

NiCoP/NSRGO 复合材料的制备及其电催化性能研究

赵国庆,袁 钊,王 连,郭 卓*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用简单的水热法制备了大比表面积的层状磷化钴镍/氮、硫双掺杂还原氧化石墨烯(NiCoP/NSRGO)复合催化剂。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和X射线衍射仪对所制备的催化剂微观形貌和结构进行表征;利用线性扫描伏安法、循环伏安法和电化学阻抗谱对催化剂进行电化学测试。结果表明,NiCoP/NSRGO复合催化剂具有良好的催化性能,在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,Tafel斜率仅为32 mV/dec;当电流密度为10 mA/cm²时,仅需要110 mV的过电位。

关键词:掺杂石墨烯;磷化钴镍;水热法;析氢反应

中图分类号:TB33;TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0155-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.030

Preparation of NiCoP/NSRGO composite and study on its electrocatalytic properties

ZHAO Guo-qing, YUAN Zhao, WANG Lian, GUO Zhuo*

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: A layered cobalt nickel phosphide/nitrogen and sulfur double-doped reduced graphene oxide (NiCoP/NSRGO) composite catalyst with large specific surface area is prepared by a simple hydrothermal method. Scanning electron microscope, transmission electron microscope and X-ray diffractometer are used to characterize the microstructure and structure of the prepared catalyst. Electrochemical testing mainly includes linear scanning voltammetry, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Electrochemical test results show that NiCoP/NSRGO composite catalyst has good catalytic performance. In a 0.5 M H_2SO_4 solution, its Tafel slope is 32 mV·dec⁻¹ only. It needs only 110 mV of overpotential when the current density is 10 mA·cm⁻².

Key words: doped graphene; cobalt nickel phosphide; hydrothermal method; hydrogen evolution reaction

目前,世界能源主要是化石燃料,由于化石能源的不可再生性及其对环境的不利影响,发展可持续的清洁能源至关重要^[1]。氢具有高能量密度和清洁燃烧的特点,是一种很有吸引力的能量载体^[2]。水的电解是提供清洁且可再生氢燃料的有效途径^[3]。传统的贵金属如钌、铂和铱基电催化剂是最有效的析氢催化剂,然而,由于其成本高、储量低,很难推广应用。因此,开发用于取代取代贵金属的低成本、高稳定性、高活性、高储量的析氢催化剂具有重要意义^[4]。

近年来,许多过渡金属化合物如硫化物^[5-7]、氮化物^[8]、碳化物^[9-10]、硼化物^[11]、磷化物^[12-15]等被用作电化学析氢的催化剂。其中,过渡金属磷化物(TMP)以其优异的导电活性和耐久性引起了研究者的广泛关注^[16]。与单金属的过渡金属磷化物如CoP^[17]、Ni₂P^[18]、MoP^[19]、Fe₂P^[20]等相比,双金属过

渡金属磷化物如CoMoP^[21]、FeMoP^[22]、NiCoP^[16]等的研究更少一些。双金属过渡金属磷化物为具有更高选择性的催化剂,除了保持表面酸性和表面金属中心外,第2过渡金属的掺入还提供了另一种方法来提高化学、电子和表面性能^[21]。磷化钴镍(NiCoP)优异的电化学性能在未来有着广阔的前景。

石墨烯具有非常独特的性能,特别是其电导性、热稳定性和大比表面积。这些优异的性能使其成为一种很有前途的催化剂载体材料^[23]。近年来,石墨烯在纳米材料的制备中也得到广泛地应用。为了获得更多的活性中心,利用杂原子化学取代某些碳原子是调节碳的物理和化学性质的一种非常有效的方法^[24-25]。如当一些碳原子被氮原子取代时,碳的催化活性、导电性和氧化稳定性就会发生变化。

笔者首先采用一步水热法制备磷化钴镍

收稿日期:2020-04-08;修回日期:2020-12-14

基金项目:辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0084)

作者简介:赵国庆(1995-),男,硕士研究生,研究方向为电化学析氢,syuct-zhao@sina.com;郭卓(1975-),女,博士,教授,研究方向为电化学,通讯联系人,guozhuochina@syuct.edu.cn。

