

# 二硫化钼/石墨烯复合材料的一步水热合成及电催化性能

One-step hydrothermal synthesis and electrocatalytic performance of MoS<sub>2</sub>/RGO composites

张传香<sup>1</sup>, 陈亚玲<sup>2</sup>, 巩云<sup>1</sup>, 刘慧颖<sup>1</sup>, 戴玉明<sup>1</sup>, 丛园<sup>1</sup>

(1 南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167;

2 南京航空航天大学 材料科学与技术学院,

南京 210016)

ZHANG Chuan-xiang<sup>1</sup>, CHEN Ya-ling<sup>2</sup>, GONG Yun<sup>1</sup>,

LIU Hui-ying<sup>1</sup>, DAI Yu-ming<sup>1</sup>, CONG Yuan<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2 College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**摘要:** 为提高催化剂的催化活性及稳定性, 采用一步水热法合成二硫化钼/石墨烯(MoS<sub>2</sub>/RGO)复合催化剂。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜及旋转圆盘电极等分别对催化剂的物理-化学性能进行表征。结果表明: 与石墨烯复合后, MoS<sub>2</sub> 呈少层花瓣状结构, 层间距增加且均匀附着在石墨烯薄层上; 二硫化钼催化剂的氧还原过程主要以二电子途径进行, 而 MoS<sub>2</sub>/RGO 复合催化剂在氧还原过程中可发挥协同催化作用, 其氧还原过程中平均转移电子数为 3.58, 且复合催化剂在 20000 s 后的电流密度保持率高达 89.7%。

**关键词:** 水热法; 二硫化钼/石墨烯; 氧还原; 催化稳定性

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001129

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)05-0056-06

**Abstract:** Molybdenum disulfide/reduced graphene(MoS<sub>2</sub>/RGO) composite catalyst was synthesized by one-step hydrothermal method in order to improve the catalytic activity and stability. X-ray diffractometer, scanning electron microscope, transmission electron microscope and rotating disk electrode were used to characterize the physical and chemical properties of the catalyst. The results show that the molybdenum disulfide compound with graphene has pear-shaped structure with few layers, and the layer spacing increases which is uniformly attached to the thin layer of graphene. The oxygen reduction process of molybdenum disulfide catalyst is mainly carried out in two-electron path, while MoS<sub>2</sub>/RGO composite catalyst can play a synergistic catalytic role in oxygen reduction process and the average number of electron transfer in the process is 3.58. The current density retention rate of the composite catalyst after 20000 s is up to 89.7%.

**Key words:** hydrothermal method; MoS<sub>2</sub>/RGO; oxygen reduction; catalytic stability

过渡金属硫族化合物作为新型的氧还原催化剂, 一直受到广泛的关注和研究。1986 年, 过渡金属硫族化合物 Mo<sub>4.2</sub>Ru<sub>1.8</sub>Se<sub>8</sub> 具有和 Pt 相近的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)活性被报道<sup>[1]</sup>。随后对该类催化剂的研究则主要集中在采用钼、钴、铁<sup>[2-6]</sup>等元素对电催化剂进行修饰、掺杂方面。Mukerjee 课题组<sup>[7]</sup>制备了过渡金属硫族化合物催化

剂, 该催化剂为二维层状结构, 其氧还原过程为二电子转移。Wang 等<sup>[8-9]</sup>的研究表明, MoS<sub>2</sub> 催化剂的氧还原反应是按照高效的四电子途径进行, O<sub>2</sub> 在氧还原过程中直接被还原为 O<sup>2-</sup>, 没有中间产物。同时还发现, MoS<sub>2</sub> 催化剂的氧还原活性和转移电子数受催化剂颗粒尺寸影响很大, 当催化剂颗粒尺寸为几纳米时, 氧还原反应的转移电子数总是趋近于 4, 且不受电位影响。

