

## 基于花状 $\text{MoS}_2$ 微米材料的葡萄糖生物传感器的制备及其性能研究

赵得瑞<sup>1</sup>, 翟英娇<sup>1</sup>, 李金华<sup>1</sup>, 楚学影<sup>1</sup>, 徐铭泽<sup>1</sup>,  
李雪<sup>2</sup>, 方铨<sup>3</sup>, 魏志鹏<sup>3</sup>, 王晓华<sup>3</sup>

(1. 长春理工大学 理学院, 国际纳米光子学与生物光子学联合研究中心, 长春 130022; 2. 吉林农业大学 信息技术学院, 长春 130118; 3. 长春理工大学 高功率半导体激光国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要:** 本研究采用水热法制备了花状  $\text{MoS}_2$  微米材料, 将其作为电极构建葡萄糖生物传感器, 并研究了相关性能。结果表明: 水热法制备的  $\text{MoS}_2$  呈花状, 具有较好的结晶质量, 尺寸约为  $3.6\ \mu\text{m}$ , 比表面积约为  $9.646\ \text{m}^2/\text{g}$ ;  $\text{MoS}_2$  电极具有优良的电催化活性, 且电阻抗较小, 使得传感器对葡萄糖具有较好的响应。葡萄糖检测结果表明, 该传感器在  $0\sim 20\ \text{mmol/L}$  范围内, 氧化峰电流与葡萄糖浓度呈良好的线性关系, 相关系数( $R$ )为  $0.9653$ , 灵敏度为  $262\ \mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mmol}$ 。

**关键词:**  $\text{MoS}_2$ ; 水热法; 微米花; 生物传感器

中图分类号: O469 文献标识码: A

## Preparation and Properties of Glucose Biosensor Based on Flower-like $\text{MoS}_2$ Micrometer Material

ZHAO De-Rui<sup>1</sup>, ZHAI Ying-Jiao<sup>1</sup>, LI Jin-Hua<sup>1</sup>, CHU Xue-Ying<sup>1</sup>, XU Ming-Ze<sup>1</sup>, LI Xue<sup>2</sup>,  
FANG Xuan<sup>3</sup>, WEI Zhi-Peng<sup>3</sup>, WANG Xiao-Hua<sup>3</sup>

(1. School of Science, International Joint Research Center for Nanophotonics and Biophotonics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. College of Information Technology, Jilin Agriculture University, Changchun 130118, China; 3. State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Flower-like  $\text{MoS}_2$  micrometer material was successfully synthesized by hydrothermal reaction, which was then used to prepare the glucose biosensor. The performance of the prepared glucose biosensor was examined. Results indicated that as-synthesized  $\text{MoS}_2$  is flower-like structure in good crystallinity at  $\sim 3.6\ \mu\text{m}$  in length with specific surface area  $9.646\ \text{m}^2/\text{g}$ . The biosensor with  $\text{MoS}_2$  electrode has a high responsivity of glucose, due to good electrocatalytic activity and small electrical impedance of  $\text{MoS}_2$ . Glucose detection revealed that oxidation peak current showed a good linear relationship with glucose concentration in the range of  $0\sim 20\ \text{mmol/L}$  with a correlation coefficient ( $R$ )  $0.9653$ . The sensitivity is  $262\ \mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mmol}$ .

**Key words:**  $\text{MoS}_2$ ; hydrothermal method; micron flower; biosensor

收稿日期: 2015-07-25; 收到修改稿日期: 2015-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(61204065, 61205193, 61307045, 61404009); 吉林省科技发展计划(20140520107JH, 20140204025GX)  
National Natural Science Foundation of China (61204065, 61205193, 61307045, 61404009); Developing Project of Science and Technology of Jilin Province (20140520107JH, 20140204025GX)