(NiCoP), 然后简单的水热法制备磷化钴镍和石墨烯的复合材料。电化学测试结果表明, 双金属的 NiCoP 具有十分优异的电催化性能。与石墨烯复合后, NiCoP/RGO 相对于 NiCoP 电催化剂在催化性能上有明显的提高, 并且与掺氮、硫石墨烯复合的样品 (NiCoP/NSRGO) 具有更加优秀的催化性能。这种层状的结构可以增大电催化剂的比表面积, 从而提高电催化剂的催化性能。掺加 N、S 元素可以形成吡咯-N、吡啶-N、石墨-N 和噻吩-S 等活性物种, 为电催化剂提供更多的活性中心。所以, NiCoP/NSRGO 复合电催化剂有着十分优异的电化学性能。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、石墨、 H_2SO_4 、 NaH_2PO_2 、红磷、硫脲和 KMnO_4 , 中国上海阿拉丁有限公司生产; 十二烷基硫酸钠 (SDS)、 NaNO_3 、 H_2O_2 和无水乙醇, 天津大茂化学试剂厂生产; 所有化学品均无需进一步净化; 实验中使用的水都是通过微孔系统净化后的去离子水。

1.2 仪器

通过丹东通达科技有限公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构和晶粒尺寸进行表征和分析, 以铜靶 (Cu , $\lambda = 0.15418 \text{ \AA}$) 为光源, 衍射角以 $9.6^\circ/\text{min}$ 的速度从 5° 升至 80° , 管电压为 35 kV, 管电流为 25 mA。利用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜对所制备样品的微观形貌进行表征。用美国 FEI 公司生产的 G2 F20 S-Twin 型 TEM 对所制备样品的微观形貌与晶粒尺寸进行表征。

所有电化学测试均由瑞士万通生产的 PGSTAT 302N Autolab 电化学工作站完成。采用三电极体系, 其中参比电极是饱和甘汞电极 (SCE), 对电极是铂电极, 工作电极是负载所制备电催化剂的玻碳电极, 电解液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 。

2 实验方法

2.1 氧化石墨烯 (GO) 及掺杂石墨烯 (NRGO、NSRGO) 的制备

所用的 GO 均通过改良的 Hummer 法制备。具体步骤为: 在冰浴锅中放置三颈烧瓶, 然后向烧瓶中加入 35 mL 浓 H_2SO_4 , 之后缓慢加入 0.6 g 石墨和 1 g NaNO_3 , 搅拌 0.5 h。随后, 以非常缓慢的速率向混合物中添加 3 g KMnO_4 , 内部温度保持在 5°C 以

下。在水浴温度升高到 35°C 后继续搅拌混合物 0.5 h。接着, 缓慢向混合物中添加 100 mL 去离子水。然后将水浴温度提高到 98°C , 并继续搅拌 20 min。最后, 将混合物倒入 150 mL 温水 (约 70°C) 中, 缓慢滴加 10 mL 过氧化氢 (30%)。静置 12 h 后, 用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次, 并放入 60°C 的恒温烘箱中干燥 24 h, 之后研磨成粉待用。

为了制备 NRGO, 首先用超声波将 0.080 g GO 均匀地分散在 50 mL 去离子水中。然后用离心机离心, 转速为 1 000 r/min, 除掉未分散在水中的氧化石墨烯。然后往石墨烯悬浮液中加入氨水使悬浮液的 pH 达到 10 后, 加入 1 mL 一水合肼。然后将悬浮液倒入高压反应釜中, 并在 120°C 下进行 4 h 的水热处理。之后用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次, 并放入 60°C 的恒温烘箱中干燥 24 h, 之后研磨成粉待用。

为了制备 NSRGO, 首先用超声波将 0.08 g GO 和 0.18 g 硫脲均匀分散在 50 mL 去离子水中。然后用离心机离心, 转速为 1 000 r/min, 除掉未分散在水中的氧化石墨烯。之后将悬浮液倒入高压反应釜中, 并在 160°C 下水热处理 12 h。处理完之后, 待冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次, 并放入 60°C 的恒温烘箱中干燥 24 h, 研磨成粉待用。

2.2 NiCoP 的制备

磷化钴镍 (NiCoP) 的制备就是在磷化镍的合成过程中引入钴元素。具体的实验方法为: 首先称取一定量的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体 (二者物质的量相同), 溶解在 35 mL 的去离子水中。之后向该溶液中加入一定量的赤磷 (P 与 NiCo 的摩尔比为 5:1), 搅拌 30 min 后, 倒入高压反应釜中。将高压反应釜置于真空干燥箱中, 反应温度为 140°C , 反应时间为 12 h。反应结束后, 用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次, 放入 60°C 的恒温烘箱中干燥 24 h, 之后研磨成粉待用。

