

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 空心核壳材料的制备及 电容性能研究

周春荣\*

(重庆交通职业学院智能制造与汽车学院, 重庆 402247)

**摘要:**以二甲基咪唑和六水硝酸钴为原料合成 ZIF-67, 采用水热法在 ZIF-67 表面生长 MnO<sub>2</sub> 纳米片, 经热处理获得空心 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 核壳材料。表面网状纳米片具有更多的活性位点, 同时为电解液渗透提供扩散通道, 空心材料的薄壁提高了电子的迁移效率。电容性能测试结果表明, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/泡沫镍 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/NF) 电极在 0.5 A/g 电流密度下容量达到 278.3 F/g, 高于 ZIF-67/NF 电极 (53.7 F/g) 和 ZIF-67@MnO<sub>2</sub>/NF 电极 (192.8 F/g); 循环 5 000 次后容量仍保持了最大值的 80.5%, 具有优异的稳定性。

**关键词:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; MnO<sub>2</sub>; 核壳结构; 电化学; 超级电容器

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)01-0127-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.026

## Preparation of hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> core-shell material and research on its capacitance performance

ZHOU Chun-rong\*

(School of Intelligent Manufacturing and Automobile, Chongqing Vocational College of Transportation,  
Chongqing 402247, China)

**Abstract:** ZIF-67 is synthesized from dimethylimidazole and cobalt nitrate hexahydrate. MnO<sub>2</sub> nanosheets are grown on ZIF-67 via hydrothermal method, and become hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> core-shell structure through heat treatment. The surface reticulated MnO<sub>2</sub> nanosheets provide more electrochemical active sites and diffusion channels for electrolyte. Moreover, the thin shell of hollow materials accelerates the electrons transfer rate. It is indicated through capacitance performance test that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/NF electrode has a specific capacitance of 278.3 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A·g<sup>-1</sup>, which is higher than ZIF-67/NF electrode (53.7 F·g<sup>-1</sup>) and ZIF-67@MnO<sub>2</sub>/NF electrode (192.8 F·g<sup>-1</sup>). Its specific capacitance still maintains 80.5% of the maximum value after 5 000 cycles.

**Key words:** tricovalent tetraoxide; manganese dioxide; core-shell structure; electrochemistry; supercapacitors

超级电容器具有容量大、功率密度高、循环寿命长等优点, 是公认的最有前景的清洁能源器件之一<sup>[1-2]</sup>。超级电容器按照储能机理可分为双电层和法拉第赝电容。双电层电容利用电极和电解质之间形成的界面双电层来储存能量。法拉第赝电容器则利用活性物质发生的高度可逆的氧化还原反应来储存能量<sup>[3]</sup>, 该过程不仅发生在电极表面, 而且可以深入电极近表面, 能够获得更高的电容量和能量密度。

大量研究表明, 赝电容器的各项性能与电极材料的性质息息相关, 科研工作者们已经研发了多种材料用于赝电容研究。目前常用的赝电容电极材料主要包括过渡金属和导电聚合物, 其中过渡金属氧化物具有活性高、储量大、成本低等优点, 是理想的赝电容材料, 近年来受到越来越多的关注<sup>[4-5]</sup>。研究者们研究了多种过渡金属在赝电容器中的应用, 如

Ni 基<sup>[6-7]</sup>、Co 基<sup>[8-9]</sup>、Mn 基<sup>[10-11]</sup>等材料。其中 MnO<sub>2</sub> 具有理论比容量高、廉价、环境友好等优点, 是理想的超级电容器电极材料之一<sup>[12]</sup>。由于其特殊的结构, MnO<sub>2</sub> 经常以二维片状形式存在, 片状结构提供了大量氧化还原活性位点, 同时二维材料特殊的各向异性结构提高了电子的迁移效率, 理论上能够获得优异的电容性能。然而单一片状材料具有巨大的纵向比表面, 极易发生团聚, 从而导致电活性位点减少、扩散通道关闭、电极性能急剧下降。将二维片状材料固定在载体上可以防止二维纳米片的团聚。在众多载体中, 空心结构具有更大的表面积和更高的负载能力, 同时多孔薄壁有利于高效的物质扩散和传输, 是理想的载体材料<sup>[13]</sup>。将 MnO<sub>2</sub> 纳米片负载在空心载体表面有望获得优异的电化学储能特性。

