

纳米尺寸二硫化钼的制备与应用研究进展

崔向红^a 陈怀银^b 杨涛^{*,b}

(^a 山东工商学院国际商学院 烟台 264005)

(^b 青岛科技大学化学与分子工程学院 青岛 266042)

摘要 二硫化钼(MoS₂)作为一种与石墨烯具有类似结构的材料,近些年来受到了科学家们的越来越多的关注.它凭借自身的层状结构,独特的电子学、电化学性质,大的比表面积以及表面改性的潜能,在许多领域都有着广泛的应用.本文简单论述了目前纳米尺寸 MoS₂ 的制备方法,包括微机械剥离、液相剥离、嵌锂法、水热反应、气相沉积以及热分解法等,并对这些方法在制备纳米 MoS₂ 中具备的优点和存在的不足作了简单点评.另外,介绍了纳米 MoS₂ 在光电子器件、催化、传感、能量存储与转化等领域的应用研究进展,并着重介绍了其在电化学和生物传感分析方面的应用研究现状,并对未来纳米 MoS₂ 的重点研究方向作出了展望.从目前的研究来看,纳米 MoS₂ 在器件、能量存储和传感分析等应用方面存在着巨大的潜质,有望成为一种继石墨烯之后性能十分优良的多功能材料.

关键词 纳米 MoS₂; 制备; 应用; 电化学; 能量存储; 生物传感

Research Progress on the Preparation and Application of Nano-sized Molybdenum Disulfide

Cui, Xianghong^a Chen, Huaiyin^b Yang, Tao^{*,b}

(^a College of International Business, Shandong Institute of Business and Technology, Yantai 264005)

(^b College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract In recent years, molybdenum disulfide (MoS₂), as a material that shows analogous structure to graphene, has attracted more and more attentions of scientists. Due to its layered structure, special electronic and electrochemical properties, large specific surface area and the potential of surface modification, nano-sized MoS₂ is widely used in many fields. In this review, the authors introduce several preparation methods of nano-sized MoS₂, mainly including micromechanical cleavage, liquid exfoliation, lithium intercalation, hydrothermal reaction, vapor deposition and thermal decomposition. All these methods possess their own advantages, but at present, there is no good ways to achieve the large-scale production of large-area MoS₂ nanosheets with controllable layer number or MoS₂ nano-architectures with controllable shape. Apart from the preparation methods, the authors mainly introduce the research progress on the application of nano-sized MoS₂ in the fields of optoelectronic devices, catalysis, sensing, energy storage and conversion, and stress the research status of the application in the aspects of electrochemistry and biosensing analysis. In addition, the development direction of nano-sized MoS₂ in the future is also been pointed out. According to the present researches, nano-sized MoS₂ possesses enormous potential in the fields of energy storage and conversion, sensing analysis, and devices, etc., and it may become a kind of multi-functional material with excellent performance in the wake of graphene.

Keywords nano-sized MoS₂; preparation; application; electrochemistry; energy storage; biosensing

1 引言

二硫化钼(MoS₂)是过渡金属硫化物家族中典型的代表成员^[1].它是由 Mo 原子和 S 原子通过共价键合组成的层状晶体,两个六边形结构的 S 原子层中夹着一层 Mo 原子层形成一个 MoS₂ 分子层,呈现出图 1 所示的“三明治”结构^[2],而每个 S-Mo-S 三原子层之间则通过范德华力堆叠在一起.由于层与层之间的范德华力较弱,所以 MoS₂ 的摩擦系数很低,也正是如此其具有较

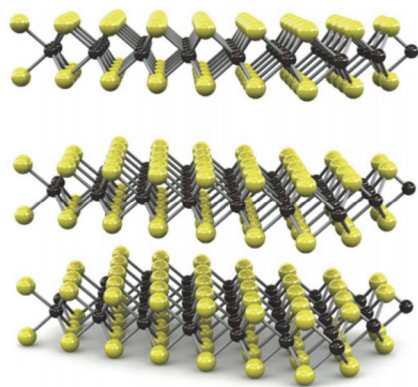
强的润滑特性^[3].纳米尺寸的 MoS₂ 更是具备比表面积大、吸附能力强、反应活性高、能带宽度大、易修饰等优点^[4].纳米 MoS₂ 作为一种层状材料,除了用作固体润滑剂外,由于具有石墨烯类似的结构^[5]和上述优异的性质,近年来在纳米电子学、光电子学、传感、催化以及能量存储与转化等方面引起了广泛的关注^[2,6~10].而且与石墨烯相比,纳米 MoS₂ 可以被直接分散在水溶液中无需表面活性剂的帮助,这表明纳米 MoS₂ 还可作为一种新颖的纳米材料用在生物和医学领域^[11].

* E-mail: taoyang@qust.edu.cn

Received November 12, 2015; published February 22, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21275084 and 41476083).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21275084, 41476083)资助.

图1 MoS₂分子结构图^[2]Figure 1 The molecular structure diagram of MoS₂^[2]

本文简单论述了几种主要的制备纳米 MoS₂ 的方法, 介绍了近年来纳米 MoS₂ 的应用研究进展, 并着重介绍了纳米 MoS₂ 在电化学和生物学领域的应用研究现状.

2 纳米 MoS₂ 的制备

随着对纳米 MoS₂ 不断地研究, 到目前为止, 人们已经取得了较大进展, 同时开发出了一些制备纳米 MoS₂ 的方法和技术, 主要包括微机械剥离、液相剥离、嵌锂法、水热反应、气相沉积以及热分解法等. 各种制备方法都有其各自的优点, 但同时也具备一些不足.

2.1 微机械剥离

由于 MoS₂ 等二维层状材料层与层之间是通过较弱的范德华力堆叠在一起的, 微机械剥离技术制备纳米 MoS₂ 的基本策略就是通过对大块的 MoS₂ 晶体施加微小的摩擦力或拉力等机械力使得 MoS₂ 纳米片层从 MoS₂ 本体上剥离下来. 英国 Geim 的团队^[12]于 2005 年最早报道了采用微机械剥离技术制备了二维晶体材料, 包括单层的氮化硼、石墨烯以及 MoS₂ 等. 这种通过表面磨擦的微机械剥离技术可以得到少量的单层材料. 之后科学家们将其改进为胶带辅助的机械剥离方法, 效率有所提高^[2,13]. 新加坡南洋理工大学 Zhang 的团队^[14]采用基于透明胶带的机械剥离技术在 Si/SiO₂ 基体上沉积了单层的 MoS₂, 制得了首支 MoS₂ 光电晶体管. 微机械剥离是比较有效的制备薄层 MoS₂ 的方法, 优点是简便快捷, 制得的纳米片质量高, 但是产量和效率较低, 重复性差, 无法批量生产.

