

# 熔盐电解法制备纳米花状 2H Co/MoS<sub>2</sub> 及其析氢性能研究

谢子杰, 林育玲, 唐 梦, 张 爽, 王英财, 王有群, 柳玉辉\*, 刘云海  
(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:**通过恒电流电解 LiCl-KCl-KSCN-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 熔盐体系, 制备出不同掺杂量花瓣状的 Co/MoS<sub>2</sub>。利用 XRD、SEM、HRTEM 和 XPS 等手段对 Co/MoS<sub>2</sub> 进行表征, 结果表明 Co 成功并均匀地掺杂入 MoS<sub>2</sub> 晶体结构中。析氢性能测试结果表明, Co 的掺杂量为 14% 时催化性能最好, 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, Co/MoS<sub>2</sub>-2 的过电位为 229.2 mV, 塔菲尔斜率为 0.195, 双层电容大小为 19.6 mF/cm<sup>2</sup>, 同时拥有最小的电荷传输等效电阻( $R_{CT}$ ) 3.6 Ω。熔盐电解法制备的 Co/MoS<sub>2</sub> 催化剂实现了碱性环境中析氢(HER)催化活性及稳定性的同步提升, 为催化剂的制备提供了新方法和新思路。

**关键词:**熔盐电解; 二硫化钼; 析氢; 电催化

**中图分类号:** O645.4; TQ116.2; O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)03-0140-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.028

## Preparation of nano flowerlike 2H Co/MoS<sub>2</sub> by molten salt electrolysis and its hydrogen evolution performance

XIE Zi-jie, LIN Yu-ling, TANG Meng, ZHANG Shuang, WANG Ying-cai, WANG You-qun, LIU Yu-hui\*, LIU Yun-hai

(College of Chemistry, Biology and Material Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Petal-like Co/MoS<sub>2</sub> with different doping amount are prepared by constant-current electrolysis of LiCl-KCl-KSCN-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> molten salt system. Co/MoS<sub>2</sub> are characterized by XRD, SEM, HRTEM, and XPS. Results indicate that Co has been successfully and uniformly doped into the crystal structure of MoS<sub>2</sub>. The hydrogen evolution reaction (HER) performance test results indicate that the optimal catalytic performance is obtained as the doping amount of Co is 14%. At a current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup>, the overpotential of Co/MoS<sub>2</sub>-2 is 229.2 mV with a Tafel slope of 0.195. Double-layer capacitance is 19.6 mF·cm<sup>-2</sup>, and has the smallest charge transfer equivalent resistance ( $R_{CT}$ ) of 3.6 Ω. Co/MoS<sub>2</sub> catalyst prepared by molten salt electrolysis can improve the catalytic activity and stability of HER in alkaline environment simultaneously.

**Key words:** molten salt electrolysis; molybdenum disulfide; hydrogen evolution; electric catalysis

绿色可再生能源氢气, 因具有热值高、燃烧产物单一环保、储存丰富等特点被认为是最有前景的能源<sup>[1-3]</sup>。然而传统的制备氢气的方法是化石燃料的重组, 不仅会排放出二氧化碳气体, 而且离不开对化石燃料的依赖<sup>[4]</sup>。而电解水是一种具有可持续发展前景的制氢方法。目前电解制氢催化效果最好的是 Pt, 由于其发展受限于其地球储备含量低、价格高昂等因素, 难以推广为商用电析氢催化剂。因此, 人们尝试探索具有高效率和良好的水分解稳定性的非贵金属电催化剂<sup>[5-7]</sup>。

近年来, 基于非贵金属的硫化物由于其经济性、

地球的丰富性以及良好的电催化性能引起了广泛地关注。迄今为止, 科学家们已经开发了许多具有希望代替 Pt 贵金属的电催化剂代替品, 其中包括各种金属的硫化物<sup>[8]</sup>、磷化物<sup>[9-10]</sup>、碳化物<sup>[11]</sup>等。而非贵金属硫化物中的 MoS<sub>2</sub> 自从 2005 年被 Hinnemann 及其同事发现其边缘的氢原子吸附自由能与 Pt 的相近后, MoS<sub>2</sub> 作为一种有效的电催化析氢材料得到广泛研究<sup>[2]</sup>。然而, 实验和理论研究表明仍然有 3 个主要问题影响着 MoS<sub>2</sub> 的电催化性能: 首先是 MoS<sub>2</sub> 的 HER 性能主要体现在边缘活性位点而不是基面<sup>[12]</sup>; 其次是 MoS<sub>2</sub> 的半导体基面具有较低的电