笔者通过水热法将 MnO<sub>2</sub> 纳米片固定在 ZIF-67

收稿日期: 2021-07-02; 修回日期: 2021-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21403020)

作者简介: 周春荣 (1984-), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为新型材料, 通讯联系人, lh2227917415@126.com。

表面,热处理后获得  $\text{MnO}_2$  纳米片@  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米笼的核壳结构。同时对其储能特性进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 ZIF-67 的制备

室温下将 0.33 g 二甲基咪唑和 0.29 g 硝酸钴分别溶于 25 mL 的甲醇溶液。充分搅拌 30 min 后,将配置的硝酸钴溶液转移至二甲基咪唑溶液中,静置 12 h,将形成的沉淀离心洗涤,在  $60^\circ\text{C}$  干燥备用。

### 1.2 $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$ 空心核壳材料的制备

称取 ZIF-67 样品 10 mg,将其超声分散于 20 mmol/L 的高锰酸钾水溶液中(32 mL),将悬浮液转移至 50 mL 反应釜中,在  $120^\circ\text{C}$  下反应 12 h。待冷却至室温后取出样品离心洗涤, $60^\circ\text{C}$  干燥 12 h 备用,记为 ZIF-67@ $\text{MnO}_2$ 。将 ZIF-67@ $\text{MnO}_2$  置于管式炉中,以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升至  $400^\circ\text{C}$ ,保温 2 h。

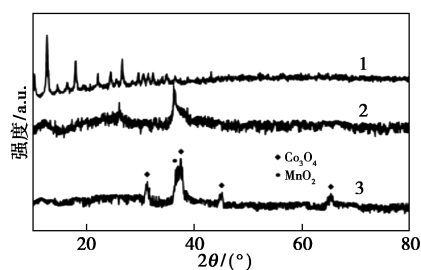
### 1.3 电化学性能测试

恒流充放电测试(GCD)、循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)均在辰华电化学工作站上进行。EIS 测试频率范围为 0.01~100 kHz,电位振幅为 5 mV。所有测试均在三电极体系下完成,工作电极为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$ /NF、ZIF-67@ $\text{MnO}_2$ /NF 和 ZIF-67/NF,参比电极为 Ag/AgCl,辅助电极为 Pt 电极(1 cm×1 cm),电解液为 3 mol/L 的 KOH。电极制作过程如下:将活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 80:10:10 进行充分混合,滴加适量的乙醇调节黏度,将浆状物质均匀涂抹在 1 cm×1 cm 的泡沫镍上,于  $60^\circ\text{C}$  干燥 4 h 备用,最终的活性物质负载量为  $2.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

## 2 结果讨论

### 2.1 物相与形貌分析

ZIF、ZIF@ $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$  的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—ZIF;2—ZIF@ $\text{MnO}_2$ ;3— $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$

图 1 ZIF、ZIF@ $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$  的 XRD 谱图

由图 1 中谱线 1 可以看到,ZIF-67 的峰明显减弱,在  $36.8^\circ$  出现了新的衍射峰,该峰对应于水钠锰矿  $\text{MnO}_2$  的(006)晶面(PDF#18-0802),说明水热后  $\text{MnO}_2$  生长在 ZIF-67 的表面。由图 1 谱线 3 中可以看出,ZIF-67 的衍射峰完全消失,除了  $\text{MnO}_2$  的主峰,图谱中又出现了 1 组对应于立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰(PDF#42-1467)<sup>[15]</sup>,说明烧结后 ZIF-67 转变为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相,最终产物为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  的复合物。

样品 ZIF-67、ZIF-67@ $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$  的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,ZIF-67 分散良好、尺寸均一。从图 2(b)中可以看出,ZIF-67 呈十二面体结构,边长约为 400 nm,表面光滑平整。从图 2(c)中可以看出,水热后 ZIF-67 尺寸和分散性并没有明显改变,但是表面明显变粗糙。从图 2(d)中可以看出,ZIF-67 表面覆盖有细小的  $\text{MnO}_2$  纳米片。从图 2(e)中可以看出,烧结后,内部的 ZIF-67 转变为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,产物没有明显的尺寸和形态变化,但是产物表面进一步变粗糙。从图 2(f)中可以看出,表面生长了一层明显的  $\text{MnO}_2$  纳米片,该