作者简介: 赵得瑞(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1173632619@qq.com

通讯作者: 李金华, 教授. E-mail: jhli\_cust@163.com

目前糖尿病发病率较高,严重威胁着人类的健康,其治疗已经成为世界难题之一<sup>[1]</sup>。简单快速、高灵敏血糖检测是糖尿病诊疗的第一步。其诸多测试方法中,电化学生物传感器由于具有灵敏性高和易微型化等方面优势,而得到广泛研究和应用<sup>[2]</sup>。自 1962 年由 Clark 和 Lyons<sup>[3]</sup>首次提出电化学酶传感器以来,对其性能探索一直不断,尽管酶传感器表现出良好的灵敏性和选择性<sup>[3-5]</sup>,其酶在固定化和使用过程中极易受环境温度、湿度、pH 值及表面活性剂等因素的影响<sup>[6]</sup>而失去活性,造成酶传感器的稳定性和准确性难以控制。因而有必要开发灵敏性高和选择性好的无酶电化学葡萄糖传感器。

无酶传感器性能研究的关键在于电极材料的选择。近年来,一些研究利用纳米 Au、Ag、Cu、Pt、石墨烯及其复合纳米材料等<sup>[6-10]</sup>作为电极构建纳米无酶电化学葡萄糖传感器,表现出较好的灵敏性、选择性和稳定性。由于纳米材料在催化、光学、电学及力学等方面的优良特性<sup>[11]</sup>,可提高无酶电化学传感器的性能。但上述纳米电极材料大多为贵金属纳米材料,成本高,不适合大规模生产。纳米 MoS<sub>2</sub> 是一种宽带隙半导体材料,典型的 S-Mo-S 形式“三明治”夹层结构,具有电子迁移率高、边缘活性强、比表面积大和价格低廉等优势<sup>[12-15]</sup>,在电极、传感器、润滑剂及晶体管等方面<sup>[14]</sup>有着广泛应用。已有研究将层状、球状、花状等形貌的纳米 MoS<sub>2</sub> 用于制备电化学电极。Zhou 等<sup>[16]</sup>利用花状 MoS<sub>2</sub> 纳米球制备了电化学超级电容器。Wang 等<sup>[17]</sup>将 MoS<sub>2</sub> 纳米粒子构建了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 电化学传感器。然而迄今为止,尚未见利用花状 MoS<sub>2</sub> 微米材料制备生物传感器并应用于葡萄糖检测。

本研究采用水热法合成的微米级花状 MoS<sub>2</sub> 做电极构建新型葡萄糖生物传感器,以期能有效、快速、灵敏地检测不同浓度的葡萄糖浓度。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), 硫脲(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN), 磷酸氢二钾(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O), 磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 铁氰化钾(K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), 亚铁氰化钾(K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O), 葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)等均为国产分析纯。

### 1.2 微米级 MoS<sub>2</sub> 制备

将 0.88 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 1.40 g H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>, 0.15 g CTAB 依次加入到 50 mL 去离子水中,室温下

搅拌 15 min, 用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 8, 将溶液迅速转入至容积为 50 mL 的反应釜中, 密封后加热至 240℃, 保持 48 h。最后将样品在室温下冷却离心, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤离心三次, 除去可溶性杂质, 将得到的黑色固体在 60℃ 下干燥 10 h, 获得黑色 MoS<sub>2</sub> 粉末。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max2500)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-6010LA)、比表面积及孔径分析仪(BK123F)等表征所获得的 MoS<sub>2</sub> 粉末。

### 1.3 电极的制备及检测

通过 CS350 电化学工作站获得电化学循环伏安曲线和交流阻抗谱。实验采用三电极体系: Ag/AgCl 为参比电极, 铂片为对电极, 花状 MoS<sub>2</sub> 为工作电极。电解液为 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS)内含有 30 mmol/L 铁氰化钾 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]和 30 mmol/L 亚铁氰化钾 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O。工作电极制备过程: 将 MoS<sub>2</sub>、石墨粉、乙炔黑和 PVDF 按 74:10:10:6 混合均匀, 利用 N-甲基吡咯烷酮将上述粉末混合成浆状物压在泡沫镍上(2.3×1.1 cm<sup>2</sup>), 60℃ 干燥 15 h。其中未加入 MoS<sub>2</sub> 电极(NF)包括石墨粉、乙炔黑和 PVDF, 加入 MoS<sub>2</sub> 电极(MoS<sub>2</sub>-NF)包括 MoS<sub>2</sub>、石墨粉、乙炔黑和 PVDF。