收稿日期: 2020-11-03; 修回日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(21906019, 22006013, 21906018, ); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ180385, GJJ180400); 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室开放基金(2020NRE23)

作者简介: 谢子杰(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为熔盐电解、电化学析氢, 765673430@qq.com; 柳玉辉(1988), 女, 博士, 讲师, 研究方向为放射性核素分离、熔盐电解, liuyuhuishui@163.com。

导率导致较差的电荷转移;最后是 MoS<sub>2</sub> 的聚集和重新堆叠阻碍了有用的边缘活性位点<sup>[13]</sup>。所以为了克服这些难题,最大限度提高边缘活性位点数与电导率就显得尤为重要。

Wang 等<sup>[14]</sup>通过自模板化合成了超小掺杂 N 的 MoS<sub>2</sub> 纳米晶体网状结构(N-MoS<sub>2</sub>/CN),增加了电子传输效率促进电子转移,使得电催化活性增加在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下过电势为 114.0 mV;Xu 等<sup>[15]</sup>通过简单的水热法合成了在镍泡沫(NF)(MoS<sub>2</sub>/NiS/NF)上负载的三维(3D)针状 MoS<sub>2</sub>/NiS 异质结构,使其在过电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 下具有低过电位 87.0 mV;Shi 等<sup>[16]</sup>通过直接掺杂过渡金属来设计 MoS<sub>2</sub>,提高了电子效应和丰富了活性位点,在热力学和动力学的协同加速下析氢性能得到大幅提高;因此笔者采用掺杂过渡金属 Co 进入 MoS<sub>2</sub> 进行电催化性能的提高。

传统制备 MoS<sub>2</sub> 的主要方法有水热法<sup>[17]</sup>、气相法<sup>[18]</sup>、固相法<sup>[19]</sup>、电弧法<sup>[20]</sup>等,其中水热法运用最为广泛<sup>[17,21]</sup>。Xin 等<sup>[22]</sup>采用水热法制备出纯度高、分散度高的二硫化钼,然而水热法制备周期较长且对反应容器要求较高;Wang 等<sup>[23]</sup>采用气相法合成出大面积高结晶的单层 MoS<sub>2</sub>,该实验方法比较繁琐且对反应容器的密闭性有较高要求。为了弥补上述缺点,笔者通过熔盐电解法制备 MoS<sub>2</sub>,并在熔盐体系中加入 CoCl<sub>2</sub> 制备 Co/MoS<sub>2</sub> 来改善其电催化性能,该方法具有快速、高效和产率高等优点<sup>[24]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:LiCl、KCl、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、KSCN、CoCl<sub>2</sub>,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;钼丝,直径为 1 mm,纯度为 99.99%;碳棒,直径为 5 mm。

仪器:电子分析天平,CPA225D 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;电热鼓风干燥箱,WGL-65B 型,天津市泰斯特仪器有限公司生产;真空气氛搅拌炉,SZFL-1000S 型,上海钜晶精密仪器制造有限公司生产;SEM,Nova Nano 450,荷兰有限公司生产;TEM,LS-780 型,北京赛多利科学仪器有限公司生产;XPS,Axis Nova 英国自雷尼绍公司生产;XRD,Bruker D8-A25 型,德国 Bruker(布鲁克)公司生产;直流电源,EPS-1530MD 型,深圳市兆信电子设备有限公司生产;电化学工作站,Interface 5000E