2.3 NiCoP/RGO、NiCoP/NRGO 和 NiCoP/NSRGO 的制备

用超声波将 0.060 g GO 均匀地分散在 35 mL 去离子水中。然后, 在 GO 溶液中加入适量的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (二者物质的量相同), 搅拌 10 h, 然后在上述悬浮液中加入适量的红磷 (P 与 Ni 加 Co 的摩尔比为 5:1) 和水合肼 ($1 \mu\text{L}:3 \text{ mg GO}$), 搅拌 30 min。将悬浮液倒入高压反应釜中, 并

在 140℃ 下进行 12 h 的水热处理。处理完之后,冷却至室温,用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次,并放入 60℃ 的恒温烘箱中干燥 24 h,之后研磨成粉待用。NiCoP/NSRGO 和 NiCoP/NRGO 的制备条件与 NiCoP/RGO 相同,只是原料中用 NSRGO 和 NRGO 替代了 GO。

2.4 工作电极的制备

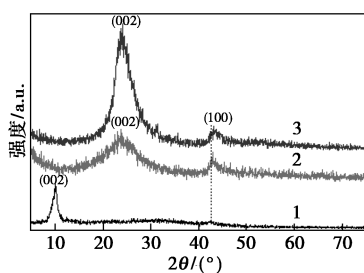
制备去离子水和无水乙醇体积比为 1:1 的乙醇溶液 1 mL,置于 5 mL 的小玻璃瓶中。用电子天平称取待测样品 5 mg,然后倒入装有乙醇溶液的玻璃瓶中,超声分散 30 min。待玻碳电极自然晾干后,用移液枪量取 5 μ L 待测样品,滴涂在玻碳电极表面。将涂有样品的玻碳电极自然风干后,准备测试。

3 结果与分析

3.1 样品的结构表征与分析

3.1.1 样品的 XRD 分析

所制备的 GO、NSRGO 和 NRGO 的 XRD 衍射图如图 1 所示。

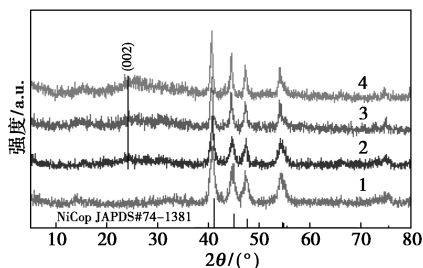


1—GO; 2—NSRGO; 3—NRGO

图 1 GO、NSRGO 和 NRGO 的 XRD 衍射图

由图 1 中谱线 1 可以看出,在 9.7° 和 42.7° 处出现的衍射峰分别对应于 GO 的 (002) 和 (100) 晶面,没有出现其他的衍射峰,可以确定石墨被完全氧化。然而, NRGO 和 NSRGO 的主衍射峰出现在 24.8° 而不是 9.7°, 24.8° 的峰属于石墨烯的 (002) 晶面,由此可以证明 GO 在掺杂过程中被还原为 RGO。

NiCoP 系列催化剂的 XRD 衍射图如图 2 所示。



1—NiCoP; 2—NiCoP/RGO; 3—NiCoP/NRGO; 4—NiCoP/NSRGO

图 2 NiCoP 系列催化剂的 XRD 衍射图

从图 2 中可以看出,所制备的 NiCoP 的衍射峰位置与 NiCoP 的标准卡片 (JAPDS#74-1381) 完全对应,说明成功地制备出 NiCoP 以及复合催化剂。在 25° 左右, NiCoP/RGO、NiCoP/NRGO 和 NiCoP/NSRGO 均出现了 1 个小峰,对应的是还原氧化石墨烯的 (002) 晶面。由此证明,磷化钴镍与还原氧化石墨烯的成功复合。