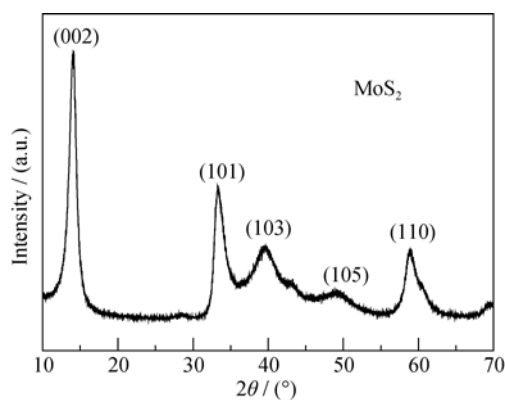
## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

利用 X 射线衍射(XRD)对 MoS<sub>2</sub> 的物相进行了分析。图 1 为 MoS<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱, 图中显示了(002)、(101)、(103)、(105)和(110)的几个主要的晶面衍射峰, 与标准卡片(JCPD37-1492)上衍射峰的位置基本吻合, 由此可以判定产物为具有六方晶系的 2H-MoS<sub>2</sub>。图中除 MoS<sub>2</sub> 的几个主要特征峰外, 无其他杂峰出现, 说明水热法制备的 MoS<sub>2</sub> 纯度较高<sup>[18]</sup>。样品(002)衍射峰强度较高且比较尖锐, 说明水热法制备的 MoS<sub>2</sub> 不仅结晶质量好、且层状发育良好<sup>[18]</sup>, 而(002)衍射峰向小角度偏移, 是由于 MoS<sub>2</sub> 表面褶皱结构的应变导致的<sup>[19]</sup>。

### 2.2 MoS<sub>2</sub> 的微观形貌和能谱表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对 MoS<sub>2</sub> 的微观形貌进行了分析。图 2(a~c)为不同倍率下 MoS<sub>2</sub> 的 SEM 照片。可看出样品呈球状, 尺寸约为 3.6 μm, 其表面是由若干细小的“花瓣”组成。MoS<sub>2</sub> 样品的 EDS 能谱图(图 2(d))显示, 样品中仅含钼元素和硫元素, 其原子数比(S:Mo)为 3.41:1, 与通常的 2:1 有所不同, 这可能是由于 S 元素没有完全反应<sup>[20]</sup>。

图1 MoS<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of MoS<sub>2</sub> sample

### 2.3 比表面积及孔结构分析

为了研究 MoS<sub>2</sub> 比表面积和孔结构对其性能的影响, 本实验对 BJH 吸附孔径(图 3(a))及 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附(图 3(b))进行了分析。样品孔径分布较宽, 有介孔和大孔, 且大孔区域较为集中<sup>[21]</sup>。MoS<sub>2</sub> 的比表面积约为 9.646 m<sup>2</sup>/g, 较大的比表面积增加了其与电解液的接触面积<sup>[21]</sup>, 因而用其做电极有效提高了电子传导率。由图 3(b)可知, 在 0.45~1.0(P/P<sub>0</sub>) 之间有一个明显的 H<sub>3</sub> 型滞后环<sup>[22]</sup>, 根据 BDDT 分类法, 等温曲线属于 IV 型<sup>[22]</sup>。说明 MoS<sub>2</sub> 具有狭缝

形孔道结构, 该结构主要是由形成花状结构过程中层状 MoS<sub>2</sub> 的不定向堆叠产生的<sup>[21]</sup>。MoS<sub>2</sub> 的孔径分布及孔道结构增加了其在电化学反应中的活性位点, 从而改善了 MoS<sub>2</sub> 的电化学性能<sup>[23]</sup>。

### 2.4 循环伏安特性

利用电化学三电极体系对电极进行循环伏安特性表征, 图 4(a)为 MoS<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线(扫描速率范围 10~100 mV/s)。从图中可以看出, 每个扫描速率下都出现一对稳定的、几乎对称的氧化还原峰, 表明花状 MoS<sub>2</sub> 制备的电极发生了可逆的直接电子转移<sup>[24-25]</sup>, 这是因为花状 MoS<sub>2</sub> 的比表面积大、催化活性位点多, 提高了电极的电化学性能<sup>[23,26]</sup>, 这与前面对样品结构的分析结果吻合。图 4(b)中随着扫描速率的增大, 氧化峰电流和还原峰电流均与扫描速率平方根呈良好的线性关系(相关系数(*R*)分别为 0.9917、0.9950), 其回归方程分别为:

$$I_{pa} = 9.02E - 3 + 3.58E - 3v^{1/2} \quad (1)$$

$$I_{pc} = -5.78E - 3 - 3.99E - 3v^{1/2} \quad (2)$$

说明电极受扩散控制, 这是因为随着扫描速率增大, 即电压变化速度增加, 相同时间通过电极表面的电子数增多, 从而电流变大<sup>[27]</sup>。

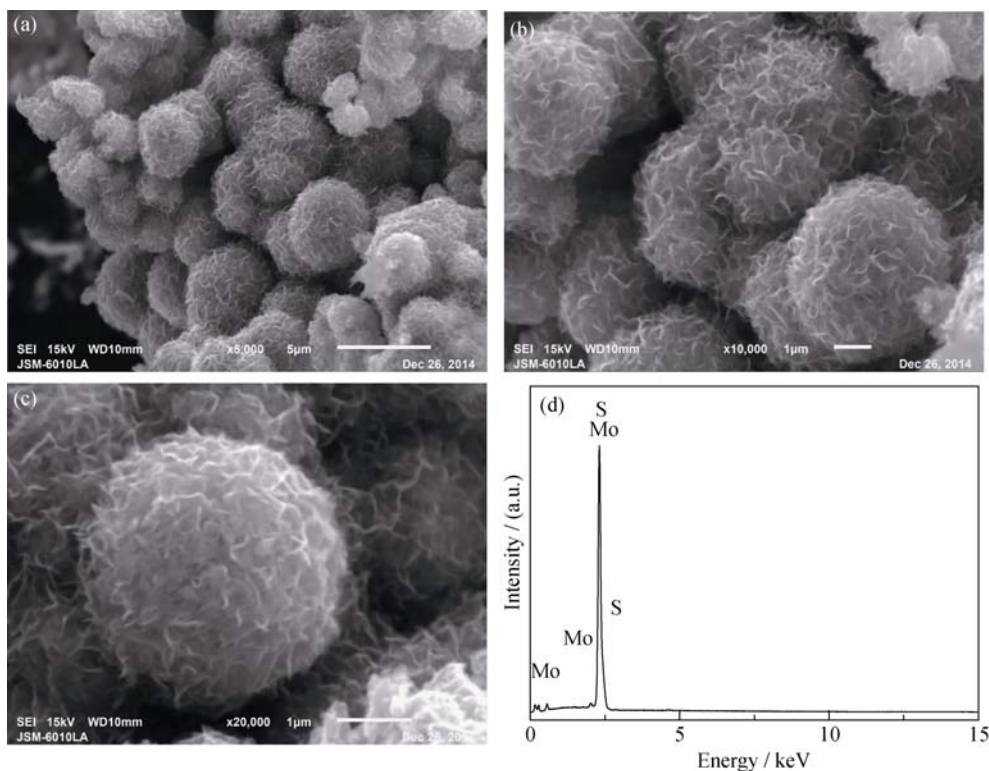
图2 不同倍率下 MoS<sub>2</sub> 的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig. 2 Different magnification SEM images of MoS<sub>2</sub> at 5000 times (a), 10000 times (b), 20000 times (c), and EDS spectrum (d) of MoS<sub>2</sub>