型,上海刚瑞商务信息咨询有限公司生产。

### 1.2 花瓣状 Co/MoS<sub>2</sub> 的制备

将 LiCl(42.0 g)-KCl(51.3 g)-KSCN(6.0 g)-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(4.0 g)-CoCl<sub>2</sub>(0.5 g、1.0 g)的盐均匀混合放在坩埚中,将坩埚置于 573.0 K 真空干燥箱里 6.0 h 烘干水分。然后将坩埚放入电炉中加热至 1 073.0 K 融化。插入阴极(Mo 丝)、阳极(碳棒),恒电流电位仪通入 0.5 A 电流,电解 2.0 h。得到黑色沉淀物(Co/MoS<sub>2</sub>),通过洗涤、抽滤和干燥等步骤得到最终产物。根据熔盐体系 CoCl<sub>2</sub> 掺杂量的不同,分别命名为 Co/MoS<sub>2</sub>-1 [LiCl(42.0 g)-KCl(51.3 g)-KSCN(6.0 g)-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(4.0 g)-CoCl<sub>2</sub>(0.5 g)] 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 [LiCl(42.0 g)-KCl(51.3 g)-KSCN(6.0 g)-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(4.0 g)-CoCl<sub>2</sub>(1.0 g)]。

### 1.3 电极制备及析氢性能测试

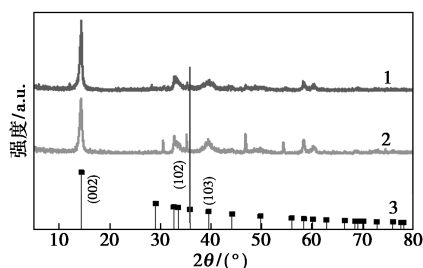
将 0.1 g 样品、500.0 μL 蒸馏水、500.0 μL 无水乙醇和(32.0 μL)Nafion 试剂放入离心管中超声清洗 1 h,使其分散均匀。然后将混合溶液均匀滴在 1 cm×1 cm 的碳布上并烘干。烘干后的碳布夹在钛框里作为电解水的工作电极,辅助电极为玻璃碳棒,Ag/AgCl 作为参比电极,电解质为 1.0 mol/L 的 KOH 溶液。通过线性扫描伏安法(LSV)测量 HER 的过电势范围在-0.8~-1.6 V,扫描速率为 10 mV/s;不同扫速(20、40、60、80、100 mV/s)下通过循环伏安法测得双层法拉第电容大小;通过长期循环伏安法(CV)循环测量电化学耐久性,扫描速率为 100 mV/s;在特定电势下记录电化学阻抗谱(EIS)图。

## 2 结构表征与电化学测试

### 2.1 XRD 分析

为了表征 Co 掺杂对 MoS<sub>2</sub> 晶体结构的影响,采用 XRD 对 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,Co/MoS<sub>2</sub>-1(Co 的掺杂量为熔盐体系的 5%)的 XRD 衍射峰尖锐,与 2H-MoS<sub>2</sub> 标准卡(PDF#37-1492)相比,其(002)和(103)晶面(2θ 为 14.378、39.538)的特征峰一致并没有新的峰值出现,说明 Co 的掺杂没有改变 2H-MoS<sub>2</sub> 的晶体结构。但是在 2θ 为 35.119 处的衍射峰与标准卡片(PDF#37-1492)的(102)面(2θ 为 35.870)相比较发生偏移,并且随着 Co 掺