3.1.2 样品的 SEM 分析

合成样品的 SEM 图如图 3 所示。

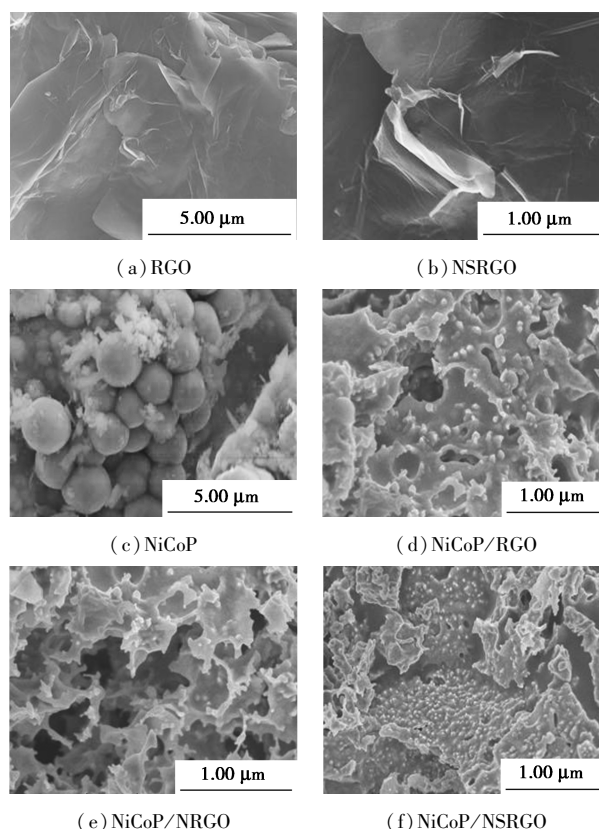


图 3 合成样品的 SEM 图

从图 3(a) 中可以看出, RGO 表面有许多折叠的二维纳米片结构。石墨烯结构非常稳定的原因在于平面上有 π 轨道,电子可以自由运动,内部碳原子连接特别灵活。当受到外力时,虽然在其中的平面上碳原子的位置是弯曲和变形的,但是碳原子没有被重新排列。这种非常稳定的晶格结构保证其良好的导电性。从图 3(b) 中可以看出, NSRGO 和 RGO 的结构基本相同。NiCoP 的 SEM 图像显示为堆叠在一起的小球。由图 3(d) ~ 图 3(f) 中可以看出, NiCoP 在相应的石墨烯表面以高密度生长,仍然呈现出石墨烯的层状结构,这种结构有利于提高催化剂的比表面积,进而提高催化剂的催化活性。

3.1.3 样品的 TEM 分析

NiCoP/RGO、NiCoP/NRGO、NiCoP/NSRGO 的

TEM 图和 NiCoP/NSRGO 的 HRTEM 图如图 4 所示。由图 4(a)~图 4(c)中可以看出,NiCoP 分布在二维掺杂(未掺杂)的还原氧化石墨烯平面上。从图 4(d)中可以清楚地看到晶格条纹,条纹间距约为 0.2 nm,该条纹间距长度对应于 NiCoP 的(210)晶面,因此从 TEM 图中也能证明 NiCoP/NSRGO 的成功合成。