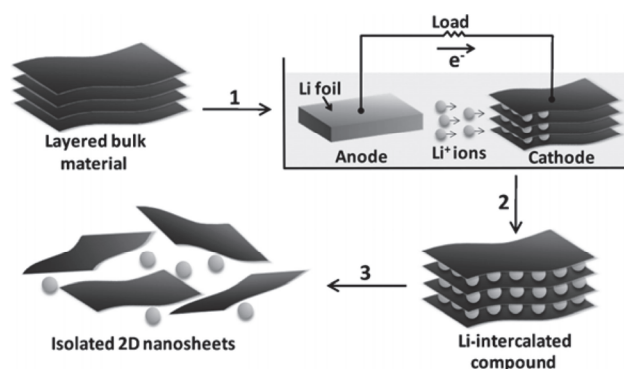
2.2 液相剥离

液相剥离法的基本策略是将二维层状材料分散到合适的溶剂中, 在超声作用的辅助下, 通过溶剂与二维材料相互作用克服材料本体层间的范德华力作用, 从而使二维纳米材料从本体剥离出来并稳定分散在溶剂中. Coleman 等^[15]在液相剥离石墨烯的研究基础上, 将 MoS₂ 粉末分散到合适的有机溶剂(如: *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N*-乙基吡咯烷酮、*N*-十二烷基吡

咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺等)中进行液相剥离, 得到了厚度约为 3~12 nm 的 MoS₂ 纳米片. 从整体上来说, 他们制得的纳米片厚度大多数在 5~7 nm, 约为 5~7 个 MoS₂ 分子层. 同时, 他们详细研究了溶剂的性质(如色散力、极性和氢键作用等)对 MoS₂ 等二维材料剥离和分散的影响, 发现溶剂的选取对二维材料的剥离和分散起着重要的作用, 良好的溶剂可以使剥离的能量最小, 从而更好地实现剥离. Zhou 等^[16]采用混合溶剂液相剥离法制得了 2~4 nm 的 MoS₂ 纳米片, 相当于 3~4 个 MoS₂ 层. 除了剥离的高效率外, 这种采用低沸点混合溶剂的液相剥离法具有低成本、低毒性、可自由添加以及容易除去的优点. 总的来说, 液相剥离法制备薄层 MoS₂ 的优点是操作简便、效率较高、可大规模制备, 而且对空气和水不敏感. 但是该方法制备 MoS₂ 纳米片在干燥过程中可能会发生团聚, 剥离的 MoS₂ 纳米片的层数难以精确控制, 而且很难制得单层的 MoS₂ 纳米片.

2.3 嵌锂法

嵌锂法的基本策略是先将正丁基锂等锂离子嵌插剂嵌入到块体 MoS₂ 中, 形成锂离子插层物(Li_xMoS₂), 再通过锂离子插层物与水等质子性溶剂剧烈反应放出的氢气增大 MoS₂ 的层间距, 从而得到薄层 MoS₂. 印度 Rao 的团队^[17]通过嵌锂的方法制备了 1~3 层的 MoS₂ 纳米片. 具体方法是, 先在 373 K 下将 MoS₂ 粉末在正丁基锂的己烷溶液中浸泡 72 h 进行插锂, 之后将插入锂的样品在水中超声得到相应的纳米片分散液. 这种嵌锂的方法可以大量制备极少层数的 MoS₂, 但是需要在较高温度下进行长时间的反应, 而且对单层 MoS₂ 的制备效率不高.

图2 电化学锂化制备二维纳米片的过程示意图^[5]Figure 2 Schematic diagram of electrochemical lithiation process for the fabrication of 2D nanosheets^[5]

Zhang 的团队^[5]对上述方法进行了改进, 他们采用电化学嵌锂的方法有效地制备了单层 MoS₂ 纳米片. 在电化学电池中将 MoS₂ 材料作为阴极、锂箔作为阳极, 以 LiPF₆ 为电解液, 在恒定的电流密度下进行锂化, 锂离子插入到 MoS₂ 层间后, 在水或乙醇中超声剥离得到单层的 MoS₂ (图 2). 该电化学嵌锂法可有效制备单层 MoS₂ 纳米片, 但是难以得到大面积的纳米片.

2.4 水热反应

水热法制备纳米 MoS_2 的基本策略是将钼源(钼酸盐、六羰基合钼、三氧化钼等)与硫源(硫化物、单质硫等)密封在高压反应釜内,以水做反应溶液,在高温高压条件下,钼源与硫源进行化学反应从而制备出纳米 MoS_2 。清华大学 Li 的课题组^[18]于 2004 年报道了采用水热化学反应的方法制备了多种纳米结构的 MoS_2 , 包括富勒烯状粒子、纤维絮状物和球形纳米泡。具体方法是,将 Na_2MoO_4 和硫化剂(如 CS_2 、 Na_2S 、 CH_3CSNH_2 、 CSN_2H_4 等)加入水中,调节 pH 至小于 1, 然后转移到反应釜中,在 180 °C 下加热 24 h, 冷却后洗涤干燥得到纳米 MoS_2 。浙江大学 Chen 的课题组^[19]通过离子液体辅助的水热法也合成了多种形貌的纳米 MoS_2 。他们在合成过程中加入离子液体,通过改变离子液体的用量,可以获得不同形貌的 MoS_2 纳米结构。水热反应制备纳米 MoS_2 的关键因素主要有:反应压强、反应温度、升温速率、反应液的酸度等,通过调节这些条件可以制得不同结构和形态的 MoS_2 纳米材料。水热法可以通过控制反应条件和反应物组成来合成不同形貌的纳米 MoS_2 , 但是缺点是制得的纳米 MoS_2 结晶度较低。

2.5 热分解法

热分解法制备纳米 MoS_2 的基本策略是通过把硫代钼酸盐或三硫化钼加热分解成 MoS_2 纳米材料。Rao 的团队^[20]通过在氢气氛围下 1200~1300 °C 热分解 MoS_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 得到了外径 20~30 nm, 壁厚 0~15 nm 的 MoS_2 纳米管。用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 制备纳米 MoS_2 分为两步: (1) 在 400 °C 氩气氛围下热分解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 得到 MoS_3 , 并放出硫化氢和氨气; (2) 在 1200~1300 °C 温度条件下 MoS_3 与氢气反应可以产生 MoS_2 纳米管和硫化氢气体。台湾中央研究院 Li 的团队^[21]用热分解法制备了大面积的 MoS_2 薄膜。先在 SiO_2/Si 基体表面覆一层 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 膜, 之后在 Ar/H_2 (4:1) 气氛中 500 °C 退火 60 min, 最后在 Ar/S 混合气体或 Ar 气氛中 1000 °C 退火 30 min。退火完成后在基体表面就得到了结晶度较高、大面积的 MoS_2 纳米薄膜, 但得不到单层的 MoS_2 纳米薄膜。热分解法制备 MoS_2 过程中分解温度和气流速度等条件对产物的形貌有较大影响。该方法的优点是制备过程中操作和设备相对简单, 制得的纳米材料结晶度较高, 缺点是该方法需要高温处理, 对设备和条件要求较高。

2.6 气相沉积法

物理气相沉积技术和化学气相沉积技术都已用作纳米 MoS_2 的制备^[22~26], 近几年研究者对后者的报道较多。化学气相沉积法是目前最有效的制备高质量纳米 MoS_2 的方法之一。该方法制备的基本策略是将固态钼源(一般为 MoO_3)在高温情况下升华为气态, 然后在气相中被气态 S 进行硫化生成 MoS_2 , 进而在基底上成核

