与酸性介质中活性最强的 MoS<sub>2</sub> 基电析氢催化剂相当,如图 14 所示。该研究结果为通过多尺度结构和电子控制材料增强 MoS<sub>2</sub> 的电催化析氢性能这一新的方向奠定了理论基础,所涉及的概念和策略可以应用到其他能源相关研究或其他 2D 材料。

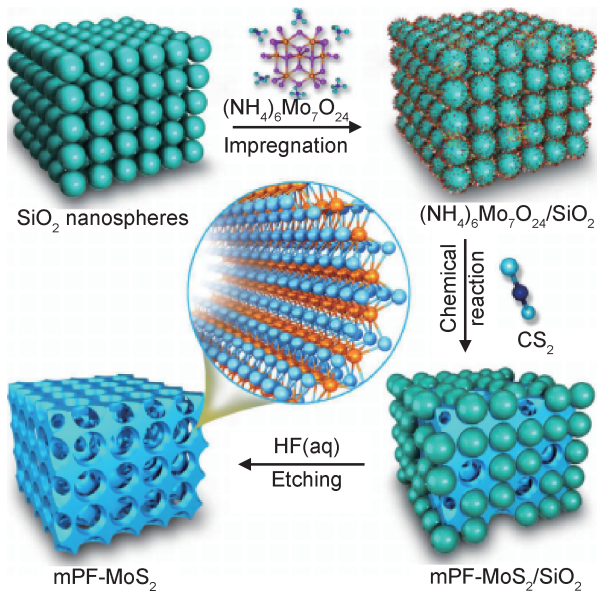
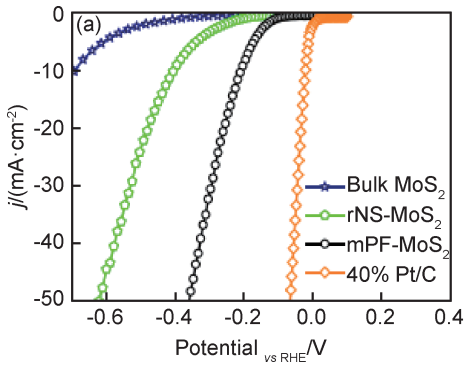


图 13 介孔 MoS<sub>2</sub> 泡沫制备原理示意图<sup>[46]</sup>  
Fig. 13 Schematic illustration of the fabrication of mesoporous MoS<sub>2</sub> foam<sup>[46]</sup>



2.3 MoS<sub>2</sub>/黑磷纳米复合材料

黑磷(BP)是 20 世纪初发现的最稳定的一种磷的同素异形体。近几年来,黑磷作为 2D 材料的一员重新被引入科学界。黑磷相比石墨烯和二硫化物(TMD)具有更多优点,是一种很有前景的 2D 材料<sup>[47]</sup>。例如,与 TMD 化合物相比,BP 是一种可以高纯度制备的基础晶体,与具有间接带隙的少层 TMD 材料不同,BP 具有直接带隙,其范围大约从 0.3eV 到 2.0eV。此外,黑磷可以通过改变层数来调整直接带隙,允许从可见光到中红外波段范围的宽带吸收,使其适用于许多光电应用。BP 的另一个显著优点是它具有高达 1000cm<sup>2</sup>/Vs 的载流子迁移率,远远超过了 TMD。因此,黑磷在一定程度上弥补了石墨烯和 TMD 的缺陷,有望用于电化学析氢反应<sup>[47-49]</sup>。

He 等<sup>[49]</sup> 将具有催化活性的 MoS<sub>2</sub> 基团沉积在 BP 纳米片上合成了 MoS<sub>2</sub>-BP 纳米复合材料。由于 BP 的费米能级高于 MoS<sub>2</sub>,因此电子在 MoS<sub>2</sub>-BP 纳米片中从 BP 流向 MoS<sub>2</sub>,使 MoS<sub>2</sub> 纳米片上积累大量电子。