Eng 课题组<sup>[10]</sup>对  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  分别进行了化学剥离,以期得到高比表面积催化剂,但剥离后催化剂的氧还原性能提升并不明显, $\text{MoSe}_2$  的自身独特电子结构使其 ORR 活性略高于  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ 。

过渡金属硫族化合物  $\text{MoS}_2$  为六方晶系结构,具备独特的物理、化学性质,被广泛用作储氢材料<sup>[11]</sup>、电极材料<sup>[12-14]</sup>、润滑剂<sup>[15-16]</sup> 以及光电化学催化材料<sup>[17-18]</sup> 等。 $\text{MoS}_2$  类似于“三明治”的结构样式,即一个 Mo 原子层被两个 S 原子层夹在中间,该结构是常态下稳定存在的层状晶体,且层与层之间的结合力为较弱的范德华力。层状  $\text{MoS}_2$  催化剂的制备方法包括液相剥离法、化学插层法及水热法等。液相剥离法和化学插层法可制备层间作用力较弱的少层或单层二维催化剂,制得的催化剂有效活性面积较大。相比上述两种方法,水热法操作容易且安全性高,制得的催化剂粒子纯度高、分散性好、晶形优良,且可通过改变 Mo 源或 S 源,制得不同形貌的  $\text{MoS}_2$ 。

石墨烯具有独特的电子结构,其二维平面内的每个碳原子具有 3 个 p 轨道和 1 个 s 轨道,而石墨烯优异的导电性正是来源于 p 轨道上剩下的  $\pi$  电子。石墨烯的结构非常稳定,理论厚度为 0.35 nm,是最薄、最坚硬的二维材料。由于石墨烯高导电( $15000 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )和比表面积大( $2640 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )的特点,使其成为电催化载体载体的优秀候选者<sup>[19-20]</sup>。

本工作从降低催化剂成本、提高催化剂的稳定性出发,利用一步水热法,原位合成过渡金属硫族化合物  $\text{MoS}_2$  与石墨烯的复合材料  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ ,将其作为燃料电池阴极催化剂,系统研究了其结构特性和电催化性能,以取代价格昂贵且易 CO 中毒的 Pt/C。

## 1 实验

### 1.1 $\text{MoS}_2$ 的制备

将 0.4 mmol  $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 11.2 mmol  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  共混后加入 80 mL 蒸馏水,然后在 25 °C 水浴锅中搅拌 1 h,并用 1 mol/L 的 HCl 调节溶液 pH 值至 6.0。分散均匀后,将混合液转移至 100 mL 容量的高压反应釜中(内衬为聚四氟乙烯),水热温度为 180 °C,反应时间为 24 h。反应结束后降至室温,先后用去离子水和乙醇洗涤数次,得到黑色沉淀物,将该沉淀物在 60 °C 真空烘箱中放置 24 h 烘干。最后将干燥后的产物在  $\text{N}_2$  管式炉中升温至 800 °C,保温 2 h,冷却后研磨备用。

### 1.2 GO 的制备

取一定量的 GO 分散于蒸馏水中,超声搅拌 1 h,

搅拌过程中加入质量分数为 80% 的水合肼 1 mL。待分散均匀后,将分散液转移至高压反应釜中,反应釜内衬为聚四氟乙烯,水热反应温度为 100 °C,反应时长为 24 h。自然冷却至室温后,收集产物,先后用去离子水和乙醇洗涤数次,最后在 60 °C 真空烘箱中干燥,研磨备用。

### 1.3 $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ 的制备

量取 80 mL 蒸馏水,并加入 40 mg GO,超声搅拌 24 h,使 GO 均匀分散于水中,而后加入 0.5 mmol 的  $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 14 mmol 的  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  继续搅拌 1 h,待均匀分散后,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 6。将混合溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中,保持水热温度 180 °C、反应时长 24 h。最后将产物在  $\text{N}_2$  炉中 800 °C 煅烧 2 h,冷却备用。