生长, 最后长成纳米 MoS_2 。Lin 的团队^[23]采用化学气相沉积技术在 SiO_2/Si 基体表面上直接合成了大面积的单层、双层或数层的 MoS_2 薄膜。方法是将高纯度的 MoO_3 粉和 S 粉分别放在两个瓷坩埚里, 把预先涂有类石墨烯分子结构材料的 SiO_2/Si 基体朝下放在 MoO_3 瓷坩埚上方, 在氮气下 650 °C 退火 15 min 直接在 SiO_2/Si 基体表面上合成了大面积的 MoS_2 薄膜。Ye 的团队^[24]用类似的方法, 在氮气下将 S 粉和 MoO_3 纳米线在火炉内先以 20 °C/min 的速度升温到 550 °C, 后以 5 °C/min 的速度升温至 850 °C, 退火 10~15 min, 在 SiO_2/Si 基体上沉积出了 10~20 μm 的单层 MoS_2 薄膜。化学气相沉积法是研究比较多的制备二维纳米材料的方法, 该方法的关键是控制 MoS_2 的生长, 其中 MoS_2 的生长基底的预处理是成核过程中的重要影响因素, 此外 S 和 MoO_3 的用量、尺寸和形态, 生长温度和升温速度以及加入 S 的时机等因素都会影响沉积过程中气相中的 S 和 MoO_3 的浓度比, 进而影响 MoS_2 的生长^[26]。该方法可以制备的 MoS_2 纳米片具有面积大、纯度和结晶度较好, 形貌、厚度可控等优点。但存在着制备条件苛刻, 反应温度较高的缺点。

3 纳米 MoS_2 的应用研究现状

MoS_2 通常用作固体润滑剂和加氢脱硫反应的催化剂。由于与石墨烯类似的二维层状结构, 加上其自身独特的电子、电化学性质, 近年来纳米 MoS_2 在光电子器件、催化、传感、能量存储与转化等领域有着越来越多的应用。

3.1 MoS_2 晶体管

2011 年, 瑞士 Kis 的团队^[2]报道了世界上首支单层 MoS_2 晶体管。他们将制得的单层 MoS_2 转移到 SiO_2/Si 基体上, 然后沉积了厚度为 50 nm 的金电极, 制成电子器件。随后器件在 200 °C 退火来减少接触电阻, 并采用氧化铪作为栅极绝缘介质来改善其电学性能(图 3)。该 MoS_2 晶体管迁移率达 200 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上, 室温电流开关比为 1×10^8 , 表现出较好的电学性能, 展现出了纳米 MoS_2 在微纳电子领域应用潜能。随后, 他们团队又基于该单层 MoS_2 晶体管组制备了 MoS_2 集成电路, 该集成电路可实现基本的逻辑运算^[27]。

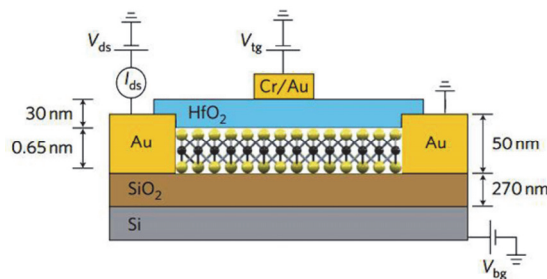


图3 首支单层 MoS_2 晶体管结构示意图^[2]

Figure 3 Schematic diagram of the structure of the first monolayer MoS_2 transistor^[2]

同年, Zhang 的团队^[14]通过在 SiO₂/Si 基体上沉积单层 MoS₂ 制备出了世界上首支单层 MoS₂ 光电晶体管. 该晶体管的光电流可以控制在 50 ms 之内产生和消失, 与石墨烯光电晶体管相比, 表现出更佳的性能.

目前, 科学家们主要从考察接触电极的影响、研究载流子传送中的内在限制以及开发提高迁移率的技术等方面实现 MoS₂ 晶体管的优化^[28]. 由于 MoS₂ 晶体的性能主要受到接触电阻和散射的限制, 当前的研究主要是通过采用改善接触和减少散射的方法来提高 MoS₂ 晶体的性能. 例如, Kappera 等^[28]在超薄 MoS₂ 纳米片上局部制备了 1T 金属相 MoS₂, 并将其用作为场效应晶体管的电极. 1T 相的加入使得接触电阻变小, MoS₂ 晶体的性能得以提高, 在空气中测试显示出约 50 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 的迁移率.

3.2 气体传感器

由于纳米 MoS₂ 具有较大的比表面积和较好的电子、电化学特性, 其在气体传感领域也具有很好的应用. 比如, Zhang 的团队^[7]用微机械剥离法在 Si/SiO₂ 基体上沉积了单层、双层和多层(3~4 层)的 MoS₂ 纳米片, 并将其制作成基于场效应晶体管的气体传感器用来检测 NO 气体. 他们发现, 双层和多层 MoS₂ 器件对 NO 的最低检测浓度可达 0.8 ppm, 并且具有较好的灵敏度和稳定性. 目前, 基于 MoS₂ 的气体传感器可以检测 NO、NO₂、CO 等有毒气体以及甲醇、乙腈、氯仿等有毒溶剂的蒸气, 在环境的监测中可发挥重要作用^[29,30].

3.3 催化剂

3.3.1 催化析氢反应(HER)

美国斯坦福大学 Dai 的团队^[31]在还原氧化石墨烯(RGO)上合成了 MoS₂ 电催化剂. 由于 MoS₂ 具有高度暴露的边缘以及与石墨烯较好的电化合作用, 该 MoS₂/RGO 复合材料对析氢反应表现出优异的催化活性: 较小的过电位(≈0.1 V), 大的阴极电流和小的塔菲尔斜率(41 mV/dec) (图 4). 北京大学 Li 的课题组^[32]通过超声和离心结合的方法制备了超小尺寸的 MoS₂ 纳米粒子, 并将其在金电极表面组装成膜. 高催化活性的 S 边缘、纳米粒子在金表面可能的重排以及金表面优异的结合作用使得 MoS₂ 纳米粒子膜对析氢反应有增强的电

催化性能, 表现出很高的电催化活性, 塔菲尔斜率为 69 mV/dec, 起始电位为 -0.09 V. 北京大学张艳锋课题组^[33]在金箔上合成了纳米尺寸 MoS₂, 在电催化析氢应用上也展现出了很好的效果: 塔菲尔斜率约 61 mV/dec, 交换电流密度约 38.1 μA/cm².

此外, Zhang 的团队^[34]还通过水热反应制备了三维层状结构的 TiO₂@MoS₂ 光催化剂, 该光催化剂在没有 Pt 共催化剂的存在下对制氢都表现出很好的催化作用.