比增大该衍射峰越尖锐,证明 Co 成功地掺杂进入 MoS<sub>2</sub> 中。

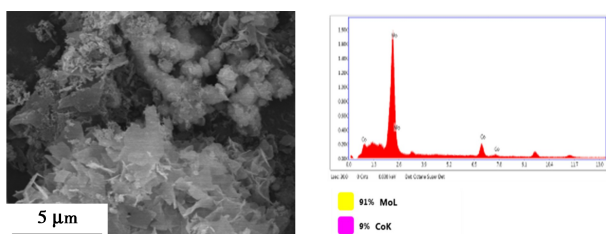


1—Co/MoS<sub>2</sub>-1; 2—Co/MoS<sub>2</sub>-2; 3—PDF#37-1492

图 1 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 XRD 图谱

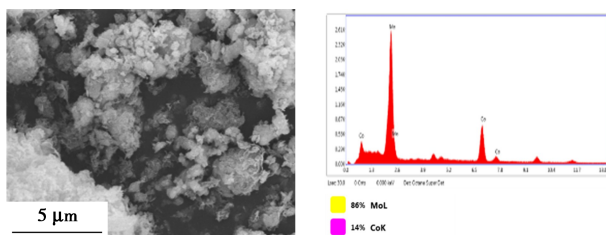
### 2.2 SEM-EDS 分析

Co/MoS<sub>2</sub>-1 的电镜扫描图 (SEM) 如图 2 所示。



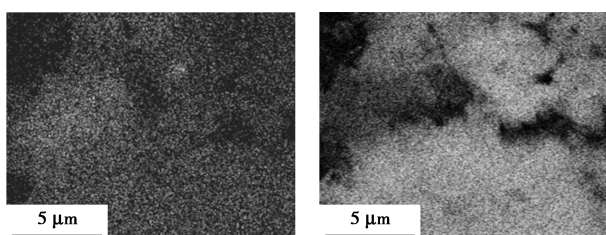
(a) Co/MoS<sub>2</sub>-1 的 SEM

(b) Co/MoS<sub>2</sub>-1 的 EDS



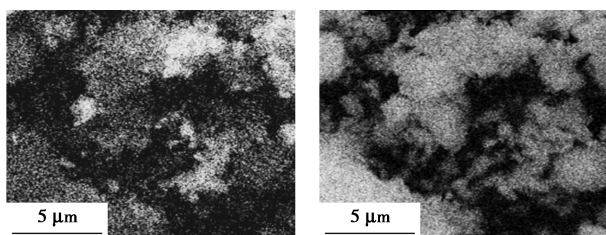
(c) Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 SEM

(d) Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 EDS



(e) Co/MoS<sub>2</sub>-1 中 Co 的 mapping

(f) Co/MoS<sub>2</sub>-1 中 Mo 的 mapping



(g) Co/MoS<sub>2</sub>-2 中 Co 的 mapping

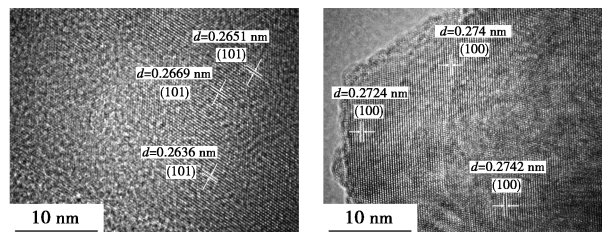
(h) Co/MoS<sub>2</sub>-2 中 Mo 的 mapping

图 2 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 SEM-EDS 图

由图 2(a) 中可以看出,该 MoS<sub>2</sub> 纳米片为大小 1~3 μm、厚度几十 nm 之间的薄片,并且 Mo、Co 在纳米片上分布均匀。由图 2c 可以看出由于 Co 元素的增加 MoS<sub>2</sub> 的纳米片尺寸更小,普遍在 1 μm 左右,相同面积区域有着更多的纳米片,这会使得相同空间内会有更多的纳米片边缘来提高催化性能。并且由 EDS 可以确认 2 种产物的 Co 掺杂比分别大约为 9% 和 14%。

### 2.3 TEM 分析

利用高清透射电镜 (TEM) 对 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 样品进行扫描电镜分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,晶格条纹都非常清晰,所以该样品的晶型较好。由图 3(a) 可以看出,该扫描区域的晶格间距分别为 0.265 1、0.266 9 nm 和 0.263 6 nm,均对应着 MoS<sub>2</sub> 的 (101) 晶面。由图 3(b) 中可以看出,扫描区域的晶格间距分别为 0.272 4、0.274 2 nm 和 0.274 0 nm,均对应着 (100) 晶面。并且 TEM 图中没有出现纳米颗粒或者纳米簇,排除了在表面形成硫化钴的可能性。相比 Co/MoS<sub>2</sub>-1,图 3(b) 中暴露的都是 S 原子边缘的 (100) 晶面,这是掺杂更多的 Co 元素导致的。