### 1.4 电极的制备

称取 5 mg 制得的样品,加入 50  $\mu\text{L}$  Nafion 膜溶液、0.5 mL 蒸馏水和 0.5 mL 乙醇,搅拌超声 30 min 使悬浮液均匀分散。然后再用微量进样器取悬浮液逐滴滴加到电极表面,室温干燥待测。

### 1.5 测试与表征

采用 D8 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线源,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ )、S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)及 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)分别表征样品的物相组成、形貌及结构;电化学性能测试则利用 CHI760D 电化学分析仪在温度为 25 °C、常压三电极体系下进行。工作电极是涂覆所制备催化剂的玻碳电极( $\phi = 5 \text{ mm}$ ),对电极为 Pt 丝电极( $\phi = 0.5 \text{ mm}$ ),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 0.1 mol  $\cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液。进行电化学测试之前都先向溶液中通氧气 0.5 h,使氧气达到饱和。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的组成与结构

水热合成  $\text{MoS}_2$  及  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示。可以看出,两样品的  $2\theta$  衍射峰均位于 14.0°, 33.4°, 39.7°, 49.1°, 58.9° 以及 69.9°, 分别对应  $\text{MoS}_2$  六方晶系( $P63/mmc$ )的(002), (100), (103), (105), (110)以及(201)晶面(JCPDS 75-1539)。

$\text{MoS}_2/\text{RGO}$  的衍射峰除了与  $\text{MoS}_2$  具有相同的特征外,还在  $2\theta = 20.5^\circ$  出现典型石墨烯的馒头峰,证明  $\text{MoS}_2$  与 RGO 成功水热复合<sup>[21-22]</sup>, (002) 峰的减弱说明 RGO 的存在抑制了  $\text{MoS}_2$  片层的再次堆叠。

图 2 为  $\text{MoS}_2$  及  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  复合材料的 SEM 图。图 2(a) 显示,  $\text{MoS}_2$  呈球状形貌,其球体直径约为

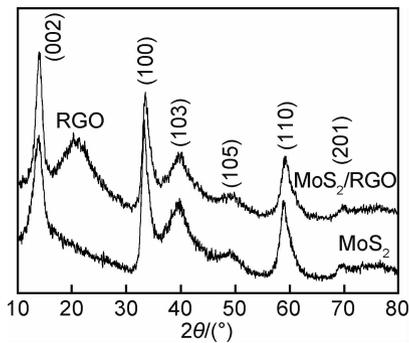


图1 MoS<sub>2</sub>与MoS<sub>2</sub>/RGO的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>/RGO

2 μm,且堆叠有序。从图2(b)中看出,MoS<sub>2</sub>微球是花瓣状的片层堆叠形成的,其片层存在微微的卷曲,厚度约为5~20 nm。当MoS<sub>2</sub>与RGO复合后,样品呈片层堆叠状,见图2(c),进一步放大可看到复合材料呈层状结构堆叠而形成的3D花瓣状形貌。具有一定间隔尺寸的花瓣状片层利于催化反应后电子的顺利转移,从而提高催化剂对氧的催化活性。

图3为MoS<sub>2</sub>及MoS<sub>2</sub>/RGO的TEM图。从图3(a)可以明显看到MoS<sub>2</sub>的球状结构有序地堆叠在一起。而经过一步水热法与RGO复合后,见图3(c),样