3.3.2 催化氧还原反应(ORR)

Li 的课题组^[35]通过超声和离心的方法制备出不同尺寸分布的 MoS₂ 纳米粒子, 并将其用在析氢反应的催化研究的同时, 首次进行了对氧还原反应的催化研究. 作为一种氧还原反应的催化剂^[36], 超小尺寸的 MoS₂ 粒子(≈2 nm)对 ORR 有很好的催化作用. 与催化 HER 不同, 在 MoS₂ 粒子催化 ORR 过程中, 是超小尺寸 MoS₂ 纳米粒子的 Mo 边缘在修饰电极上促进了 ORR 的 4-电子反应过程.

就目前看来, MoS₂ 对 HER 和 ORR 优异的催化性能使其在以后的能量存储与转化领域具有广阔的应用前景.

3.3.3 催化甲烷化反应

2002 年, 国内南开大学 Chen 等^[37]合成了末端开口的 MoS₂ 纳米管, 发现其在较低温度下能有效地催化 CO 和 H₂ 的甲烷化反应, 这为全球 CO 的能量转化提供了有潜力的解决方案.

3.4 能量存储与转化装置

3.4.1 锂电池

由于 MoS₂ 具有良好的嵌锂和脱锂的性质, 其在锂离子电池领域有广阔的应用. Chen 的课题组^[38]通过一步原位聚合溶液相反应制备了 MoS₂/石墨烯纳米片(GNS)复合材料, 并将其用作锂离子电池的阳极材料. 在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, MoS₂/GNS 复合材料的首次充、放电容量分别为 1300 和 2200 mA·h·g⁻¹, 在循环 50 次后仍然保持 1290 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量. 此外, 在 1000 mA·g⁻¹ 的高电流密度下其比容量还可保持在 1040 mA·h·g⁻¹.

Yang 的团队^[9]制备的 MoS₂/聚苯胺(PANI)纳米线在锂电池中也显示出优异的电化学性能. 在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, 首次充电容量达到 1063.9 mA·h·g⁻¹, 50 次循环后仍能保持初始可逆容量的 90.2%. Xu 的课题组^[39]将制备的 MoS₂/PANI 纳米花和 MoS₂/C 纳米花用作锂电池的电极材料, 在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, 分别显示出 1127 和 1109 mA·h·g⁻¹ 的放电容量以及 893 和 1043 mA·h·g⁻¹ 的充电容量, 50 次循环后的可逆比容量分别保持在 801.2 和 888.1 mA·h·g⁻¹.

3.4.2 超级电容器

除了在锂电池上有良好的应用外, 纳米 MoS₂ 在超

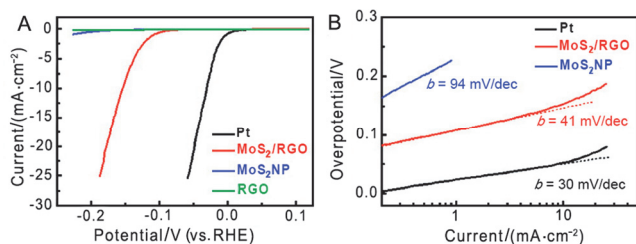


图 4 (A) 几种催化剂的极化曲线和(B)相应的塔菲尔斜率^[31]

Figure 4 (A) Polarization curves obtained with several catalysts and (B) corresponding Tafel plots^[31]

级电容器上的应用也得到了研究者的广泛关注. 新加坡南洋理工大学 Yan 的团队^[40]通过在 MoS_2 薄层纳米片表面合成了聚苯胺纳米针阵列, 该 $\text{MoS}_2@\text{PANI}$ 纳米复合材料表现出了极其优异的电化学性质: 在电势窗口为 $\pm 1.0\text{ V}$ 、电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下, 比电容可高达 $853\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 即使在 $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下仍保持 $180\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容, 而且在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 4000 次充放电循环后还能保持 83% 电容容量. 这表明该 $\text{MoS}_2@\text{PANI}$ 纳米复合材料能很好地应用在能量存储方面. Lei 的课题组^[41]合成了聚吡咯/ MoS_2 纳米复合材料用作高性能超级电容器的电极材料, 该纳米复合材料显示出高达 $553.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 500 次循环后仍然保持 90% 的电容容量. Leite 的团队^[42]通过微波加热的方式在还原氧化石墨烯上沉积薄层 MoS_2 , 通过改变 MoS_2 的浓度得到不同形貌的复合材料, 并研究了它们在电化学超级电容器中的性能, 用低、中和高浓度 MoS_2 制备的复合材料展示出 128 、 265 和 $148\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 并且 1000 次循环以后还能保持 92% 的比电容.

3.5 生物传感应用

近十年来, 石墨烯在生物传感领域的应用研究得到科学家们的极大关注. 作为石墨烯的结构类似物, MoS_2 也凭借其二维层状结构以及表面积大、导电性较好、生物相容性好、易于修饰等自身优异的特性, 在生物分析和医学领域逐渐成为了研究热点. 基于纳米 MoS_2 的生物传感主要应用在 DNA、肿瘤标记物以及生物小分子的检测方面, 而检测方法主要是基于电化学、荧光淬灭效应和场效应晶体管.

3.5.1 DNA 的传感检测

Zhang 的团队^[43]首次发现了单层 MoS_2 纳米片具有高的荧光淬灭效率以及对单链 DNA(ssDNA)与双链 DNA(dsDNA)不同的亲和力, 并用 MoS_2 纳米片构建了 DNA 传感平台(图 5). 该传感平台具有简单、快速的特点, 线性检测范围为 $0\sim 15\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限为 $0.5\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 此外, MoS_2 纳米片可大规模合成, 并且不需进一步处理就可用作有效的纳米淬灭剂. 这为发展简单、快速、低成本的使用分子诊断的纳米探针提供了很好机会.

我们课题组^[44]基于薄层 MoS_2 传感平台构建了一种免标记、高灵敏的电化学 DNA 传感器. 该薄层纳米 MoS_2 通过超声剥离法制备, 并且具有很高的电化学活性. 基于该传感平台的高电化学活性及其与单双链 DNA 间不同的相互作用力, 我们对弧菌的 *tlh* 基因片段进行了成功的免标记检测(图 6), 线性范围为 $1\times 10^{-16}\sim 1\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限为 $1.9\times 10^{-17}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 该检测方法不仅扩展了 MoS_2 的应用范围, 而且为高灵敏、简单、低成本 DNA 检测提供了新的选择.