(a) Co/MoS<sub>2</sub>-1

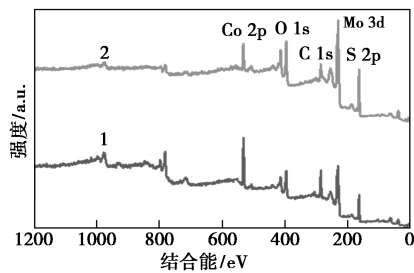
(b) Co/MoS<sub>2</sub>-2

图 3 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 HRTEM 图

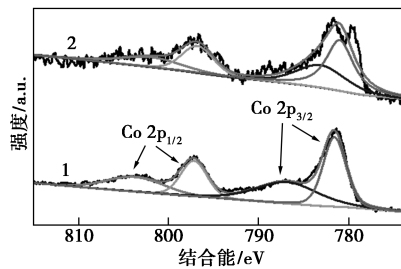
### 2.4 XPS 分析

Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 XPS 谱图如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出,Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 都含有 Mo、S、Co 等元素。由图 4(b) 中可以看出,802.58、796.78 eV 和 783.38、780.78 eV 分别为 Co<sup>2+</sup> 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub>,所以 Co 在 Co/MoS<sub>2</sub> 中处于正二价态;由图 4(c) 中可以看出,232.88 eV 和 229.58 eV 的吸收峰归属于 Mo<sup>4+</sup> 的 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub>,而相对应的 S<sup>2-</sup> 的 S 2p<sub>3/2</sub> 和 S 2p<sub>1/2</sub> 的吸收峰在 163.68 eV 和 162.38 eV 处。除了 MoS<sub>2</sub> 结构的吸收峰之外,从图 4(c) 中还能够观察到另一组吸收峰,在 235.68 eV 和 232.28 eV,这 2 组峰归属于 Mo<sup>6+</sup> 的 3d<sub>3/2</sub> 和 3d<sub>5/2</sub>,说明了六价钼的存在。值得注意的是,Co/MoS<sub>2</sub>-2 的六价钼的峰要明显小于 Co/MoS<sub>2</sub>-1,说明相同质

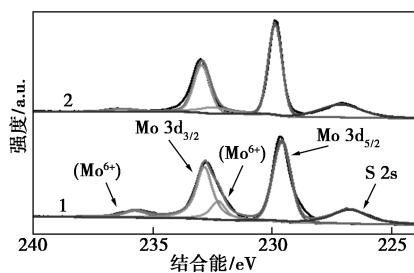
量的样品中其含有更多的 MoS<sub>2</sub>, 拥有更纯的 MoS<sub>2</sub> 载体, 如图 4 所示。



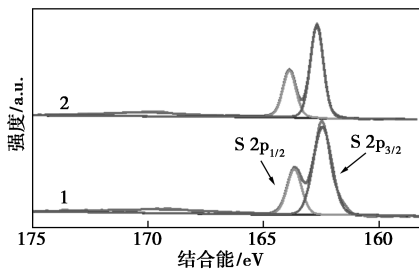
(a) Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 XPS 全谱



(b) Co 2p



(c) Mo 3d



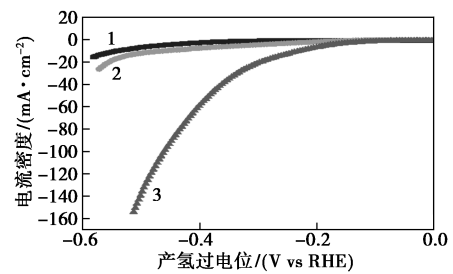
(d) S 2p

图 4 Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的 XPS 谱图

## 2.5 电催化析氢性能

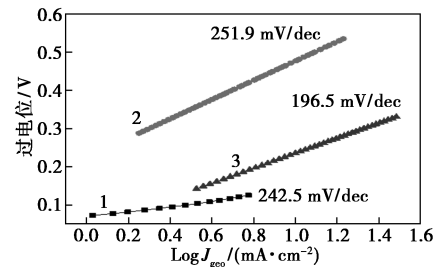
MoS<sub>2</sub>、0.5-Co/MoS<sub>2</sub> 和 1.0-Co/MoS<sub>2</sub> 的电催化性能分析结果如图 5 所示, 所有曲线均在 1 mol/L 的 KOH 中测量得出。由图 5(a) 中可以看出, 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 MoS<sub>2</sub> 的过电位大小分别为 459.2 mV 和 538.9 mV, 而 Co/MoS<sub>2</sub>-2 拥有最好的电催化性能, 其过电位大小为 229.2 mV; 由图 5(b) 中可以看出, Co/MoS<sub>2</sub>-2 的塔菲尔斜率最低, 其值为 196.5 mV/dec, 表现出最好

的催化性能; 由图 5(c) 中可以看出, 电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 稳定后的过电位为 194.4 mV, 较之前的过电位还要小, 但是在电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 时, 1 000 圈后较初始极化曲线要高一些, 为 451.6 mV, 初始极化曲线此时过电位大小为 386.2 mV, 其稳定性较为良好; 由图 5(e) 中可以看出, Co/MoS<sub>2</sub>-2 有