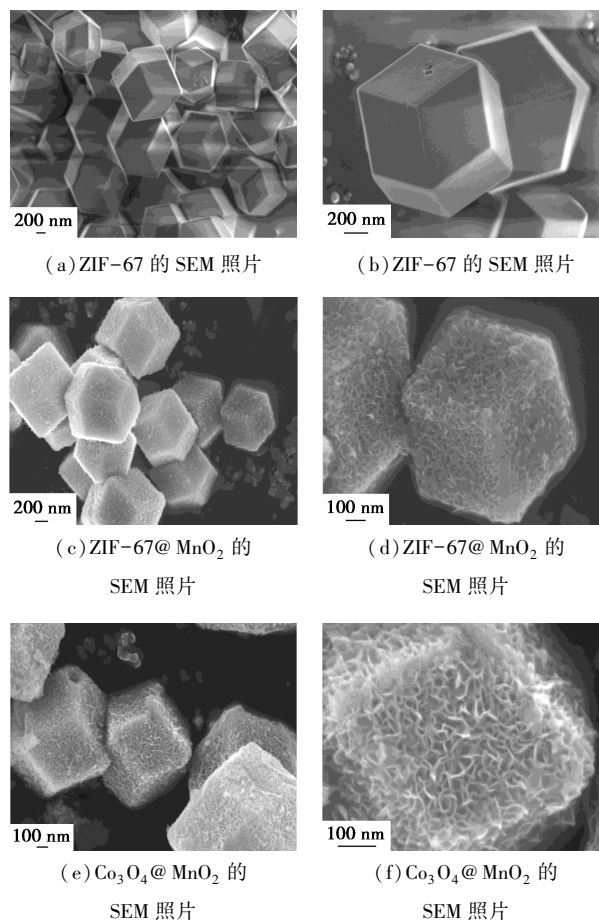


图 2 样品 ZIF-67、ZIF-67@ $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ @ $\text{MnO}_2$  的 SEM 图

片状结构与烧结前相比更为明显,片层之间相互交错形成网状结构,提供了足够大的比表面积和活性位点,同时片层之间形成的通道有利于电解液的渗透和扩散,有助于电化学性能的提高<sup>[16]</sup>。

样品的 TEM 图如图 3 所示。

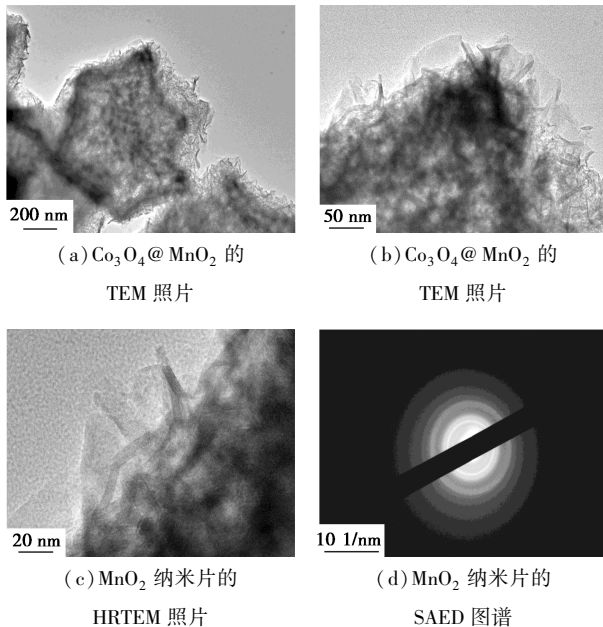


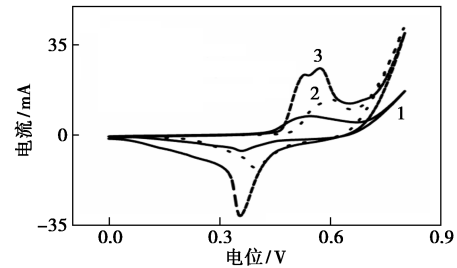
图 3 样品的 TEM 图

从图 3(a)中可以看出,最终产物  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$  的内部为空心结构,这是因为烧结过程中的柯肯达尔效应导致的。从图 3(b)中可以看出,在产物表面观察到明显的片状结构,这与 SEM 的观察一致。从图 3(c)中可以看出,在片状结构中观察到间距为 0.24 nm 的晶格间距,对应于  $\text{MnO}_2$  的 (006) 晶面,证明片状产物为  $\text{MnO}_2$ <sup>[17]</sup>,这与 XRD 的结果一致。从图 3(d)中可以看出, $\text{MnO}_2$  纳米片为多晶结构。