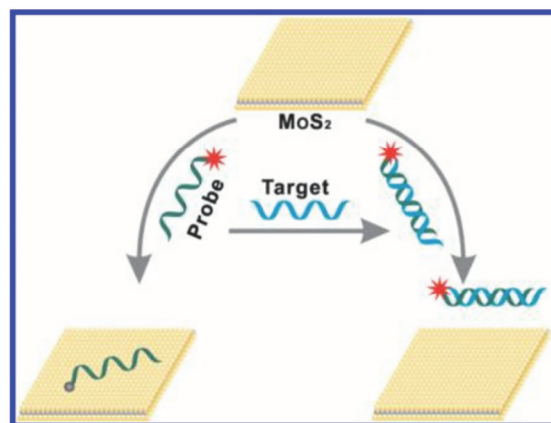


图 5 MoS_2 纳米片用于荧光检测 DNA 的原理图^[43]

Figure 5 Schematic illustration of the fluorimetric DNA assay based on MoS_2 nanosheets^[43]

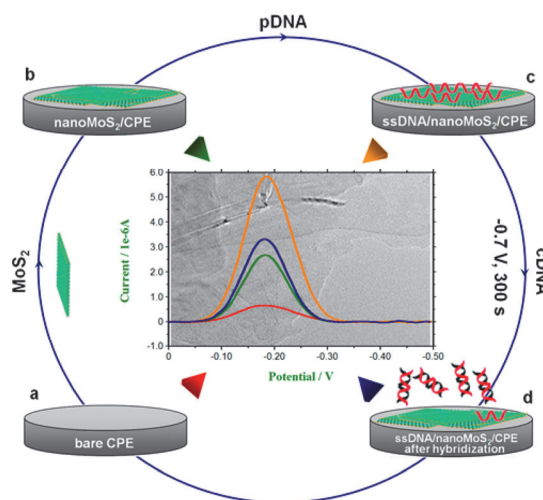


图 6 免标记 DNA 电化学分析的原理示意图

Figure 6 Schematic diagram of label-free electrochemical analysis of DNA

(a) bare electrode, (b) nano MoS_2 modified electrode, (c) after immobilization of pDNA and (d) after hybridization with cDNA^[44]

虽然 MoS_2 纳米材料在生物传感应用中有着不错的表现, 但 MoS_2 与石墨烯、碳纳米管、金纳米粒子和聚苯胺等材料结合, 通常可以获得协同作用或者拓展的功能, 在 DNA 检测中具有更好的应用潜能.

Li 的课题组^[45]采用在离子液体中超声 MoS_2 与硫堇的混合物和梯度离心的方法制备了层状的 MoS_2 -硫堇复合材料, 并用其构建电化学生物传感器实现了对 dsDNA 免标记检测. 由 MoS_2 -硫堇复合材料构建的生物传感器本身具有稳定的电化学响应, 根据硫堇与 dsDNA 的插入和静电作用会导致响应信号减弱这个原理, 该传感器可以实现对 dsDNA 免标记、指示剂检测. 即使在高浓度蛋白质的干扰下, 它都可以得到 $0.09\sim 1.9\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的线性检测范围. 此外, 它还可以用来检测 ssDNA 和 RNA. 这说明该方法制备的生物传感器在生

物分析和临床研究方面具有良好的应用潜质。

除了上述借助 MoS_2 复合材料自身信号来检测 DNA 外, 研究者通常还借助其它氧化还原反应来放大信号实现 DNA 的传感检测. 比如, Huang 等^[46]通过将巯基标记的 DNA 探针固定到修饰有 MoS_2 /多壁碳纳米管($\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$)复合材料、金纳米粒子(AuNP)、葡萄糖氧化酶(GOD)的电极上构建了电化学 DNA 生物传感器(图 7). $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ 薄膜具有大的表面积和良好的生物相容性, 除了加速电子的传递外, 还可以增强 GOD 的固定和 DNA 探针的稳定性. GOD 发生可逆的氧化还原反应和 AuNP 可实现信号的多重放大. DNA 杂交前后对 GOD 分子空间位阻的不同导致 GOD 的直接电子传递信号不同, 因此可实现 DNA 的超灵敏检测. 线性检测范围是 $10^{-14} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测限达 $7.9 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时具有很高的选择性, 可区分三碱基错配和单碱基错配 DNA. 与此类似, Cao^[47]通过将 ssDNA 组装到 MoS_2 /石墨烯/ AuNP 复合材料修饰的电极上构建了 DNA 生物传感器. 在电极上修饰 MoS_2 /石墨烯/ AuNP , 随后巯基标记的 ssDNA 被固定在电极表面, 生物素标记的目标 DNA 与 ssDNA 探针杂交后, 借助链酶亲和素-辣根过氧化物酶(HRP)标记的金纳米粒子固定到 dsDNA 上, 通过 HRP 催化 H_2O_2 产生电信号响应实现对目标 DNA 的检测. 该传感器具有很高的灵敏度和选择性, 线性检测范围是 $5.0 \times 10^{-14} \sim 5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测限达 $2.2 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

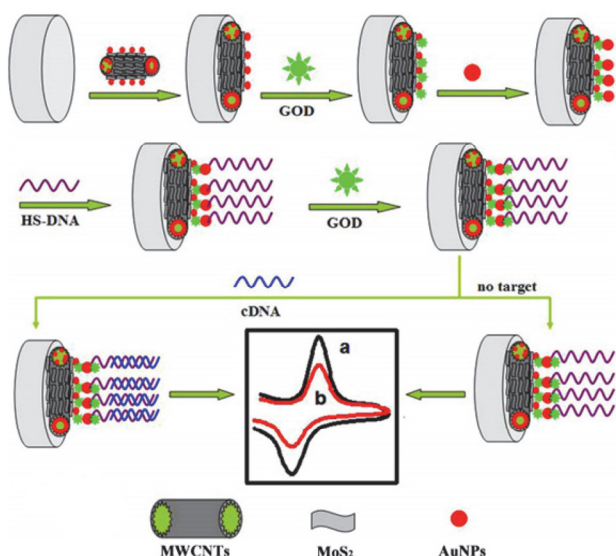


图 7 基于 $\text{MoS}_2/\text{MWCNTs}$ 、 AuNPs 和 GOD 多重信号放大的电化学 DNA 生物传感器的示意图^[46]

Figure 7 Schematic diagram of the electrochemical DNA biosensor based on $\text{MoS}_2/\text{MWCNTs}$, AuNPs and GOD multiple signal amplification^[46]

3.5.2 肿瘤标志物的传感检测

Yang 的团队^[48]采用多层 MoS_2 场效应器件构建了免

标记的生物传感器用作肿瘤标记物——前列腺特异性抗原(PSA)的检测. 这是首次报道的生物功能化的 MoS_2 场效应器件以及其在液相中的传感器应用. 在 MoS_2 薄膜表面覆盖一层 HfO_2 绝缘层, 然后通过共价键合将抗体固定在薄膜表面. PSA 与抗体的特异性结合会引起 MoS_2 晶体管漏极电流的变化, 从而实现对 PSA 的传感检测. 该传感器具有高的灵敏度和选择性, 对低至 $375 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PSA 有清晰的信号响应. 此外, 该方法还有极快的响应速度, 因此可实现肿瘤标志物的免标记、选择性、实时检测. 有趣的是, Lee 等^[49]根据 MoS_2 的疏水性研制了不需 HfO_2 等绝缘层的 MoS_2 场效应器件, 并以此构建了生物传感器用于免标记检测 PSA , 在简化传感器设计的同时也提高了检测灵敏度. PSA 抗体直接固定在 MoS_2 薄膜表面, PSA 与 PSA 抗体的特异性结合造成电流的变化, 随着 PSA 浓度的增高, 闭态电流显著下降, 从而实现 PSA 高灵敏检测. 该传感器的检测限为 $1 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 比其它 MoS_2 场效应的传感器低很多. 这项研究进一步挖掘了 MoS_2 晶体管在生物传感检测方面的应用潜能.

