

铝柱撑二硫化钼的制备及其催化氧化性质

裴小科 林碧洲* 张进飞 李真 韩国华 许百环

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021)

摘要: 本文采用单分子层技术将聚合羟基铝簇离子嵌入到二硫化钼板层间, 得到层间距为 1.481 至 1.519 nm 的柱撑二硫化钼复合材料。XRD、DSC 等研究表明, 柱化液的滴加浓度越稀, 柱撑反应体系中 Al:MoS₂ 物质的量之比越小越有利于获得层间距较大的柱撑材料。与原料 2H-MoS₂ 相比, 柱撑材料的层间距增大, 颗粒度变小, 比表面积增加。在氧气条件下, 对 Na₂S 的催化氧化实验表明, 柱撑材料较原料 2H-MoS₂ 的催化氧化活性提高 3~4 倍, 且光催化活性大于催化活性。这与柱撑材料的比表面积增加所导致催化活性部位的增多, 以及光致电子-空穴对的产生有关。

关键词: 二硫化钼; 单分子层; 嵌入化学; 催化氧化

中图分类号: O611.5; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0357-06

Preparation and Catalytic Oxidation Activities of Molybdenum Disulfide Composites Pillared by Hydroxy-Al Oligocations

PEI Xiao-Ke LIN Bi-Zhou* ZHANG Jin-Fei LI Zhen HAN Guo-Hua XU Bai-Huan

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021)

Abstract: The molybdenum disulfide composite materials pillared by hydroxy-Al oligocations with the basal interlayer space from 1.481 to 1.519 nm were prepared by intercalating the hydroxy-Al oligocations into the interlayers of molybdenum disulfide through the single-molecular-layer technology. The pillared composites were characterized by x-ray diffraction, differential scanning calorimetry and other methods. Results show that a lower concentration of pillared agents and a lower ratio of Al:MoS₂ in reaction system would result in the pillared composites with a larger interlayer space. Compared with the pristine 2H-MoS₂, the pillared composites exhibited larger interlayer space expansions from 0.866 to 0.904 nm, smaller grain sizes and larger surface areas. In the presence of molecular oxygen, the pillared composites exhibited good catalytic activities in the oxidization of sulfide ions into thiosulfate ions, being 3 to 4 times higher than that of the pristine 2H-MoS₂. The catalytic activities were enhanced upon irradiation with visible light. The results are related to their more catalytically active sites owing to their larger surface areas and the generation of the photoinduced electron-hole pairs.

Key words: molybdenum disulfide; single molecular layer; intercalation; catalytic oxidation

柱撑化合物是一类重要的固体功能材料, 在吸附、分离、催化和传导等许多领域具有广阔的应用前景^[1]。近二十多年来, 以 Al 等金属的聚合羟基多核簇阳离子柱撑的粘土、四价金属磷酸盐等相继被合成和表征^[2-4]。合成这类柱撑化合物是利用层状化合物

层间存在可交换性的阳离子, 通过离子交换取代法将客体阳离子引入层间域, 把层状化合物的层与层撑开成具有纳米级层间距的复合材料。众所周知, 二硫化钼作为一种半导体层状化合物, 具有独特的电学和光学性质。它可作为去硫加氢反应的催化剂, 并

收稿日期: 2004-06-28。收修改稿日期: 2004-12-06。

国家自然科学基金资助项目(No.50172016)。

*通讯联系人。E-mail: bzlin@hqu.edu.cn

第一作者: 裴小科, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机材料化学。

在二次电池电极材料等方面具有重要应用。不同于粘土、金属磷酸盐等离子型层状化合物,柱撑二硫化钼的制备须采用单分子层技术^[5,6]。该方法首先以正丁基锂为强还原剂与二硫化钼反应得到了 Li_xMoS_2 先驱体,并将 Li_xMoS_2 和水反应获得了层板带部分负电荷的二硫化钼单分子层溶液;之后,在客体阳离子作用下, MoS_2 层板将重堆积成柱撑复合物。这为人们高度定向地制备柱撑复合材料等提供了一个崭新的制备方法。由于柱撑二硫化钼在催化、气体贮存、润滑剂等方面具有许多潜在的应用价值,目前已引起了人们的浓厚兴趣^[7]。相对于有机阳离子基团的柱撑^[7-10],目前尚少见到无机阳离子柱撑的二硫化钼复合材料的报道^[7,11]。本文采用单分子层技术制备了聚合羟基铝柱撑二硫化钼复合材料,对其结构和性质进行表征。并研究了它在 S^{2-} 离子氧化反应中的催化和光催化活性。