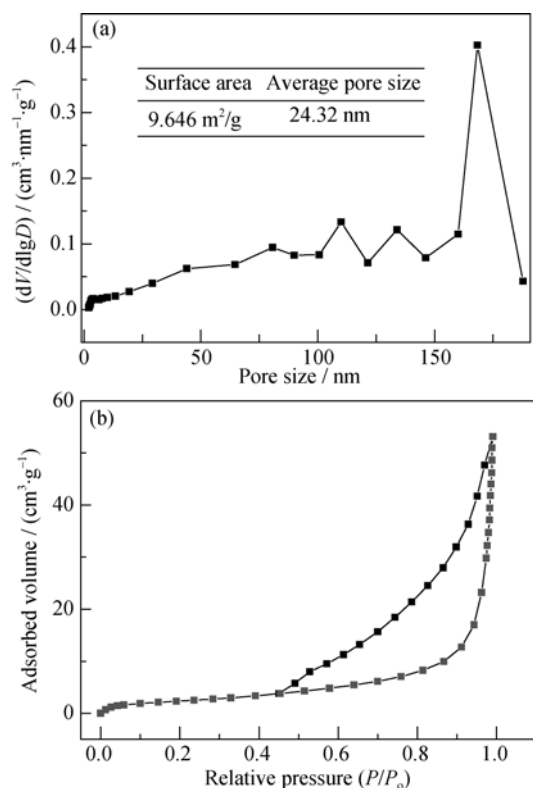


图 3 MoS<sub>2</sub> 样品的(a) BJH 孔径分布图及其(b) N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线

Fig. 3 (a) BJH pore size distribution and (b) nitrogen adsorption-desorption isotherms of MoS<sub>2</sub>

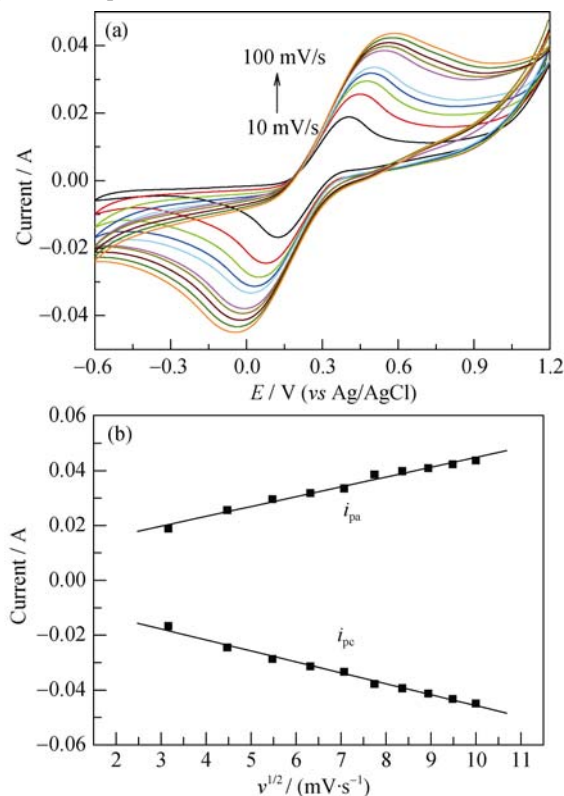


图 4 MoS<sub>2</sub> 电极的(a)循环伏安曲线(扫描速率范围 10~100 mV/s)和(b)氧化还原峰电流与扫描速率平方根的线性拟合曲线图  
Fig. 4 Cyclic voltammetry curves (scan rate range 10~100 mV/s) (a) and redox peak current and scan rate of the square root of the linear fitting curve of MoS<sub>2</sub> electrode (b)

## 2.5 电化学交流阻抗测试

为了研究加入 MoS<sub>2</sub> 对电极导电性的影响, 对 NF 和 MoS<sub>2</sub>-NF 电极进行了交流阻抗测试, 其频率范围为 100 kHz~0.01 Hz, 结果如图 5 所示。从图中可以看出两个电极的交流阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的直线组成。高频区半圆是由电极反应动力学(电子传递过程)控制的<sup>[9]</sup>, 半圆的直径与电子传递阻抗(R<sub>ct</sub>)成正比<sup>[21]</sup>, 表明 MoS<sub>2</sub>-NF 电极的电子传递阻抗(R<sub>ct</sub>)较小。低频区直线对应于扩散控制过程<sup>[9]</sup>, 直线斜率与扩散阻抗成反比<sup>[21]</sup>, 说明 MoS<sub>2</sub>-NF 电极的扩散阻抗较小。结果表明, MoS<sub>2</sub> 有效的提高了电极表面的电子传导速率<sup>[28]</sup>。对应的等效电路如图, 其中 R<sub>s</sub> 为溶液阻抗, R<sub>ct</sub> 为电子传递阻抗, Z<sub>w</sub> 为 Warburg 扩散阻抗。分析可知 NF 电极的 R<sub>ct</sub> 为 11.85 kΩ·cm<sup>2</sup>, MoS<sub>2</sub>-NF 电极的 R<sub>ct</sub> 为 1.06 Ω·cm<sup>2</sup>, MoS<sub>2</sub>-NF 电极的表面电子传递阻抗远小于 NF 电极, 进一步说明了花状 MoS<sub>2</sub> 有利于电极表面的电子传递<sup>[28]</sup>。