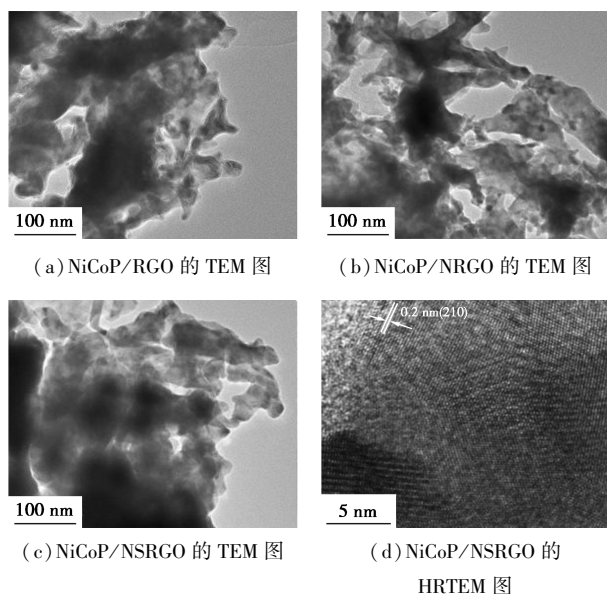


图 4 NiCoP/RGO、NiCoP/NRGO、NiCoP/NSRGO 的 TEM 图和 NiCoP/NSRGO 的 HRTEM 图

3.1.4 样品的 XPS 分析

通过 XPS 测试进一步研究 NiCoP/NRGO 和 NiCoP/NSRGO 复合催化剂中掺入的 N 元素和 S 元素的具体类型,结果如图 5 所示。

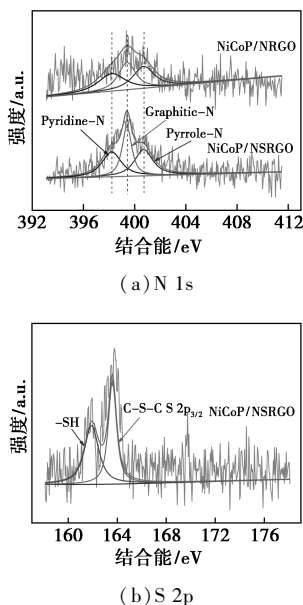
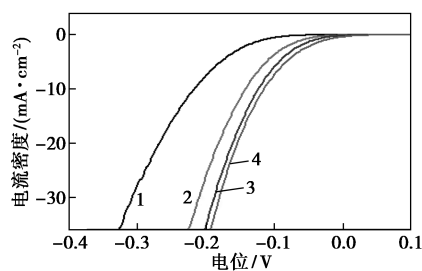


图 5 NiCoP/NRGO 和 NiCoP/NSRGO 的 XPS 图谱

从图 5(a)中可以看出,N 1s 谱可分为吡啶-N (398.2 eV)、吡咯-N (399.4 eV) 和石墨化-N (400.7 eV)。从图 5(b)中可以看出,在 163.4 eV 和 161.9 eV 处出现的峰分别为 C—S—C 共价和还原硫基团(—SH)的 S 2p_{3/2}峰。XPS 测试结果表明,氮原子和硫原子被成功地掺杂到石墨烯中。石墨-N、吡咯-N 和吡啶-N 被认为是掺杂碳催化剂的活性 N 物种。而且噻吩-S 的存在可以大大提高催化剂的催化性能。因此,拥有石墨-N、吡咯-N、吡啶-N 和噻吩-S 的 NiCoP/NSRGO 催化剂有望获得更好的催化性能。

3.2 样品的电化学性能分析

NiCoP 系列样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 LSV 曲线如图 6 所示。



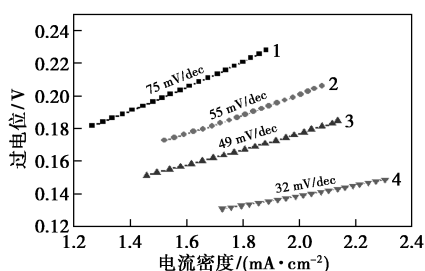
1—NiCoP;2—NiCoP/RGO;3—NiCoP/NRGO;4—NiCoP/NSRGO

图 6 NiCoP 系列样品的 LSV 曲线

从图 6 中可以看出, NiCoP、NiCoP/RGO、NiCoP/NRGO 和 NiCoP/NSRGO 样品的起始电位分别为 100、50、25 mV 和 20 mV,电流密度为 10 mA/cm² 时所需过电位分别为 220、150、120 mV 和 110 mV。复合还原氧化石墨烯后,NiCoP 的电化学性能得到了明显的提高。并且随着活性元素 N 和 S 的加入, NiCoP/NSRGO 复合电催化剂显现出极其优异的电催化性能。

在酸性溶液中,当氢在金属催化剂上形成时, Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 3 种反应占主导地位。如果析氢反应的速率主要受放电过程(Volmer 步骤)或解吸过程(Heyrovsky 反应)或重组反应(Tafel 反应)控制,Tafel 斜率分别为 120 mV/dec、40 mV/dec 和 30 mV/dec。NiCoP 系列样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的极化曲线如图 7 所示。

从图 7 中可以看出, NiCoP、NiCoP/RGO、NiCoP/NSGO 和 NiCoP/NSRGO 的 Tafel 斜率分别为 75、55、49 mV/dec 和 32 mV/dec。表明 Tafel—Heyrovsky HER 机制在 HER 中生效。氮硫双掺杂

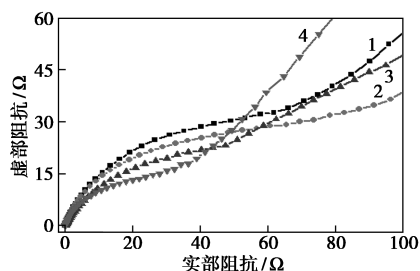


1—NiCoP; 2—NiCoP/RGO; 3—NiCoP/NRGO; 4—NiCoP/NSRGO

图7 NiCoP系列样品在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的极化曲线

的还原石墨烯对催化剂性能提高起着至关重要的作用。Tafel斜率的大小可以有效地判断催化剂的催化性能,往往越小的Tafel斜率具有更好的催化性能。因此,NiCoP/NSRGO催化剂在合成的复合催化剂中具有更好的催化活性。