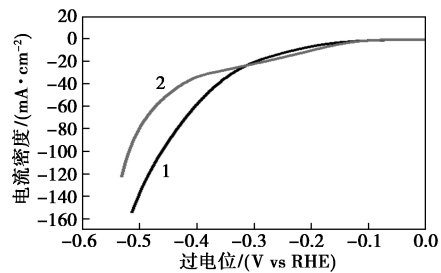
1—MoS<sub>2</sub>; 2—Co/MoS<sub>2</sub>-1; 3—Co/MoS<sub>2</sub>-2

(a) MoS<sub>2</sub>、Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的极化曲线



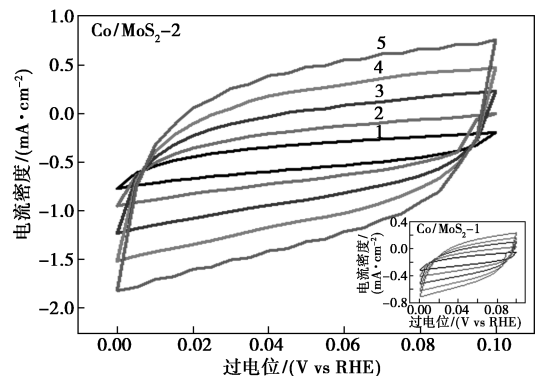
1—MoS<sub>2</sub>; 2—Co/MoS<sub>2</sub>-1; 3—Co/MoS<sub>2</sub>-2

(b) MoS<sub>2</sub>、Co/MoS<sub>2</sub>-1 和 Co/MoS<sub>2</sub>-2 的塔菲尔曲线



1—初始; 2—1000 圈后

(c) Co/MoS<sub>2</sub>-1 在 1000 圈 CVCV 后的极化曲线



1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(d) Co/MoS<sub>2</sub>-2 在不同扫速下的循环伏安曲线

(插图为 Co/MoS<sub>2</sub>-1 不同扫速下的循环伏安曲线)

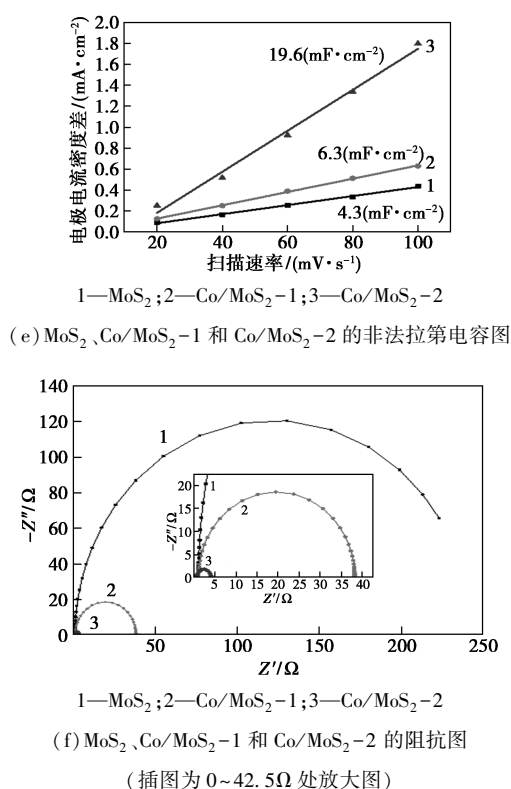


图 5  $\text{MoS}_2$ 、0.5- $\text{Co}/\text{MoS}_2$  和 1.0- $\text{Co}/\text{MoS}_2$  的电催化性能

着最大斜率 19.6  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , 因此,  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ -2 有着更高的有效电催化面积, 拥有更多粗糙的表面, 这之前 SEM 表征结果相吻合; 由图 5(f) 中可以看出,  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ -2 拥有最小的电荷传输等效电阻 ( $R_{\text{CT}}$ ), 大小为 3.6  $\Omega$ , 比  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ -1 的等效电阻小 10 倍之多, 正是这超小的阻抗提高了电子传输效率以至提高了 HER 性能; 综上所述得出  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ -2 的电催化性能最好。