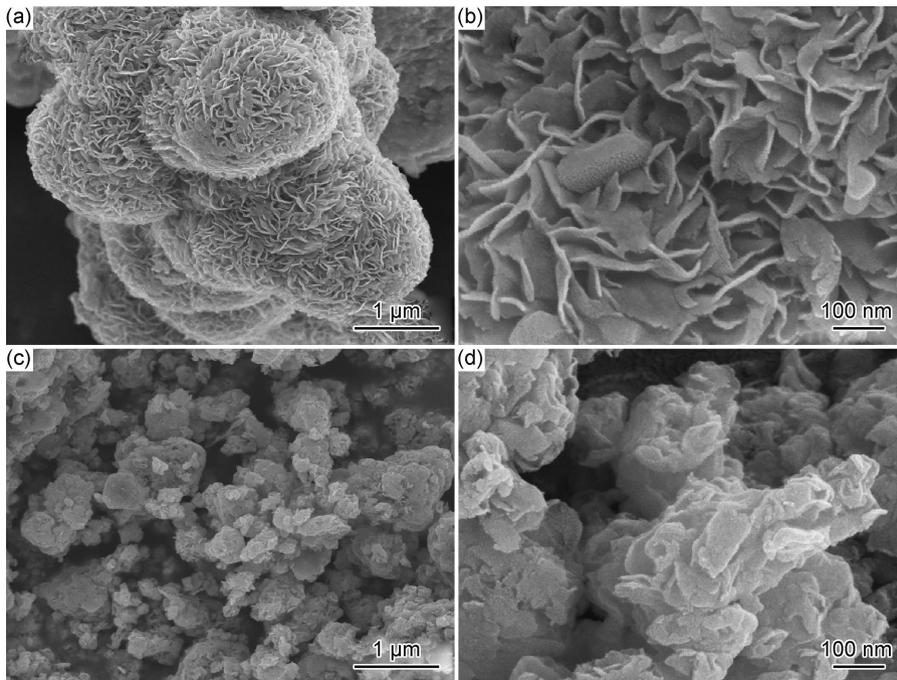


图2 MoS<sub>2</sub>(a),(b)与MoS<sub>2</sub>/RGO(c),(d)的SEM图

Fig.2 SEM images of MoS<sub>2</sub>(a),(b) and MoS<sub>2</sub>/RGO(c),(d)

品分散性能有所提高,且MoS<sub>2</sub>片层呈微微卷曲状,并且均匀堆叠在石墨烯基底上,石墨烯薄层呈透明状。经过计算MoS<sub>2</sub>片层的堆叠层数约为8~13层,见图3(b),其晶面间距 $d$ 为0.62 nm,对应于MoS<sub>2</sub>的(002)晶面。而复合材料中MoS<sub>2</sub>的堆叠层数明显变少,见图3(d),说明水热反应过程中,石墨烯作为载体的同时也起到了分散作用,增加了MoS<sub>2</sub>层间距而使MoS<sub>2</sub>形成少层结构,层间距的扩大可使样品在氧还原过程中加速电子的运动,从而加速氧化还原反应进程,提高样品的催化活性。

## 2.2 催化剂的性能分析

采用循环伏安法测试了扫描速率为20 mV·s<sup>-1</sup>时MoS<sub>2</sub>/RGO复合材料的氧还原活性,并分别与纯MoS<sub>2</sub>以及RGO进行对比,如图4所示。MoS<sub>2</sub>催化

氧还原峰出现在-0.46 V处,其对应的电流密度为-0.35 mA·cm<sup>-2</sup>;RGO的氧还原峰电位为-0.32 V,其对应的峰电流密度为-0.81 mA·cm<sup>-2</sup>。水热复合之后,MoS<sub>2</sub>/RGO复合材料的氧还原峰出现在-0.24 V处,分别比MoS<sub>2</sub>和RGO正移了0.22 V和0.06 V。其峰电流密度为-1.04 mA·cm<sup>-2</sup>,相比MoS<sub>2</sub>电流密度值提升了约2倍。可见,复合之后MoS<sub>2</sub>/RGO具有更优异的催化活性,证实MoS<sub>2</sub>在RGO中的良好分散性能,以及MoS<sub>2</sub>层间距的扩大使得催化剂对氧的还原活性有大幅度的提升。

图5为MoS<sub>2</sub>/RGO复合物在O<sub>2</sub>饱和的0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解质溶液中不同旋转速率下的LSV曲线,不同电位下的K-L曲线以及催化氧分子还原过程中的转移电子数。可以看出,随圆盘电极转速