## 2.6 葡萄糖检测

采用微米级花状 MoS<sub>2</sub> 制备的电极对葡萄糖进行检测。图 6 为电解液中加入葡萄糖前后 MoS<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线。葡萄糖加入之前, 电极显示出一对可逆的氧化还原峰(曲线 a), 其峰电位分别为 0.505 V 和 0.017 V。加葡萄糖后(曲线 b), 氧化还原峰电流变大, 峰电位分别为 0.539 V 和 0.013 V。这说明花状 MoS<sub>2</sub> 的电极具有良好的电催化活性, 能够有效、快速的检测葡萄糖<sup>[29-30]</sup>。

图 7(a)为 MoS<sub>2</sub> 电极检测不同浓度葡萄糖溶液的循环伏安曲线, 其扫描速率均为 50 mV/s。由图可见, 所有曲线均出现了一对稳定、几乎对称的氧化还原峰, 且随着葡萄糖浓度的增大, 氧化还原峰电流增大, 这说明葡萄糖和电极之间发生了直接的电子转移<sup>[27]</sup>。图 7(b)为葡萄糖浓度与氧化峰电流的线性

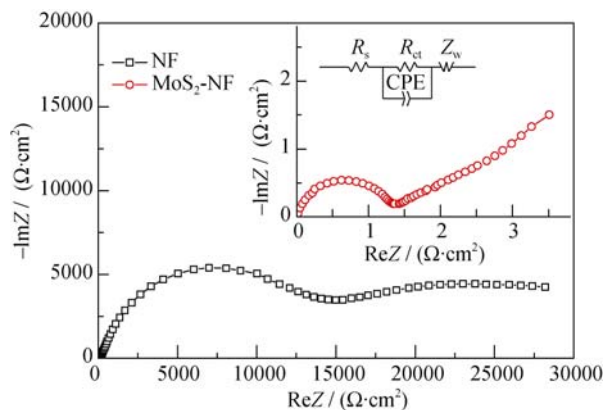


图 5 电极 NF 和 MoS<sub>2</sub>-NF 的交流阻抗谱(插图为等效电路)  
Fig. 5 AC impedance spectrum of NF electrodes and MoS<sub>2</sub>-NF electrodes (Inset with its equivalent circuit)



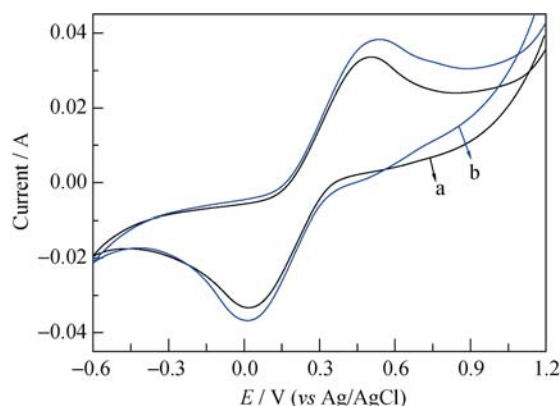


图6 电解液中加入葡萄糖前后 MoS<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线  
Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of MoS<sub>2</sub> electrodes in the electrolyte before (a) and after (b) the addition of glucose