此外, Qu 的课题组^[50]制备了适体功能化的 MoS_2 纳米片荧光生物传感器用于 PSA 的检测. 荧光染料标记的 PSA 适体探针本身是打开的, 并且比较柔软, 它与 MoS_2 纳米片有较强的非共价结合作用, 导致荧光染料发生荧光淬灭. PSA 适体探针与目标 PSA 结合形成刚性的适体结构, 使探针与 MoS_2 纳米片的结合作用变弱, 探针从 MoS_2 纳米片脱离, 荧光染料恢复荧光. 该传感器同样具有高的灵敏度和选择性, 检测限达 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Wang 等^[51]用 MoS_2 - Au 复合材料和 Ag 纳米粒子制备了电化学免疫传感器用于癌胚抗原(CEA)的检测. MoS_2 - Au 固定 CEA 第一抗体, 银纳米粒子固定葡萄糖氧化酶和 CEA 第二抗体, 抗体与抗原特异性结合形成三明治结构, 葡萄糖氧化酶将葡萄糖氧化产生 H_2O_2 , 之后 MoS_2 - Au 催化 H_2O_2 产生电信号从而实现 CEA 的超灵敏检测(图 8). 该免疫传感器具有低的检测限($0.27 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、高的灵敏度和良好的专一性, 在肿瘤标志物的检测方面可成为一种有前途的方法.

3.5.3 其它生物分子的传感检测

纳米 MoS_2 或基于 MoS_2 的纳米复合材料除了在 DNA 和肿瘤标志物方面的检测外, 在 H_2O_2 、葡萄糖、氯霉素、多巴胺以及 DNA 碱基等生物小分子方面的检测方面也有着重要的应用^[52-61].

Liu 等^[52]采用水热法制备了三维花状 MoS_2 微球, 并在 MoS_2 微球上固定血红素构建了 H_2O_2 生物传感器. MoS_2 微球是由弯曲的 MoS_2 纳米片自组装而成的三维花状结构(图 9), 具有较大的表面积. 此外, 二维的 MoS_2 纳米片的自组合使微球表面形成许多不同尺寸的孔洞, 有利于吸附小分子. 基于 MoS_2 微球固定血红素

构建的 H_2O_2 生物传感器具有高的灵敏度, 好的重现性和稳定性, 检测限达到 $6.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

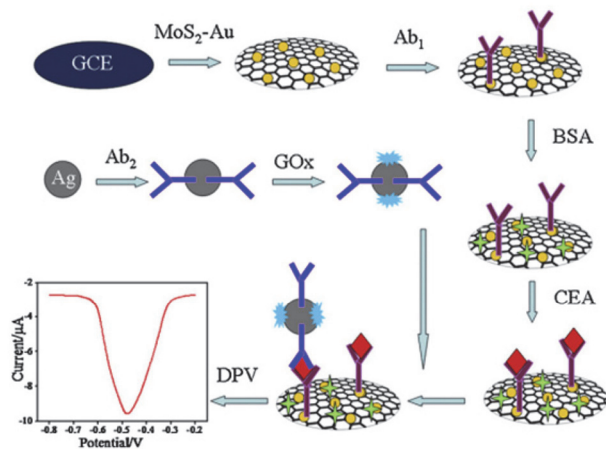


图 8 电化学免疫传感器检测癌胚抗原的示意图^[51]

Figure 8 Schematic diagram of the CEA detection based on the electrochemical immunosensor^[51]

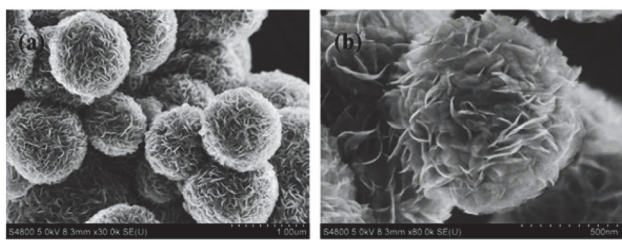


图 9 三维花状 MoS_2 微球的 SEM 图^[52]

Figure 9 SEM images of three-dimensional flower-like MoS_2 microspheres^[52]

Li 的课题组^[53]还考察了纳米 MoS_2 对 H_2O_2 还原的催化作用, 研制了基于超小尺寸 MoS_2 的无酶 H_2O_2 生物传感器. 该传感器是超小尺寸 MoS_2 修饰到玻碳电极表面制得的, 它可实现对 H_2O_2 直接、无酶检测(图 10), 并且具有很高的灵敏度和选择性, 检测限低至 $2.5 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并且可以检测由细胞释放的痕量 H_2O_2 . 更重要的是, 由于许多氧化生物反应会产生 H_2O_2 , 该纳米 MoS_2 对 H_2O_2 的高催化活性, 不仅可以实现对 H_2O_2 的检测, 还可为构建其它生物传感器提供一个平台.

Zhang 的团队^[54]发现单层的 MoS_2 纳米片在 NaCl 溶液中可以发生电还原, 而还原 MoS_2 具有良好的导电性、电子转移速率和电化学活性, 可用做葡萄糖的传感检测和多巴胺(DA)的选择性检测. 他们通过将 GOD 固定在还原 MoS_2 修饰电极上, 可实现对葡萄糖的检测, 线性检测范围为 $0\sim 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 此外, 该修饰电极还可在有抗坏血酸(AA)和尿酸(UA)存在下实现对 DA 的选择性检测. Su 等^[55]用金纳米粒子修饰的 MoS_2 纳米片固定 GOD 制备了电化学葡萄糖生物传感器. 金纳米粒

子和 MoS_2 纳米片的协同效应使其具有优异的电催化活性, 对葡萄糖的线性检测范围是 $10\sim 300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限为 $2.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

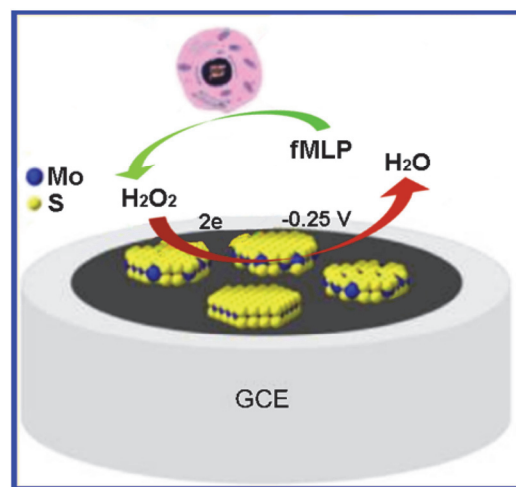


图 10 超小尺寸 MoS_2 纳米粒子修饰电极检测 H_2O_2 的示意图^[53]

Figure 10 Schematic diagram of detection of H_2O_2 with ultrasmall MoS_2 nanoparticle modified electrode^[53]