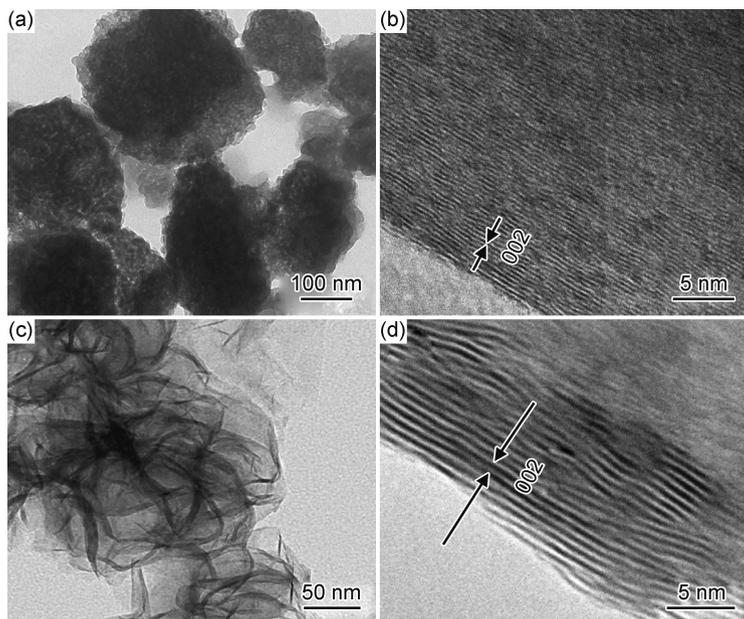


图 3 MoS<sub>2</sub>(a),(b)与 MoS<sub>2</sub>/RGO(c),(d)的 TEM 图  
Fig. 3 TEM images of MoS<sub>2</sub>(a),(b) and MoS<sub>2</sub>/RGO(c),(d)

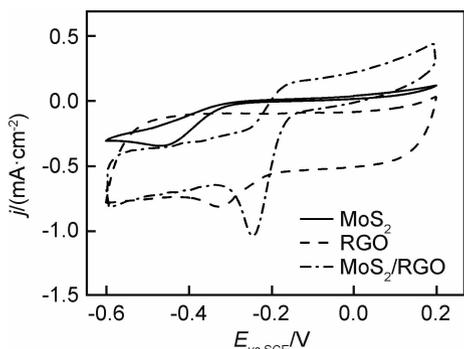


图 4 MoS<sub>2</sub>,RGO 和 MoS<sub>2</sub>/RGO 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of MoS<sub>2</sub>,RGO and MoS<sub>2</sub>/RGO in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH

由 400 r/min 增加到 1600 r/min, MoS<sub>2</sub>/RGO 催化剂的极限电流密度均匀增大。

为了计算 MoS<sub>2</sub>/RGO 复合材料在催化氧分子还原过程中的转移电子数  $n$ , 根据催化剂在 -0.75, -0.80, -0.85 V 及 -0.90 V 不同电位下对应的极限电流密度值, 利用 Koutecky-Levich 方程作 K-L 直线(均为拟合曲线)。根据曲线斜率, 计算出催化剂在不同电位下催化氧分子还原过程中的转移电子数分别为 3.46(-0.75 V), 3.59(-0.8 V), 3.64(-0.85 V) 及 3.60(-0.9 V), 可知其平均转移电子数为 3.58, 趋近于高效的四电子转移过程。