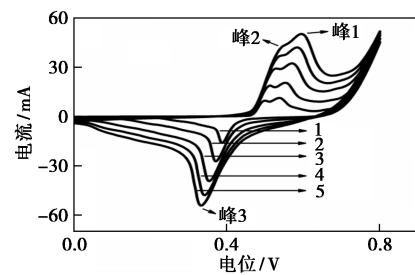
## 2.2 电容性能

样品的电化学性能测试结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  电极的 CV 包围的面积最大,说明  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$  的比电容最大。 $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  的 CV 中的氧化还原峰比  $\text{ZIF-67} @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  的明显,说明经烧结后  $\text{ZIF-67}$  转变为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,氧化还原活性提高。为了判断电极的动力学控制因素,测试了  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  在不同扫描速度下的 CV,如图 4(b)所示。由图 4(b)中可以看出,即使在高扫速下, CV 仍然有明显的氧化还原峰,说明电极具有优异的可逆性。极度多孔的材料结构保障了电解液的充分扩散,确保了电极的可逆性。从图 4(c)中可以看出,3 个氧化还原峰的峰电流都与扫描速度的平方根成正比,说明电极过程由

扩散控制<sup>[18-19]</sup>。从图 4(d)中可以看出,在 0.5 A/g 电流密度下,  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  的放电时间最长,说明该电极比电容最大。图 4(e)为不同充放电电流密度下  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  的 GCD 曲线。从图 4(f)中可以看出,  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  在 0.5 A/g 时比电容为 278.3 F/g,随着充放电电流的增大比电容逐渐减小,在 1.5 A/g 时仍然保留 172.8 F/g,说明电极有较好的倍率性能。电极优良的电容性能可以归因

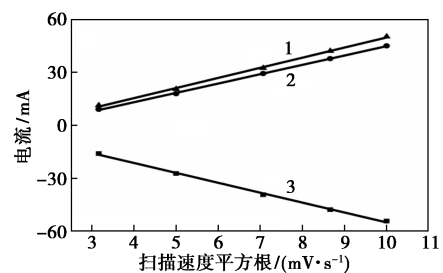


1—ZIF-67/NF;2—ZIF-67@MnO<sub>2</sub>/NF;3—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/NF  
(a) ZIF-67/NF, ZIF-67@MnO<sub>2</sub>/NF 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/NF  
在 100 mV/s 下的 CV 曲线



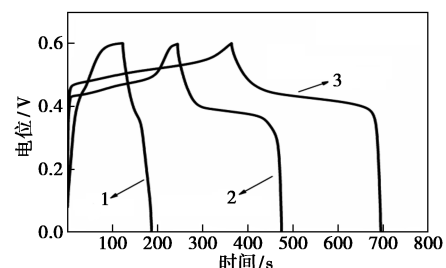
1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—25 mV/s;4—50 mV/s;  
5—75 mV/s;6—100 mV/s

(b)  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2 / \text{NF}$  电极在不同扫速下的 CV 曲线



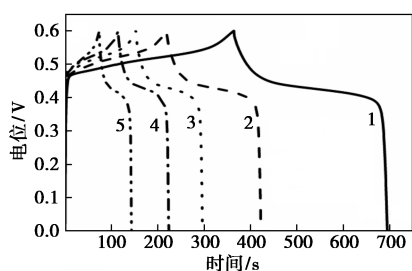
1—峰 1;2—峰 2;3—峰 3

(c) 氧化还原峰电流与扫描速度之间的关系

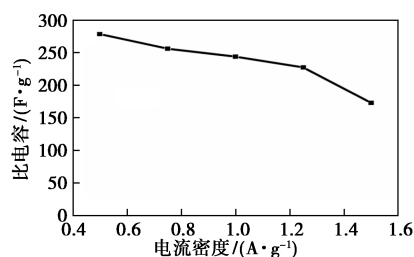


1—ZIF-67/NF;2—ZIF-67@MnO<sub>2</sub>/NF;3—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/NF

(d) 三个电极在 0.5 A/g 电流密度下的 GCD 曲线



1—0.5 A/g; 2—0.75 A/g; 3—1 A/g; 4—1.25 A/g; 5—1.5 A/g  
(e)  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极在不同电流密度下的 GCD 曲线