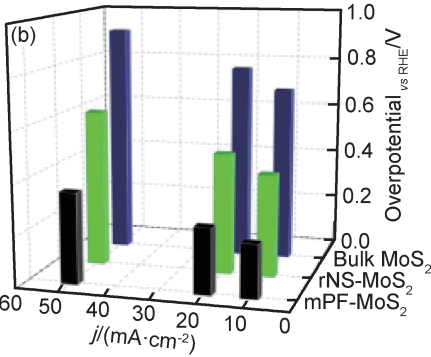


图 14 mPF-MoS<sub>2</sub>, 块状 MoS<sub>2</sub>, rNS-MoS<sub>2</sub> 和 40% Pt/C 的 HER 极化曲线(a)和 mPF-MoS<sub>2</sub>, rNS-MoS<sub>2</sub> 和块状 MoS<sub>2</sub> 在电流密度为 10,20mA·cm<sup>-2</sup> 和 50mA·cm<sup>-2</sup> 下的过电位(b)<sup>[46]</sup>  
Fig. 14 HER polarization curves (a) for mPF-MoS<sub>2</sub> in comparison with bulk MoS<sub>2</sub>, rNS-MoS<sub>2</sub> and 40% Pt/C and overpotential (b) at current density of 10,20mA·cm<sup>-2</sup> and 50mA·cm<sup>-2</sup> for mPF-MoS<sub>2</sub> compared with rNS-MoS<sub>2</sub> and bulk MoS<sub>2</sub><sup>[46]</sup>

该 MoS<sub>2</sub>-BP 纳米片表现出显著的催化析氢性能,交换电流密度达到 0.66mA/cm<sup>2</sup>,比纯 MoS<sub>2</sub> 纳米片高 22 倍,在 10mA/cm<sup>2</sup> 交换电流密度下具有 85mV 的起始过电位,虽然和 Pt/C 电极还有微小的差距,但已经远远优于 BP、MoS<sub>2</sub>/C 以及之前报道过的一些电析氢催化剂(如图 15 所示)。目前的研究中 BP 和二硫化钼结合作为析氢催化剂的实际应用较少,更多的是 BP 单独使用以及和铂、钴等过渡金属原子复合而成的催化剂材料。相信通过研究者的努力和不断创新,MoS<sub>2</sub>/BP 复合材料将在光电学和电化学领域发挥日益重要的作用。

3 结束语

作为典型的类石墨烯二维层状纳米材料,MoS<sub>2</sub> 由于具有极大的表面积及独特的电学等性能,通过耦合其他纳米材料得到的 MoS<sub>2</sub> 杂化材料已被应用于电化学传感各领域和 HER 研究,并取得了丰硕的成果。在电化学传感领域,MoS<sub>2</sub> 在生命分析领域研究最多,同时在环境、食品分析和药物传感方面的研究也取得了许多进展,而对于开发低成本便携式的 MoS<sub>2</sub> 基传感器仍然是目前面临的一个挑战。在 HER 方面,通过耦合其他一些纳米材料,MoS<sub>2</sub> 杂化材料的 HER 性



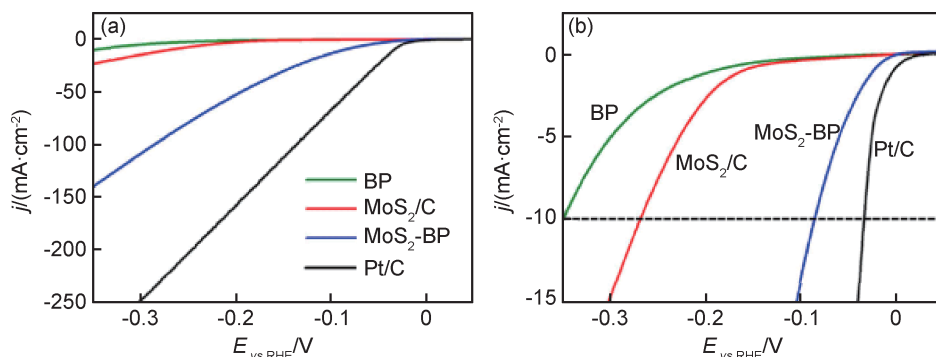


图 15 BP, MoS<sub>2</sub>/C 和 MoS<sub>2</sub>-BP 催化剂在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中催化析氢反应的线性扫描伏安曲线, Pt/C 催化剂作为对照(a), 图(a)放大后的线性扫描伏安曲线, 虚线表示电流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup> (b)<sup>[49]</sup>

Fig. 15 LSV curves (a) of BP, MoS<sub>2</sub>/C and MoS<sub>2</sub>-BP catalysts for hydrogen evolution in 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The Pt/C catalyst is presented as a reference; (b) enlarged LSV plots derived from fig. (a). The dashed line shows the current density of 10 mA · cm<sup>-2</sup> [49]

能得到显著提高, 但与目前商业化的铂催化剂相比, 其性能还存在一定差距。为此, 设计更加简单高效的 MoS<sub>2</sub> 杂化材料制备方法, 从而获得性能更加优异的 MoS<sub>2</sub> 基材料, 同时也不断发掘 MoS<sub>2</sub> 基材料在其他领域更广泛的应用并推动其在各领域的产业化, 将是未来的一个发展方向。