我们课题组^[57]通过简单的超声剥离的方法制备了一种新颖的 MoS_2 -自掺杂聚苯胺(MoS_2 -SPAN)纳米复合材料, 并成功用于氯霉素的传感检测. 超声过程中, 带负电的 SPAN 不断地吸附、扩散、嵌插到 MoS_2 层中, 形成复合材料. 这种复合纳米材料显现出良好的导电性和大的比表面积, 而且具有丰富的共轭结构和负电荷, 可以促进对氯霉素的吸附, 从而对氯霉素的电催化检测表现出优异的性能. 检测范围是 $0.1\sim 1000 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限为 $6.5\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 此外, 我们所构建的这个传感平台还可以用于其他正电荷的生物分子或芳香类分子的检测. 比如, 我们又基于 MoS_2 -SPAN 复合材料实现了对腺嘌呤和鸟嘌呤的传感检测, 检测限分别为 3.0×10^{-9} 和 $5.0\times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[58], 此外, 该复合材料也可实现对双酚 A 的高灵敏传感检测, 线性检测范围为 $1.0 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限为 $0.6 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[59]. 由于这种纳米复合材料具有优异的性能, 它在催化检测、生物和医学领域可提供一个良好的传感平台.

我们课题组^[60]首次通过在薄层 MoS_2 修饰的玻碳电极上电聚合黄尿酸制备了聚黄尿酸(PXa)- MoS_2 薄膜. MoS_2 大的表面积和 PXa 的电活性使得该复合材料对腺嘌呤和鸟嘌呤有很好的电催化活性和协同的催化效应, 对腺嘌呤和鸟嘌呤的线性检测范围均为 $0.5\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测限分别是 3.0×10^{-8} 和 $1.7\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 此外, 该 PXa- MoS_2 复合材料还可以实现对腺嘌呤和鸟嘌呤同时测定. 该传感平台有望为基因诊断提供一个良好的方案.

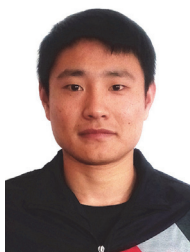
4 结论与展望

随着科研工作者不断地研究, MoS_2 作为与石墨烯结构类似的材料, 近些年来得到了人们极大的关注. 目前, 研究者已经开发了几种纳米 MoS_2 的制备方法, 主要包括: 微机械剥离、液相剥离、嵌锂法、水热反应、气相沉积以及热分解法等. 纳米 MoS_2 因具有层状结构, 独特的电子学、电化学性质, 大的比表面积以及表面改性的潜能, 在光电子器件、催化、能量存储与转化、生物传感等领域都有着广泛的应用. 其在电化学和生物传感方面的应用, 更是具有广阔的前景. 纳米 MoS_2 在 DNA、肿瘤标志物以及生物小分子的传感检测中表现出优异的性能, 为基因、癌症的诊断和生物分子的检测提供一个良好的平台, 在生物医学领域具有重要意义. 相信随着对纳米 MoS_2 进一步的研究, 其有望成为一种在能量存储、传感分析、生物医学等领域性能优良的多功能材料. 然而, 就目前来讲, 纳米 MoS_2 的大产量、可控尺寸和低成本的制备仍然是个待解决的难题, 而且, 目前纳米 MoS_2 在应用方面还存在诸多局限性. 针对这些问题, 未来对纳米 MoS_2 研究主要集中在以下几个方面: (1) 开发一些方法或手段实现纳米 MoS_2 可控和大量的制备, 同时减少生产成本; (2) 更加深入研究纳米 MoS_2 的物理、化学性质, 尤其是光电化学、电化学及其催化特性, 从而开拓其应用领域; (3) 研究纳米 MoS_2 作为基体或功能化材料与材料复合的协同作用, 进一步开发其在能量存储和传感等领域的潜质.

作者简介



崔向红, 女, 硕士, 讲师, 2011 年获青岛科技大学工学硕士学位, 主要从事电化学方面应用的研究.



陈怀银, 男, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事二维纳米材料在电化学方面应用的研究.



杨涛, 男, 博士, 副教授、硕士生导师, 2006 年获中国海洋大学理学博士学位, 主要从事构建功能化纳米界面及其电化学应用. 主持国家自然科学基金项目 2 项并完成国家自然科学基金项目 1 项, 山东省博士基金项目 1 项.

References

- [1] Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y. B.; Li, T. S.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271.
- [2] Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 147.
- [3] Zhou, K. Q.; Jiang, S. H.; Bao, C. L.; Song, L.; Wang, B. B.; Tang, G.; Hu, Y.; Gui, Z. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11695.
- [4] Hu, K.-H.; Wo, H.-Z.; Han, X.-Z.; Hu, X.-G. *Mod. Chem. Ind.* **2003**, *23*, 14. (胡坤宏, 沃恒洲, 韩效钊, 胡献国, 现代化工, **2003**, *23*, 14.)
- [5] Zeng, Z. Y.; Yin, Z. Y.; Huang, X.; Li, H.; He, Q. Y.; Lu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11093.
- [6] Shah, P. B.; Amani, M.; Chin, M. L.; O'Regan, T. P.; Crowne, F. J.; Dubey, M. *Solid State Electron.* **2014**, *91*, 87.
- [7] Li, H.; Yin, Z. Y.; He, Q. Y.; Li, H.; Huang, X.; Lu, G.; Fam, D. W. H.; Tok, A. I. Y.; Zhang, Q.; Zhang, H. *Small* **2012**, *8*, 63.
- [8] Li, Y. G.; Li, Y. L.; Araujo, C. M.; Luo, W.; Ahuja, R. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2214.
- [9] Yang, L. C.; Wang, S. N.; Mao, J. J.; Deng, J. W.; Gao, Q. S.; Tang, Y.; Schmidt, O. G. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1180.
- [10] Shen, C.; Zhang, J.; Shi, D.-X.; Zhang, G.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 954. (沈成, 张菁, 时东霞, 张广宇, 化学学报, **2015**, *73*, 954.)
- [11] Ge, J.; Ou, E. C.; Yu, R. Q.; Chu, X. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 625.
- [12] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *PNAS* **2005**, *102*, 10451.
- [13] Lee, C. G.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695.
- [14] Yin, Z. Y.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y. M.; Sun, Y. H.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X. D.; Zhang, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 74.
- [15] Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. *Science* **2011**, *331*, 568.
- [16] Zhou, K. G.; Mao, N. N.; Wang, H. X.; Peng, Y.; Zhang, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10839.
- [17] Matte, H.; Gomathi, A.; Manna, A. K.; Late, D. J.; Datta, R.; Pati, S. K.; Rao, C. N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4059.
- [18] Li, X. L.; Li, Y. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13893.
- [19] Ma, L.; Chen, W. X.; Li, H.; Xu, Z. D. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116*, 400.
- [20] Nath, M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 283.
- [21] Liu, K. K.; Zhang, W. J.; Lee, Y. H.; Lin, Y. C.; Chang, M. T.; Su, C. Y.; Chang, C. S.; Li, H.; Shi, Y. M.; Zhang, H.; Lai, C. S.; Li, L. J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1538.
- [22] Qin, X. P.; Ke, P. L.; Wang, A. Y.; Kim, K. H. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *228*, 275.
- [23] Lee, Y. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, W. J.; Chang, M. T.; Lin, C. T.; Chang, K. D.; Yu, Y. C.; Wang, J. T. W.; Chang, C. S.; Li, L. J.; Lin, T. W. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2320.