催化剂在测试过程中的稳定性也是判断其电催化

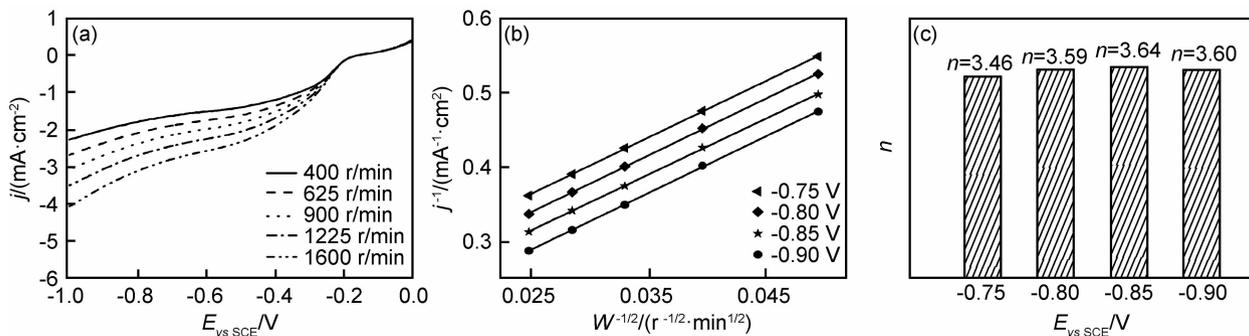


图 5 MoS<sub>2</sub>/RGO 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中不同旋转速率下的 LSV 曲线(a),不同电位下的 K-L 曲线(b) 以及由 K-L 方程计算出的转移电子数(c)

Fig. 5 LSV curves of MoS<sub>2</sub>/RGO in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH under different rotating speeds(a),K-L curves under different potential(b),and the electron number( $n$ ) calculated according to K-L equation(c)

性能的关键要素之一。为了探究水热复合对催化剂稳定性能的影响,对其进行了循环稳定性测试。图6是MoS<sub>2</sub>/RGO复合材料在循环测试1000周次前后的CV图。可以看出,循环1000周次后MoS<sub>2</sub>/RGO催化剂的峰电位几乎没有变化,峰电流密度(-0.97 mA·cm<sup>-2</sup>)略有减小,为测试前的93.3%。而作为参照的Pt/C催化剂,在其循环测试1000周次后,电流密度保持率远低于MoS<sub>2</sub>/RGO催化剂<sup>[23]</sup>。

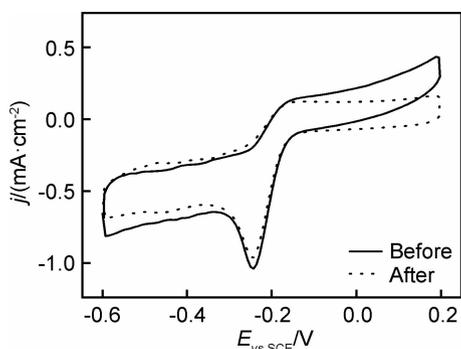


图6 MoS<sub>2</sub>/RGO在O<sub>2</sub>饱和的0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH中循环测试1000周次前后的CV图

Fig. 6 CV curves of MoS<sub>2</sub>/RGO in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH before and after 1000 cycles

将MoS<sub>2</sub>/RGO与Pt/C的催化活性进行对比,并通过恒电位计时电流法测定MoS<sub>2</sub>/RGO催化剂催化氧还原过程中电流密度随时间变化的趋势。图7为极化电位为-0.8 V时测定的MoS<sub>2</sub>/RGO复合物与Pt/C电流密度的变化曲线,插图为二者的LSV曲线。从LSV曲线的对比可见,MoS<sub>2</sub>/RGO的起始电压接近Pt/C商用催化剂,约为-0.2 V。把测试时稳定50 s后的电流密度值设为初始值( $j_0 = 2.44 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),

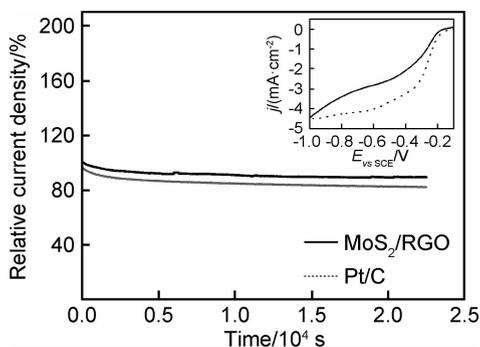


图7 MoS<sub>2</sub>/RGO和Pt/C在O<sub>2</sub>饱和的0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH中20000 s测试后的电流保持率(插图为MoS<sub>2</sub>/RGO和Pt/C的LSV曲线)