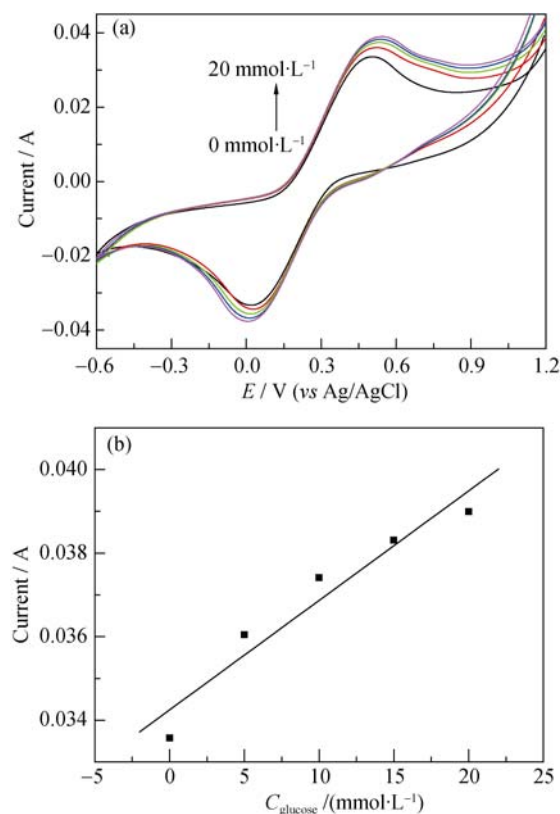


图7 MoS<sub>2</sub> 电极检测葡萄糖

Fig. 7 MoS<sub>2</sub> electrode for glucose detection

(a) MoS<sub>2</sub> electrode detecting cyclic voltammetry curves of different concentrations of glucose solution; (b) Linear relationship diagram of glucose concentration and oxidation peak current

关系图, 其回归方程为:

$$I_{pa} = 3.43E - 2 + 2.62E - 4C_{mM} \quad (3)$$

相关系数  $R$  为 0.9653, 检测葡萄糖的线性响应范围为 0 mmol/L~20 mmol/L, 灵敏度约为 262  $\mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mmol}$ 。

### 3 结论

本研究采用水热法成功制备了微米级花状 MoS<sub>2</sub>, 并利用其作为电极制备了葡萄糖生物传感器。结果表

明, MoS<sub>2</sub> 具有较好的结晶质量, 尺寸约为 3.6  $\mu\text{m}$ , 表面有明显花瓣状结构, 比表面积约为 9.646  $\text{m}^2/\text{g}$ 。该葡萄糖生物传感器的线性响应范围为 0~20 mmol/L, 相关系数( $R$ )为 0.9653, 灵敏度为 262  $\mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mmol}$ 。MoS<sub>2</sub> 电极电催化活性高, 阻抗小, 在高效、快速、灵敏的葡萄糖检测技术方面将有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] JOSEPH WANG. Glucose biosensors: 40 years of advances and challenges. *Electroanalysis*, 2001, **13**(12): 983-988.
- [2] WANG YIN ZHU, GU BIN, LI XIAO MO, *et al.* Research progress on composite materials used in nonenzymatic electrochemical biosensors. *Materials Review*, 2013, **27**(6): 44-49.
- [3] CLARK L C, JR LYONS C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals New York Academy of Sciences*, 1962, **102**: 29-45.
- [4] LIU QING, LU XIAN BO, LI JUN, *et al.* Direct electrochemistry of glucose oxidase and electrochemical biosensing of glucose on quantum dots/carbon nanotubes electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **22**(12): 3203-3209.
- [5] ZHANG YI HONG, XU WEN JING, YANG KUN. Progress in electrochemical biosensors. *Journal of Integration Technology*, 2014, **3**(5): 19-27.
- [6] YANG JIANG WEI, LIANG XIN YI, ZHANG BO. Application of nanomaterials in non-enzyme glucose sensor. *Materials Reviews*, 2014, **28**(24): 93-97.
- [7] ZHONG GUANG XIAN, ZHANG WEN XIN, SUN YI MING, *et al.* A nonenzymatic amperometric glucose sensor based on three dimensional nanostructure gold electrode. *Sensors and Actuators*, 2015, **212**: 72-77.
- [8] LI HUA, GUO CHUN YAN, XU CAI LING. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic Cu-Ag superstructures. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **63**: 339-346.
- [9] GUO M Q, HONG H S, TANG X N, *et al.* Ultrasonic electrodeposition of platinum nanoflowers and their application in nonenzymatic glucose sensors. *Electrochimica Acta*, 2012, **63**(29): 1-8.
- [10] LUO JING, JIANG SI SI, ZHANG HONG YAN, *et al.* A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **709**: 47-53.
- [11] YOU CHUN PING, WU ZHENG JUN, WANG YIN YU, *et al.* Proceedings of nanomaterials applied in electrochemical biosensors. *Chemical Sensors*, 2009, **29**(3): 1-7.
- [12] HE JIE, CHEN KANG YE, LIN LA, *et al.* Electrical properties of nano MoS<sub>2</sub> thin film prepared by thermal evaporation deposition. *Physics experimentation*, 2013, **33**(9): 1-5.
- [13] WU SHI XIN, ZENG ZHI YUAN, HE QI YUAN, *et al.* Electro-