- [24] Liu, H.; Si, M. W.; Najmaei, S.; Neal, A. T.; Du, Y. C.; Ajayan, P. M.; Lou, J.; Ye, P. D. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2640.
- [25] Li, X.; Li, X. M.; Zang, X. B.; Zhu, M.; He, Y. Y.; Wang, K. L.; Xie, D.; Zhu, H. W. *Nanoscale* **2015**, *7*, 8398.
- [26] Xu, G.-C.; Lu, Z.-X.; Zhang, Q.; Qiu, H.-L.; Jiao, L.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 895. (许冠辰, 卢至行, 张琪, 邱海龙, 焦丽颖, 化学学报, **2015**, *73*, 895.)
- [27] Radisavljevic, B.; Whitwick, M. B.; Kis, A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9934.
- [28] Kappera, R.; Voiry, D.; Yalcin, S. E.; Branch, B.; Gupta, G.; Mohite, A. D.; Chhowalla, M. *Nature Mater.* **2014**, *13*, 1128.
- [29] Wang, X.; Song, L.; Chen, L.; Song, H.-H.; Zhang, Y.-P. *Adv. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 49. (王轩, 宋礼, 陈露, 宋欢欢, 张永平, 材料化学前沿, **2014**, *2*, 49.)
- [30] Samnakay, R.; Jiang, C.; Rumyantsev, S. L.; Shur, M. S.; Balandin, A. A. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 023115.
- [31] Li, Y. G.; Wang, H. L.; Xie, L. M.; Liang, Y. Y.; Hong, G. S.; Dai, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296.
- [32] Wang, T. Y.; Liu, L.; Zhu, Z. W.; Papakonstantinou, P.; Hu, J. B.; Liu, H. Y.; Li, M. X. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 625.
- [33] Shi, J.-P.; Ma, D.-L.; Zhang, Y.-F.; Liu, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 877. (史建平, 马冬林, 张艳锋, 刘忠范, 化学学报, **2015**, *73*, 877.)
- [34] Zhou, W. J.; Yin, Z. Y.; Du, Y. P.; Huang, X.; Zeng, Z. Y.; Fan, Z. X.; Liu, H.; Wang, J. Y.; Zhang, H. *Small* **2013**, *9*, 140.
- [35] Wang, T. Y.; Gao, D. L.; Zhuo, J. Q.; Zhu, Z. W.; Papakonstantinou, P.; Li, Y.; Li, M. X. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11939.
- [36] Wang, Y.; Zhang, L.-M.; Hu, T.-J. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 316. (王瀛, 张丽敏, 胡天军, 化学学报, **2015**, *73*, 316.)
- [37] Chen, J.; Li, S. L.; Xu, Q.; Tanaka, K. *Chem. Commun.* **2002**, 1722.
- [38] Chang, K.; Chen, W. X. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4252.
- [39] Hu, L. R.; Ren, Y. M.; Yang, H. X.; Xu, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 14644.
- [40] Zhu, J. X.; Sun, W. P.; Yang, D.; Zhang, Y.; Hoon, H. H.; Zhang, H.; Yan, Q. Y. *Small* **2015**, *11*, 4123.
- [41] Ma, G. F.; Peng, H.; Mu, J. J.; Huang, H. H.; Zhou, X. Z.; Lei, Z. Q. *J. Power Sources* **2013**, *229*, 72.
- [42] Da Silveira Firmiano, E. G.; Rabelo, A. C.; Dalmaschio, C. J.; Pinheiro, A. N.; Pereira, E. C.; Schreiner, W. H.; Leite, E. R. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301380.
- [43] Zhu, C. F.; Zeng, Z. Y.; Li, H.; Li, F.; Fan, C. H.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5998.
- [44] Wang, X. X.; Nan, F. X.; Zhao, J. L.; Yang, T.; Ge, T.; Jiao, K. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *64*, 386.
- [45] Wang, T. Y.; Zhu, R. Z.; Zhuo, J. Q.; Zhu, Z. W.; Shao, Y. H.; Li, M. X. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 12064.
- [46] Huang, K. J.; Liu, Y. J.; Wang, H. B.; Wang, Y. Y.; Liu, Y. M. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *55*, 195.
- [47] Cao, X. Y. *Microchim. Acta* **2014**, *181*, 1133.
- [48] Wang, L.; Wang, Y.; Wong, J. I.; Palacios, T.; Kong, J.; Yang, H. Y. *Small* **2014**, *10*, 1101.
- [49] Lee, J.; Dak, P.; Lee, Y.; Park, H.; Choi, W.; Alam, M. A.; Kim, S. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7352.
- [50] Kong, R. M.; Ding, L.; Wang, Z. J.; You, J. M.; Qu, F. L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 369.
- [51] Wang, X.; Chu, C. C.; Shen, L.; Deng, W. P.; Yan, M.; Ge, S. G.; Yu, J. H.; Song, X. R. *Sensor. Actuat. B* **2015**, *206*, 30.
- [52] Liu, H.; Su, X.; Duan, C. Y.; Dong, X. N.; Zhu, Z. F. *Mater. Lett.* **2014**, *122*, 182.
- [53] Wang, T. Y.; Zhu, H. C.; Zhuo, J. Q.; Zhu, Z. W.; Papakonstantinou, P.; Lubarsky, G.; Lin, J.; Li, M. X. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 10289.
- [54] Wu, S. X.; Zeng, Z. Y.; He, Q. Y.; Wang, Z. J.; Wang, S. J.; Du, Y. P.; Yin, Z. Y.; Sun, X. P.; Chen, W.; Zhang, H. *Small* **2012**, *8*, 2264.
- [55] Su, S.; Sun, H. F.; Xu, F.; Yuwen, L. H.; Fan, C. H.; Wang, L. H. *Microchim. Acta* **2014**, *181*, 1497.
- [56] Huang, K. J.; Zhang, J. Z.; Liu, Y. J.; Wang, L. L. *Sensor. Actuat. B* **2014**, *194*, 303.
- [57] Yang, R. R.; Zhao, J. L.; Chen, M. J.; Yang, T.; Luo, S. Z.; Jiao, K. *Talanta* **2015**, *131*, 619.
- [58] Yang, T.; Yang, R. R.; Chen, H. Y.; Nan, F. X.; Ge, T.; Jiao, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2867.
- [59] Yang, T.; Chen, H. Y.; Yang, R. R.; Jiang, Y. H.; Li, W. H.; Jiao, K. *Microchim. Acta* **2015**, *182*, 2623.
- [60] Yang, T.; Chen, M. J.; Nan, F. X.; Chen, L. H.; Luo, X. L.; Jiao, K. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 4884.
- [61] Huang, K. J.; Wang, L.; Li, J.; Liu, Y. M. *Sensor. Actuat. B* **2013**, *178*, 671.

(Zhao, X.)