Fig. 7 Relative current of MoS<sub>2</sub>/RGO and Pt/C in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH after 20000 s (inset is LSV curves of MoS<sub>2</sub>/RGO and Pt/C)

经过20000 s测试后,其电流密度为2.19 mA·cm<sup>-2</sup>,电流密度保持率为89.7%。MoS<sub>2</sub>/RGO催化剂与商用催化剂Pt/C的*j-t*曲线对比发现,Pt/C在20000 s测试后电流密度保持率仅为81.2%,可见复合材料MoS<sub>2</sub>/RGO催化剂的稳定性高于商用Pt/C催化剂。

### 3 结论

(1)水热法合成的MoS<sub>2</sub>呈片层状的花瓣形貌。与RGO复合后,MoS<sub>2</sub>花瓣状结构层数变少,层间距增加,且均匀附着在透明的RGO薄层上。

(2)复合催化剂MoS<sub>2</sub>/RGO表现出良好的氧还原催化性能,其催化氧还原过程中平均转移电子数为3.58。

(3)复合催化剂MoS<sub>2</sub>/RGO表现出近于Pt/C的催化活性,但高于Pt/C的催化稳定性,经20000 s测试后的电流密度保持率为89.7%,高于Pt/C的81.2%,有望成为替代商用催化剂Pt/C的非贵金属氧还原催化剂。

### 参考文献

- [1] ALONSO-VANTE N, TRIBUTSCH H. Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds [J]. *Nature*, 1986, 323(6087): 431-432.
- [2] SUN T, WU Q, CHE R, et al. Alloyed Co-Mo nitride as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction in acidic medium [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1857-1862.
- [3] 史艳华, 赵彬林, 王玲, 等. 稀土Ce掺杂纳米晶Mn-Mo-Ce氧化物阳极及其选择电催化性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(9): 72-80. SHI Y H, ZHAO S L, WANG L, et al. Nanocrystalline Mn-Mo-Ce oxide anode doped rare earth Ce and its selective electrocatalytic performance [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(9): 72-80.
- [4] ZIEGELBAUER J M, OLSON T S, PYLYPENKO S, et al. Direct spectroscopic observation of the structural origin of peroxide generation from Co-based pyrolyzed porphyrins for ORR applications [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(24): 8839-8849.
- [5] FERNANDEZ J L, RAGHUVEER V, MANTHIRAM A, et al. Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(38): 13100-13101.
- [6] GUO S J, LI D G, ZHU H Y, et al. Fe/Pt and Co/Pt nanowires as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(12): 3465-3468.
- [7] RAMASWAMY N, ALLEN R J, MUKERJEE S. Electrochemical kinetics and X-ray absorption spectroscopic investigations of oxygen reduction on chalcogen-modified ruthenium catalysts in