### 3 结果与讨论

通过熔盐体系中加入  $\text{CoCl}_2$  成功制备出了熔盐体系下的  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ , 相比其他制备方法, 熔盐电解法拥有更为简便的操作、更短的制备周期且能够制备出晶型完整的  $\text{MoS}_2$ 。正如之前对掺杂 Co 原子的报道一样, 能够增加  $\text{MoS}_2$  边缘活性位点, 而且能够降低  $\text{MoS}_2$  阻抗, 增加电导率, 从而增加其 HER 性能。作为优秀的电催化剂  $\text{Co}/\text{MoS}_2$ -2 在 1 mol/L 的 KOH 中电催效果为: 在电流密度为 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时的过电位为 229.2 mV, 塔菲尔斜率为 0.195, 双层电容大小为 19.6  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , 同时拥有最小的电荷传输等效电阻 ( $R_{\text{CT}}$ ) 3.6  $\Omega$ 。相比没有掺 Co 的二硫

化钼, 表现出较佳的 HER 活性。该研究为开发和设计非贵金属化合物的电催化剂提供新的制备思路。

### 参考文献

- [1] Guo X, Hou Y, Ren R, *et al.* Temperature-dependent crystallization of  $\text{MoS}_2$  nanoflakes on graphene nanosheets for electrocatalysis [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 1-9.
- [2] Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, *et al.* Biomimetic hydrogen evolution:  $\text{MoS}_2$  nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(15): 5308-5309.
- [3] Huo J, Ge R, Liu Y, *et al.* Recent advances of two-dimensional molybdenum disulfide based materials: Synthesis, modification and applications in energy conversion and storage [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 24: e00161.
- [4] Mohammed-Ibrahim J, Sun X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting-A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 28(7): 111-160.
- [5] Huang L, Yang Y, Zhang C, *et al.* A nanostructured  $\text{MoO}_2/\text{MoS}_2/\text{MoP}$  heterojunction electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(22): 225-403.
- [6] 裴一, 倪红军, 吕帅帅, 等. 制氢技术的研究现状及发展前景 [J]. *现代化工*, 2013, 33(5): 31-35.
- [7] 彭俊杰, 周佳盈, 张丙青. Ni-2P 催化剂的合成及其电解水制氢性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(8): 140-143.
- [8] He S, Du H, Wang K, *et al.* Low-temperature molten salt synthesis of  $\text{MoS}_2 @ \text{CoS}_2$  heterostructures for efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(41): 5548-5551.
- [9] Popczun E J, Mckone J R, Read C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9267-9270.
- [10] 高文君, 王梦娇, 徐冬, 等. 磷化铁的制备及其电催化析氢和析氧性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 123-126, 32.
- [11] Wan C, Regmi Y N, Leonard B M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(25): 6525-6528.
- [12] Jaramilio T F, Jørgensen K P, Bonde J, *et al.* Identification of active edge sites for electrochemical  $\text{H}_2$  evolution from  $\text{MoS}_2$  nanocatalysts [J]. *Science*, 2007, 317(5834): 100-102.
- [13] Tsal C, Abild-Pedersen F, Nørskov J K. Tuning the  $\text{MoS}_2$  edge-site activity for hydrogen evolution via support interactions [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1381-1387.

(下转第 148 页)