- chemically reduced single-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets: characterization, properties, and sensing applications. *Small*, 2012, **8(14)**: 2264–2270.
- [14] HUANG JING WEI, DONG ZHENG PING, LI YAN RONG, *et al.* MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Cu nanoparticles and its application for glucose detection. *Materials Research Bulletin*, 2013, **48(11)**: 4544–4547.
- [15] HUANG KE JING, ZHANG JI ZONG, SHI GANG WEI, *et al.* Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide nanosheets as supercapacitors electrode material. *Electrochimica Acta*, 2014, **132(20)**: 397–403.
- [16] ZHOU XIAO PING, XU BIN, LIN ZHENG FENG, *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like MoS<sub>2</sub> nanospheres for electrochemical supercapacitors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14(9)**: 7250–7254.
- [17] WANG TAN YUAN, ZHU HAI CHUAN, ZHUO JUN QIAO, *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. *Anal. Chem.*, 2013, **85(21)**: 10289–10295.
- [18] CUI YA RU, HE JIANG SHAN, LI KAI MAO. Influence of acidity on hydrothermal synthesis of nano-MoS<sub>2</sub>. *Hot Working Technology*, 2013, **42(6)**: 64–66.
- [19] LI XIAO LIN, LI YA DONG. Formation of MoS<sub>2</sub> inorganic fullerenes (IFs) by the reaction of MoO<sub>3</sub> nanobelts and S. *Chem. Eur. J.*, 2003, **9(12)**: 2726–2731.
- [20] JYOTI R OTA, SUNEEL K SRIVASTAVA. A new hydrothermal route for synthesis of molybdenum disulphide nanorods and related nanostructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6(1)**: 168–174.
- [21] WANG CONG. Synthesis and Lithium Storage Behavior of MoS<sub>2</sub>/Graphene as Anode Material for Lithium ion Batteries. Shanghai: East China University of Science And Technology, Master Thesis, 2014.
- [22] ZHANG ZHONG, ZHOU JIA BIN, WANG WEN WEN, *et al.* Hydrothermal synthesis of cross-linking porous and netlike  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials and its adsorption of p-nitrophenol. *Industrial Water Treatment*, 2012, **32(12)**: 38–41.
- [23] LI QI, HU XIAO NA, YANG QIAN, *et al.* Electrocapacitive performance of graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid material prepared by a nanosheet assembly route. *Electrochimica Acta*, 2014, **119**: 184–191.
- [24] ZHANG LING, ZHANG QIAN, LU XIAN BO, *et al.* Direct electrochemistry and electrocatalysis based on film of horseradish peroxidase intercalated into layered titanate nano-sheets. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **23(1)**: 102–106.
- [25] ZHANG LING, ZHANG QIAN, LI JING HONG. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in bimodal mesoporous silica and chitosan inorganic–organic hybrid film. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9(7)**: 1530–1535.
- [26] DONG BIN, CHAI YONG MING, LIU YUN QI, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of novel MoS<sub>2</sub> nanoflowers directed by ionic liquid. *Advanced Materials Research*, 2011, **194(196)**: 785–789.
- [27] LI JING. Glucose Biosensor Based on ZnO Self-assembled Enzyme Electrode. Changchun: Changchun University of Science and Technology, Master Thesis, 2010.
- [28] WANG RUI. Study on Non-enzyme Glucose Sensor Modified by Pt-Pb Nanoflowers. Tianjin: Tianjin University, Master Thesis, 2010.
- [29] LU XIAN BO, WEN ZHEN HAI, LI JING HONG. Hydroxyl-containing antimony oxide bromide nanorods combined with chitosan for biosensors. *Biomaterials*, 2006, **27(33)**: 5740–5747.
- [30] GUO MEI QING. Fabrication and Study of Performance of Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Pt-based Micro-nano Structure. Tianjin: Tianjin University, Doctoral Dissertation. 2012.