电化学阻抗也是评价催化剂材料的一个重要的指标,NiCoP系列样品在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的EIS曲线如图8所示。



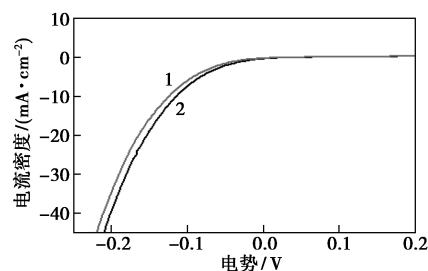
1—NiCoP; 2—NiCoP/RGO; 3—NiCoP/NRGO; 4—NiCoP/NSRGO

图8 NiCoP系列样品在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的EIS曲线

由图8可知,加入复合石墨烯材料后,NiCoP的阻抗降低,这是因为石墨烯材料具有十分优异的导电性能。NiCoP/NSRGO催化剂具有更小的半圈半径,因此具有更小的阻抗。

对于先进的电催化剂除了高活性外,良好的耐久性对HER来说也是非常重要的。因此,用CVs测量仪检测NiCoP/NSRGO催化剂的耐久性。在0.5 mol/L H₂SO₄中以100 mV/s的扫描速度对样品进行1000次-0.3~0.3 V的循环扫描。试验结果如图9所示。

由图9中可以看出,NiCoP/NSRGO催化剂在酸性电解液具有良好的稳定性,1000次循环后的LSV图像与第1次循环的图像相差不大,证实NiCoP/NSRGO催化剂的耐久性。



1—原始LSV曲线; 2—循环1000圈后的LSV曲线

图9 NiCoP/NSRGO CV循环1000圈后的LSV曲线与原始LSV曲线对比

4 结论

采用简单的水热法制备了双金属过渡金属磷化物NiCoP及其与石墨烯的复合材料。表征与测试结果表明,与石墨烯复合可以提高催化剂的催化性能。对比NiCoP/RGO和NiCoP/NRGO复合催化剂,NiCoP/NSRGO复合催化剂具有更好的电催化性能。NiCoP/NSRGO复合催化剂的起始过电位仅为20 mV,电流密度为10 mA/cm²时所需要的过电位仅为110 mV,Tafel斜率值仅为32 mV/dec,并且该催化剂还有良好的耐久性与稳定性。其中吡啶-N、吡咯-N、石墨-N和噻吩-S活性物种对NiCoP/NSRGO复合催化剂催化性能的提升有着不可替代的作用。

参考文献

- [1] Armaroli N, Balzani V. The future of energy supply: Challenges and opportunities [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46: 52-66.
- [2] Sun J, Zhong D K, Gamelin D R. Composite photoanodes for photoelectrochemical solar water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3: 1252.
- [3] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5148-5180.
- [4] Ren B, Li D, Jin Q, et al. A self-supported porous WN nanowire array: An efficient 3D electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 19072-19078.
- [5] Guo Z, Sun T, Li Y, et al. Large surface and pore structure of mesoporous WS₂ and RGO nanosheets with small amount of Pt as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 22905-22916.
- [6] Chua X J, Pumera M. The effect of varying solvents for MoS₂ treatment on its catalytic efficiencies for HER and ORR [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 6610-6619.
- [7] Feng LL, Yu G, Wu Y, et al. High-index faceted Ni₃S₂ nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14023-14026.
- [8] Chen WF, Sasaki K, Ma C, et al. Hydrogen-evolution catalysts based