#### 参考文献

- [1] WANG Z, ZHU W, QIU Y, et al. Biological and environmental interactions of emerging two-dimensional nanomaterials [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1750-1780.
- [2] XU M, LIANG T, SHI M, et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [3] LV R, ROBINSON J A, SCHAAK R E, et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1): 56-64.
- [4] KANNAN P K, LATE D J, MORGAN H, et al. Recent developments in 2D layered inorganic nanomaterials for sensing [J]. Nanoscale, 2015, 7(32): 13293-13346.
- [5] DHANJAI, SINHA A, LU X, et al. Voltammetric sensing of biomolecules at carbon based electrode interfaces: a review[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 98: 174-189.
- [6] SINHA A, DHANJAI, JAIN R, et al. Voltammetric sensing based on the use of advanced carbonaceous nanomaterials: a review[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(2): 89.
- [7] GENG D, BO X, GUO L. Ni-doped molybdenum disulfide nanoparticles anchored on reduced graphene oxide as novel electroactive material for a non-enzymatic glucose sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 244: 131-141.
- [8] FANG L, WANG F, CHEN Z, et al. Flower-like MoS<sub>2</sub> decorated with Cu<sub>2</sub>O nanoparticles for non-enzymatic amperometric sensing of glucose[J]. Talanta, 2017, 167: 593-599.
- [9] JEONG J M, YANG M, KIM D S, et al. High performance electrochemical glucose sensor based on three-dimensional MoS<sub>2</sub>/graphene aerogel[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 379-385.
- [10] PARLAK O, INCEL A, UZUN L, et al. Structuring Au nanoparticles on two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets for electrochemical glucose biosensors [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 89(1): 545-550.
- [11] WU S, HUANG H, SHANG M, et al. High visible light sensitive MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 92: 646-653.
- [12] YANG N, CHEN X, REN T, et al. Carbon nanotube based biosensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207: 690-715.
- [13] HUANG J, DONG Z, LI Y, et al. MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Cu nanoparticles and its application for glucose detection[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(11): 4544-4547.
- [14] HUANG J, HE Y, JIN J, et al. A novel glucose sensor based on MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Ni nanoparticles [J]. Electrochimica Acta, 2014, 136: 41-46.
- [15] WANG T, ZHU H, ZHUO J, et al. Biosensor based on ultrasmall MoS<sub>2</sub> nanoparticles for electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> released by cells at the nanomolar level[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(21): 10289-10295.
- [16] YOON J, LEE T, BAPURAO G B, et al. Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> biosensor composed of myoglobin on MoS<sub>2</sub> nanoparticle-graphene oxide hybrid structure[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 93: 14-20.
- [17] SONG H, NI Y, KOKOT S. Investigations of an electrochemical platform based on the layered MoS<sub>2</sub>-graphene and horseradish peroxidase nanocomposite for direct electrochemistry and electrocatalysis [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 56: 137-143.
- [18] LIN X, NI Y, KOKOT S. Electrochemical cholesterol sensor based on cholesterol oxidase and MoS<sub>2</sub>-AuNPs modified glassy carbon electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 233: 100-106.
- [19] NARAYANAN T N, VUSA C S, ALWARAPPAN S. Selective