有良好的催化效果, 80°C 反应 3 ~ 5 h 转化率达 95% ~ 99%。催化剂重复使用 4 次活性未见下降。

### 参考文献

- [1] Cavani F, Teles J H. Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution? [J]. *Chem Sus Chem*, 2009, 2(6): 508–534.
- [2] Caron S, Dugger R W, Ruggeri S G, *et al.* Large-scale oxidations in the pharmaceutical industry [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(7): 2943–2989.
- [3] Ciriminna R, Pandarus V, Béland F, *et al.* Heterogeneously catalyzed alcohol oxidation for the fine chemical industry [J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, 19(11): 1554–1558.
- [4] Parmeggiani C, Matassini C, Cardona F. A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: New and revised catalysts based on transition metals on solid supports [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2030–2050.
- [5] Mallat T, Baiker A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(6): 3037–3058.
- [6] Waffel D, Alkan B, Fu Q, *et al.* Towards mechanistic understanding of liquid-phase cinnamyl alcohol oxidation with tert-butyl hydroperoxide over noble-metal-free  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  perovskites [J]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84(8): 1155–1163.
- [7] Santiago P H O, Aiube C M, de Macedo J L, *et al.* Hydrazone-derived copper (II) coordination polymer as a selective liquid-phase catalyst: Synthesis, crystal structure and performance towards benzyl alcohol oxidation [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111177.
- [8] Hazra S, Kushawaha A K, Yadav D, *et al.* Table salt as a catalyst for the oxidation of aromatic alcohols and amines to acids and imines in aqueous medium: Effectively carrying out oxidation reactions in sea water [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(8): 1929–1934.
- [9] Li Y. Tert-butyl hydroperoxide (TBHP): A versatile oxidizing agent in organic synthesis [J]. *Synlett*, 2007, 2007(18): 2922–2923.
- [10] Cheung W, Yu W, Yip W, *et al.* A silica gel-supported ruthenium complex of 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane as recyclable catalyst for chemoselective oxidation of alcohols and alkenes by tert-butyl hydroperoxide [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(22): 7716–7723.
- [11] Guan B, Xing D, Cai G, *et al.* Highly selective aerobic oxidation of alcohol catalyzed by a gold (I) complex with an anionic ligand [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 18004–18005.
- [12] Sun W, Sun Q. Bioinspired manganese and iron complexes for enantioselective oxidation reactions: Ligand design, catalytic activity, and beyond [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(8): 2370–2381.
- [13] Peris E, Crabtree R H. Key factors in pincer ligand design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 1959–1968.
- [14] Zhang G, Wu J, Zeng H, *et al.* Dearomatization and functionalization of terpyridine ligands leading to unprecedented zwitterionic Meisenheimer aluminum complexes and their use in catalytic hydroboration [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 874–884.
- [15] Wu J, Zeng H, Cheng J, *et al.* Cobalt (II) coordination polymer as a precatalyst for selective hydroboration of aldehydes, ketones, and imines [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83(16): 9442–9448.
- [16] Zhang G, Wu J, Li S, *et al.* Markovnikov-selective hydroboration of vinylarenes catalyzed by a cobalt (II) coordination polymer [J]. *Organic Letters*, 2018, 20(24): 7893–7897.
- [17] Heine J, Westemeier H, Dehnen S. Synthesis, characterization and fluorescent properties of three one-dimensional coordination polymers derived from polypyridyl ligands [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636(6): 996–1001. ■
- [18] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, *et al.* Synthesis of large-area  $\text{MoS}_2$  atomic layers with chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320–2325.
- [19] Wu Z, Wang D, Sun A. Preparation of  $\text{MoS}_2$  nanoflakes by a novel mechanical activation method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(2): 340–343.
- [20] Wang H D, Xu B S, Liu J J, *et al.* Microstructures and tribological properties on the composite  $\text{MoS}_2$  films prepared by a novel two-step method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 91(2–3): 494–499.
- [21] 张立生, 李慧, 张汉鑫, 等. 二硫化钼制备工艺研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2019, 38(1): 11–15.
- [22] Xin X, Song Y, Guo S, *et al.* One-step synthesis of P-doped  $\text{MoS}_2$  for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154635.
- [23] Wang S, Rong Y, Fan Y, *et al.* Shape evolution of monolayer  $\text{MoS}_2$  crystals grown by chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(22): 6371–6379.
- [24] 钟玮鸿, 韩雪雯, 刘畅, 等. 磷酸银/二硫化钼对碘离子的吸附性能试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2019, 38(6): 476–484. ■

(上接第 144 页)

- [14] Wang H, Xiao X, Liu S, *et al.* Structural and electronic optimization of  $\text{MoS}_2$  edges for hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(46): 18578–18584.
- [15] Xu X, Zhong W, Zhang L, *et al.*  $\text{MoS}_2/\text{NiS}$  heterostructure grown on Nickel Foam as highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17329–17338.
- [16] Shi Y, Zhou Y, Yang D R, *et al.* Energy level engineering of  $\text{MoS}_2$  by transition-metal doping for accelerating hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(43): 15479–15485.
- [17] 何江山, 崔雅茹, 李凯茂. 纳米  $\text{MoS}_2$  的制备与研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2012, (5): 274–277.