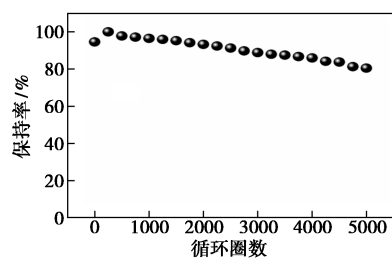


(f) 电流密度与比电容之间的关系

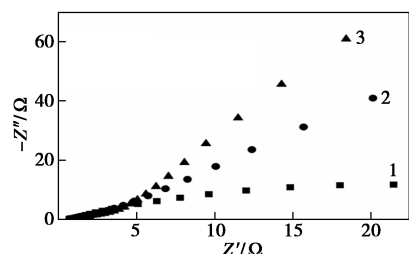
图 4 样品的电化学性能测试结果

于以下几点:① $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$  为空心分级材料, 有更多的电化学活性位点;②二维片状的  $\text{MnO}_2$  提高了催化电子的收集效率, 空心结构的薄壁加速了催化电子的迁移效率;③多孔结构更有利于电解液渗透和扩散, 使材料与电解液充分接触<sup>[20]</sup>。

样品的循环稳定性测试结果和 EIS 图谱如图 5 所示。



(a)  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极在 1.5 A/g 电流下的循环稳定性



1—ZIF-67/NF; 2—ZIF-67@  $\text{MnO}_2/\text{NF}$ ; 3— $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$

(b) 3 个电极的 EIS 图谱

图 5 循环稳定性测试图和 EIS 图谱

从图 5(a) 中可以看出, 在 1.5 A/g 电流密度下  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极经过 250 圈活化后达到比电容的最高值, 循环 5 000 圈后比电容仍然保留了最

大值的 80.5%, 证明电极具有优良的稳定性。空心结构的高孔隙率可以缓解电极充放电过程中产生的应力 and 形变, 带来优异的稳定性<sup>[21]</sup>。为了进一步证实  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$  电极的动力学优势, 测试了电极的交流阻抗图谱, 如图 5(b) 所示。一般来说, 阻抗谱曲线可以由内阻、电子转移阻力和扩散阻力来表征。由图 5(b) 中可以看出, 经拟合后发现, 虽然  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极的内阻与其他 2 个电极并没有明显区别, 但是电子转移阻力和扩散阻力均小于 ZIF-67/NF 和 ZIF-67@  $\text{MnO}_2/\text{NF}$  电极, 说明电极更有利于电子迁移和电解液扩散, 具有明显的动力学优势, 这与前面的性能测试结果保持一致。综上所述,  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极具有高的比容量、良好的倍率性能和优异的稳定性, 在电容器领域有很好的应用前景。

### 3 结论

以 ZIF-67 为模板, 结合水热法和热处理工艺成功制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$  空心核壳材料, 研究了其电容性能。 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{NF}$  电极在 0.5 A/g 时比电容高达 278.3 F/g; 在 1.5 A/g 循环 5 000 次后比电容仍然保持了初始值的 80.5%。该空心核壳结构有大的比表面积和高的孔隙率, 不仅增加了电化学活性位点, 同时有助于电解液的渗透和扩散, 说明核壳结构的构建有助于改善电化学动力学机制, 带来优良的电容性能。

### 参考文献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7: 845-854.
- [2] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities [J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4: 1300816.
- [3] Lang X Y, Hirata A, Fujita T, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6: 232-236.
- [4] Abdah M, Rahman N, Sulaiman Y. Enhancement of electrochemical performance based on symmetrical poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene) coated polyvinyl alcohol/graphene oxide/manganese oxide microfiber for supercapacitor [J]. Electrochim Acta, 2018, 259: 466-473.
- [5] Fu W B, Zhao E B, Ren X L, et al. Hierarchical fabric decorated with carbon nanowire/metal oxide nanocomposites for 1.6 V wearable aqueous supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1703454.
- [6] Thomas L, Pete S, Chaitra K, et al. Facile synthesis of PANI-MWCNT-Ni(OH)<sub>2</sub> ternary composites and study of their performance as