- alkaline media[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(25):12650-12664.
- [8] WANG T Y, GAO D L, ZHUO J Q, et al. Size-dependent enhancement of electrocatalytic oxygen-reduction and hydrogen-evolution performance of MoS<sub>2</sub> particles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(36):11939-11948.
- [9] WANG T Y, ZHUO J Q, CHEN Y, et al. Synergistic catalytic effect of MoS<sub>2</sub> nanoparticles supported on gold nanoparticle films for a highly efficient oxygen reduction reaction [J]. *Chemcat-chem*, 2014, 6(7):1877-1881.
- [10] ENG A Y S, AMBROSI A, SOFER Z, et al. Electrochemistry of transition metal dichalcogenides: strong dependence on the metal-to-chalcogen composition and exfoliation method[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12):12185-12198.
- [11] XIE J F, ZHANG J J, LI S, et al. Correction to controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47):17881-17888.
- [12] SHAO J, QU Q T, WAN Z M, et al. From dispersed microspheres to interconnected nanospheres: carbon-sandwiched monolayered MoS<sub>2</sub> as high-performance anode of Li-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 22927-22934.
- [13] XIONG F Y, CAI Z Y, QU L B, et al. Three-dimensional crumpled reduced graphene oxide/MoS<sub>2</sub> nanoflowers: a stable anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23):12625-12630.
- [14] LI H L, YU K, FU H, et al. MoS<sub>2</sub>/graphene hybrid nanoflowers with enhanced electrochemical performances as anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(14):7959-7968.
- [15] 王铁钢, 李柏松, 阎兵, 等. 爆炸喷涂 WC-Co/MoS<sub>2</sub>-Ni 多层复合自润滑涂层的摩擦学行为[J]. *材料工程*, 2017, 45(3):73-79.  
WANG T G, LI B S, YAN B, et al. Tribological behavior of multi-layered WC-Co/MoS<sub>2</sub>-Ni self-lubricating coating fabricated by detonation gun spraying [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(3):73-79.
- [16] LEVITA G, CAVALEIRO A, MOLINARI E, et al. Sliding properties of MoS<sub>2</sub> layers: load and interlayer orientation effects [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(25):13809-13816.
- [17] MA X Y, WANG Q, GU W X. Enhancement of photoelectric efficiency *via* optimization of absorption and excitation of surface plasmons in ZnO/CdS/MoS<sub>2</sub>/Ag multilayer films[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2015, 10(2):191-194.
- [18] ZHAO M, CHANG M J, WANG Q, et al. Unexpected optical limiting properties from MoS<sub>2</sub> nanosheets modified by a semiconductive polymer[J]. *Chemical Communication*, 2015, 51(61):12262-12265.
- [19] 王莹, 李勇, 朱靖, 等. 氧化石墨烯表面稀土改性机理[J]. *材料工程*, 2018, 46(5):29-35.  
WANG Y, LI Y, ZHU J, et al. Surface modification mechanism of graphene oxide by adding rare earths[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(5):29-35.
- [20] 曾斌, 陈小华, 汪次荣. 石墨烯负载硫化锌/硫化铜异质结的制备及光催化性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(12):99-105.  
ZENG B, CHEN X H, WANG C R. Synthesis and photocatalytic properties of reduced graphene oxides loaded-nano ZnS/CuS heterostructures[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(12):99-105.
- [21] CHANG K, CHEN W X. Single-layer MoS<sub>2</sub>/graphene dispersed in amorphous carbon: towards high electrochemical performances in rechargeable lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43):17175-17184.
- [22] CHANG K, CHEN W X, MA L, et al. Graphene-like MoS<sub>2</sub>/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17):6251-6257.
- [23] 陈亚玲, 宋力, 郭虎, 等. 水热合成二硫化钨/石墨烯复合材料及其氧化还原性能[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(4):633-640.  
CHEN Y L, SONG L, GUO H, et al. Hydrothermal synthesis and ORR performance of tungsten disulfide/reduced graphene oxide composite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 32(4):633-640.
- 
- 基金项目:**国家自然科学基金(51402150);南京工程学院大学生创新项目(TB201902020, TB201902025);江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金(ASMA201911);南京工程学院自然科学基金(CKJA201502, JCYJ201606)
- 收稿日期:**2018-09-25; **修订日期:**2019-11-21
- 通讯作者:**张传香(1980—),女,副教授,博士,主要从事燃料电池催化剂材料的研究,联系地址:江苏省南京市江宁科学园弘景大道1号南京工程学院材料科学与工程学院 5-327 室(211167), E-mail: zhangcxnuaa@njit.edu.cn

(本文责编:王 晶)