- and efficient electrochemical biosensing of ultrathin molybdenum disulfide sheets[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(33): 335702.
- [20] MANI V, GOVINDASAMY M, CHEN S M, et al. Determination of dopamine using a glassy carbon electrode modified with a graphene and carbon nanotube hybrid decorated with molybdenum disulfide flowers[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(7): 2267-2275.
- [21] FENG Q, DUAN K, YE X, et al. A novel way for detection of eugenol *via* poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-MoS<sub>2</sub> nano-flower fabricated electrochemical sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 1-8.
- [22] VASILESCU I, EREMIA S A, KUSKO M, et al. Molybdenum disulfide and graphene quantum dots as electrode modifiers for laccase biosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 75: 232-237.
- [23] GOVINDASAMY M, CHEN S M, MANI V, et al. Molybdenum disulfide nanosheets coated multiwalled carbon nanotubes composite for highly sensitive determination of chloramphenicol in food samples milk, honey and powdered milk[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 485: 129-136.
- [24] CHEN H Y, WANG J, MENG L, et al. Thin-layered MoS<sub>2</sub>/ polyaniline nanocomposite for highly sensitive electrochemical detection of chloramphenicol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(2): 231-234.
- [25] YANG T, CHEN H, GE T, et al. Highly sensitive determination of chloramphenicol based on thin-layered MoS<sub>2</sub>/ polyaniline nanocomposite[J]. *Talanta*, 2015, 144: 1324-1328.
- [26] YANG Y, ZHANG H, HUANG C, et al. Electrochemical non-enzyme sensor for detecting clenbuterol (CLB) based on MoS<sub>2</sub>-Au-PEI-hemin layered nanocomposites[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 89(1): 461-467.
- [27] ZHANG H, WANG T, QIU Y, et al. Electrochemical behavior and determination of baicalin on a glassy carbon electrode modified with molybdenum disulfide nano-sheets[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 775: 286-291.
- [28] HUANG K J, WANG L, LI J, et al. Electrochemical sensing based on layered MoS<sub>2</sub>-graphene composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 671-677.
- [29] CHEKIN F, BOUKHERROUB R, SZUNERITS S. MoS<sub>2</sub>/ reduced graphene oxide nanocomposite for sensitive sensing of cysteamine in presence of uric acid in human plasma[J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2017, 73: 627-632.
- [30] YANG T, CHEN H, YANG R, et al. A glassy carbon electrode modified with a nanocomposite consisting of molybdenum disulfide intercalated into self-doped polyaniline for the detection of bisphenol A[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(15/16): 2623-2628.
- [31] HUANG K J, LIU Y J, LIU Y M, et al. Molybdenum disulfide nanoflower-chitosan-Au nanoparticles composites based electrochemical sensing platform for bisphenol A determination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 207-215.
- [32] WANG Y, CHEN F, YE X, et al. Photoelectrochemical immuno-sensing of tetrabromobisphenol A based on the enhanced effect of dodecahedral gold nanocrystals/MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 205-212.
- [33] SU S, CAO W, ZHANG C, et al. Improving performance of MoS<sub>2</sub>-based electrochemical sensors by decorating noble metallic nanoparticles on the surface of MoS<sub>2</sub> nanosheet[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(80): 76614-76620.
- [34] CHEN Y, PENG W C, LI X Y. Synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene hybrid supported Au and Ag nanoparticles with multi-functional catalytic properties[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(20): 205603.
- [35] CHEN L, JI L, ZHAO J, et al. Facile exfoliation of molybdenum disulfide nanosheets as highly efficient electrocatalyst for detection of m-nitrophenol[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 801: 300-305.
- [36] ZHOU G, CHANG J, PU H, et al. Ultrasensitive mercury ion detection using DNA-functionalized molybdenum disulfide nanosheet/gold nanoparticle hybrid field-effect transistor device[J]. *ACS Sensors*, 2016, 1(3): 295-302.
- [37] ZHANG J Z. Metal oxide nanomaterials for solar hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(1): 48-55.
- [38] GRIGORIEV S A, MILLET P, FATEEV V N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 281-285.
- [39] SKULASON E, KARLBERG G S, ROSSMEISL J, et al. Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(25): 3241-3250.
- [40] XIE J, ZHANG J, LI S, et al. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of America Chemistry Society*, 2013, 135(47): 17881-17888.
- [41] LI W, ZHANG Z, ZHANG W, et al. MoS<sub>2</sub> nanosheets supported on hollow carbon spheres as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(8): 5087-5094.
- [42] LI Y, WANG J, TIAN X, et al. Carbon doped molybdenum disulfide nanosheets stabilized on graphene for the hydrogen evolution reaction with high electrocatalytic ability[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1676-1683.
- [43] TANG Y J, WANG Y, WANG X L, et al. Molybdenum disulfide/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite with enlarged interlayer spacing for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(12): 1600116.
- [44] LAU T H M, LU X W, KUILHAVY J, et al. Transition metal atom doping of the basal plane of MoS<sub>2</sub> monolayer nanosheets for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 4769-4776.
- [45] DENG J, LI H, XIAO J, et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS<sub>2</sub>

surface *via* single-atom metal doping[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1594-1601.

[46] DENG J, LI H, WANG S, et al. Multiscale structural and electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production [J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14430.

[47] YI Y, YU X F, ZHOU W, et al. Two-dimensional black phosphorus:synthesis, modification, properties,and applications[J]. *Materials Science and Engineering:R:Reports*,2017,120:1-33.

[48] TIAN B, TIAN B, SMITH B, et al. Supported black phosphorus nanosheets as hydrogen-evolving photocatalyst achieving 5.4% energy conversion efficiency at 353K[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1397.

[49] HE R, HUA J, ZHANG A,et al. Molybdenum disulfide-black phosphorus hybrid nanosheets as a superior catalyst for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(7): 4311-4316.

---

**基金项目:**国家自然科学基金(21405062,21607061);江苏大学“青年骨干教师培养工程”青年学术带头人培育基金(2015)

**收稿日期:**2018-11-08;**修订日期:**2019-01-14

**通讯作者:**朱刚兵(1985—),男,副教授,博士,研究方向为纳米材料电化学,联系地址:江苏省镇江市学府路301号江苏大学环境与安全工程学院主A楼512室(212013),E-mail:zhgb1030@ujs.edu.cn

(本文责编:高磊)