- electrode material for supercapacitors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 106:107853.
- [7] Lai L, Clark M, Su S, *et al.* Dip-coating synthesis of  $\text{rGO}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 @$  nickel foam with layer-by-layer structure for high performance binder-free supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368:137589.
- [8] Chang L, Ren F, Zhao C, *et al.* Synthesis of  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanomaterials with excellent pseudocapacitive behavior and high cycling stability for supercapacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 778:110–115.
- [9] Duan B R, Cao Q. Hierarchically porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film prepared by hydrothermal synthesis method based on colloidal crystal template for supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 64:154–161.
- [10] Chen H, Du X, Sun J, *et al.* Solvothermal synthesis of novel pod-like  $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$  microstructures as high-performance electrode materials for supercapacitors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4):3016–3027.
- [11] Bao F, Zhang Z, Guo W, *et al.* Facile synthesis of three dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$  core-shell nanosheet arrays and its supercapacitive performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157:31–40.
- [12] Tian L, Xia K, Wu S, *et al.* Rationally design of 2D branched  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$  hybrid hierarchical architecture on Ni foam for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 307:310–317.
- [13] He G, Tian L, Cai Y, *et al.* Sensitive nonenzymatic electrochemical glucose detection based on hollow porous NiO [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1):3–12.
- [14] Chen X, Liu D, Cao G, *et al.* In situ synthesis of sandwich-like gra-  
 .....  
 phene@ ZIF-67 heterostructure for highly sensitive nonenzymatic glucose sensing in human serums[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9):9374–9384.
- [15] Tian L, He G, Cai Y, *et al.*  $\text{Co}_3\text{O}_4$  based nonenzymatic glucose sensor with high sensitivity and reliable stability derived from hollow hierarchical architecture [J]. *Nanotechnology*, 2017, 29:075502.
- [16] Zhou E M, Tian L L, Cheng Z F, *et al.* Design of  $\text{NiO}$  flakes@  $\text{CoMoO}_4$  nanosheets core-shell architecture on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1):211.
- [17] Yang T, Tian L L, Zhou E M, *et al.* Design of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanocages @  $\text{MnO}_2$  nanosheets core-shell architecture to jointly facilitate electrocatalytic dynamic for highly sensitive detection of dopamine[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 143:111634.
- [18] Zhu W, Lu Z Y, Zhang G X, *et al.* Facile approach to prepare nickel cobaltite nanowire materials for supercapacitors hierarchical  $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{OH})_2$  nanoarrays for a high-performance supercapacitor electrode prepared by an insitu conversion process [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1:8327–8331.
- [19] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R, *et al.* Ultrathin meso-porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22:4592–4597.
- [20] Liu J, Wang X, Gao J, *et al.* Hollow porous carbon spheres with hierarchical nanoarchitecture for application of the high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211:183–192.
- [21] Tian L, Xia K, Hu W, *et al.* A wide linear range and stable  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrochemical sensor based on Ag decorated hierarchical  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231:190–199. ■
- .....
- (上接第 126 页)
- [11] Feng Z Y, Zhu Y K, Zhou Q, *et al.* Magnetic  $\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  as catalyst for deep oxidative desulfurization of model oil [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2019, 240:85–91.
- [12] Chamack M, Mahjoub A R, Aghayan H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 94:565–572.
- [13] 鄢景森, 王泽青, 鄂永胜, 等. 磷钨钒杂多酸相转移催化剂的制备及其深度氧化脱硫性能 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 41(11):1337–1345.
- [14] Cuo Y H, Hu J L, Li K X, *et al.* Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364:211–220.
- [15] Li K, Wang J, Zou Y, *et al.* Surfactant-assisted solgel synthesis of zirconia supported phosphotungstates or Ti-substituted phosphotungstates for catalyticoxidation of cyclohexene [J]. *Appl Catal. A: Gen*, 2014, 482:84–91.
- [16] Cavaleiro A, Estrada A, Santos I. Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: Novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide [J]. *Appl Catal. A*, 2011, 392:28–35.
- [17] George B, Tsigdinos A, Hallada C. Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization [J]. *Inorg Chem*, 1968, 7:437–441.
- [18] Zhang S, Lu F, Ma X, *et al.* Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1557:1–8.
- [19] Jia M, Seifert A, Thiel W R. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperxo molybdenum complexes: Efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(11):2174–2180.
- [20] Jin M M, Wang J K, Wang B, *et al.* Highly effective green oxidation of aldehydes catalyzed by recyclable tungsten complex immobilized in organosilanes-modified SBA-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277:84–94.
- [21] Mao C, Zhao R, Li X, *et al.* Trifluoromethanesulfonic acid-based DESs as extractants and catalysts for removal of DBT from model oil [J]. *RSC Adv*, 2017, 7:12805–12811. ■