- on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51: 6131–6135.
- [9] Jin Jia, Tanli Xiong, *et al.* Ultrathin N-doped Mo₂C nanosheets with exposed active sites as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions [J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 12509–12518.
- [10] Xiong K, Li L, Zhang L, *et al.* Ni-doped Mo₂C nanowires supported on Ni foam as a binder-free electrode for enhancing the hydrogen evolution performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 1863–1867.
- [11] Gupta S, Patel N, Miotello A, *et al.* Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 620–625.
- [12] Mishra IK, Zhou H, Sun J, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution by self-standing nickel phosphide-based hybrid nanosheet arrays electrocatalyst [J]. *Materials Today Physics*, 2018, 4: 1–6.
- [13] Wang X, Ma W, Xu Z, *et al.* Metal phosphide catalysts anchored on metal-caged graphitic carbon towards efficient and durable hydrogen evolution electrocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 500–509.
- [14] Tian J, Chen J, Liu J, *et al.* Graphene quantum dot engineered nickel-cobalt phosphide as highly efficient bifunctional catalyst for overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 284–291.
- [15] Huang Z, Chen Z, Chen Z, *et al.* Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 373–382.
- [16] Li Y, Jiang Z, Huang J, *et al.* Template-synthesis and electrochemical properties of urchin-like NiCoP electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 301–307.
- [17] Lin Y, Pan Y, Zhang J, *et al.* Graphene oxide co-doped with nitrogen and sulfur and decorated with cobalt phosphide nanorods: An efficient hybrid catalyst for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 246–256.
- [18] Li H, Wang W, Gong Z, *et al.* Shape-controlled synthesis of nickel phosphide nanocrystals and their application as hydrogen evolution reaction catalyst [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 80: 22–25.
- [19] Wu Z, Wang J, Zhu J, *et al.* Highly efficient and stable MoP-RGO nanoparticles as electrocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 254–261.
- [20] Zhang Y, Zhang H, Feng Y, *et al.* Unique Fe₂P nanoparticles enveloped in sandwichlike graphited carbon sheets as excellent hydrogen evolution reaction catalyst and lithium-ion battery anode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 26684–26690.
- [21] Wang D, Zhang X, Zhang D, *et al.* Influence of Mo/P Ratio on Co-MoP nanoparticles as highly efficient HER catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 511: 11–15.
- [22] Rensel D J, Kim J, Bonita Y, *et al.* Investigating the multifunctional nature of bimetallic FeMoP catalysts using dehydration and hydrolysis reactions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 524: 85–93.
- [23] Okamoto Y, Hioka K, Arakawa K, *et al.* Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268: 49–59.
- [24] Lin Y, Zhang J, Pan Y, *et al.* Nickel phosphide nanoparticles decorated nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon as efficient hybrid catalyst for hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 828–837.
- [25] Ma X, Ning G, Qi C, *et al.* Phosphorus and nitrogen dual-doped few-layered porous graphene: A high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 14415–14422. ■
- (上接第 154 页)
- [13] Christoffers J, Baro A. Construction of quaternary stereocenters: New perspectives through enantioselective Michael reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(15): 1688–1690.
- [14] Fuwa H, Noto K, Sasaki M. Stereoselective synthesis of substituted tetrahydropyrans via domino olefin cross-metathesis/intramolecular oxa-conjugate cyclization [J]. *Organic Letters*, 2010, 12(7): 1636–1639.
- [15] Xie J H, Guo L C, Yang X H, *et al.* Enantioselective synthesis of 2, 6-cis-disubstituted tetrahydropyrans via a tandem catalytic asymmetric hydrogenation/oxa-Michael cyclization: An efficient approach to (–)-centrolobine [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(18): 4758–4761.
- [16] Wang F, Yang H, Fu H, *et al.* Efficient copper-catalyzed Michael addition of acrylic derivatives with primary alcohols in the presence of base [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(5): 517–519.
- [17] 王春蓉. 沸石分子筛的性能与应用研究 [J]. *化学与粘合*, 2010, 32(4): 76–78.
- [18] 李昆, 程宏飞. 沸石分子筛的合成及应用研究进展 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2019, 136(3): 1–6.
- [19] 邢攸燕. 新型固体酸催化剂的制备研究及其应用 [D]. 济南: 山东科技大学, 2013.
- [20] Stijn V, Jan G, Jacobs P A, *et al.* Recent advances in the catalytic conversion of cellulose [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 82–94.
- [21] Zhou C H, Xia X, Lin C X, *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 43(6): 5588–5617.
- [22] Huang Y B, Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095–1111.
- [23] Fu W Q, Zhang L, Tang T D, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethylidibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15346–15349.
- [24] Fu W Q, Zhang L, Tang T D, *et al.* Mesoporous zeolite-supported metal sulfide catalysts with high activities in the deep hydrogenation of phenanthrene [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 423–433.
- [25] Zhang L, Fu W Q, Tang T D, *et al.* Ni₂P clusters on zeolite nanosheet assemblies with high activity and good stability in the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethylidibenzothiophene [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338: 210–221. ■