工业废水和生活污水中的二价硫离子是环境危害较大的污染物之一,它对水质净化菌株有着致命的杀伤力。因此,降低废水中的硫化物和硫化氢含量对净化水质具有重要意义。催化氧化法是含硫废水处理的一种方法,它是在氧气条件下以 TiO_2 、 MnO_2 、 CdS 等为催化剂将硫离子催化氧化成硫酸根、硫酸根或其它高氧化物,从而达到除污的目的^[12,13]。最近有文献报道 MoS_2 对硫离子氧化具有催化和光催化活性^[14]。由于柱撑可较大地提高材料的比表面积,从而提高材料的催化活性。本工作的结果表明,

聚合羟基铝柱撑二硫化钼材料对 S^{2-} 离子氧化的催化和光催化活性较二硫化钼提高了 3~4 倍。

1 实验部分

1.1 二硫化钼单分子层的制备

参照文献^[15,16]的方法,称取 2 g 2H- MoS_2 粉于 250 mL 的具塞三角瓶中,加入 150 mL 的 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正丁基锂正己烷溶液,密封瓶口,超声振荡 60 min,于室温下静置 3~5 d 使体系充分反应。之后,移去上层清液,用正己烷清洗产物 3~5 次,真空干燥,得到黑色 Li_xMoS_2 粉末,置于压力约为 4 kPa 的真空干燥器中备用。原子吸收光谱分析表明, $x=0.93$ 。根据配制 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的要求称取一定量的 Li_xMoS_2 于烧杯中,加入计算量的 pH=4 的蒸馏水(用 HNO_3 调节),超声振荡 60 min,此时溶液转为 pH=9~10 的褐黑色 MoS_2 单分子层悬浮液,并有 H_2 气放出。静置 60 min,使未分散的 MoS_2 沉降,并转移 MoS_2 单分子层悬浮液于另一容器中。

1.2 柱化剂的制备

参考文献^[17]的方法,在 60~70 °C 恒温搅拌下,将浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液以约 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度缓慢滴加到 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液中,控制 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]=2.4$ 。碱液滴加完毕后,继续恒温搅拌 2 h,制成 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ 聚合羟基铝溶液 ($[\text{Al}^{3+}]=0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,简记为 Al_{13}^{7+})。室温陈化 5 d 后,根据需要稀释成各种浓度的溶液(表 1)。

表 1 Al- MoS_2 的制备条件及性质

Table 1 Preparation conditions and properties of Al- MoS_2 composites

Sample	Preparation conditions			Properties	
	$[\text{Al}^{3+}] / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Al/ MoS_2 molar ratio	Interplanar distance / nm	Interplanar expansion / nm	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Al- MoS_2 -A	0.05	35:1	1.519	0.904	8.6
Al- MoS_2 -B	0.05	50:1	1.513	0.898	9.4
Al- MoS_2 -C	0.08	45:1	1.513	0.898	10.3
Al- MoS_2 -D	0.08	50:1	1.481	0.866	11.7
2H- MoS_2	—	—	0.615	—	6.4

1.3 聚合羟基铝簇柱撑二硫化钼(Al- MoS_2)的制备

按表 1 所示的 Al/ MoS_2 物质的量比例大小,在 30 °C 恒温搅拌下,将聚合羟基铝溶液逐滴加到 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MoS_2 单分子层悬浮液中。随着聚合羟基铝溶液的滴加,体系将有黑色沉淀析出。 Al_{13}^{7+} 溶液滴加完毕后,继续搅拌 1 h。之后,在 30 °C 恒温水浴陈化 12 h,过滤,用蒸馏水洗涤至用 AgNO_3 溶液检测不到 Cl^- 离子。将过滤物在 85 °C 的真空干燥箱中

放置 1 d 烘干,即得到铝柱撑二硫化钼(简记为 Al- MoS_2)。

1.4 测试与表征

X-射线粉末衍射在德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X-射线衍射仪上完成,X-射线源为经 Ni 滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 线,波长为 0.154 18 nm,室温测量,测量误差为 $\pm 0.002 \text{ nm}$ 。Li 分析使用 PE-1100B 原子吸收光谱仪(Perkin-Elmer, USA)。差示扫描量热(DSC)和

热重(TG)测量采用美国 Universal 公司生产的 V2.4F 热分析系统测定,空气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。比表面积和孔径分布利用 N_2 气吸附法、采用双气路法在北京北分瑞利分析仪器公司生产的 ST-03 型表面孔径测定仪上测量。

用 Na_2S 的催化氧化反应评价柱撑材料 Al-MoS₂ 的催化活性。催化氧化反应体系在氧气压力为一个大气压的静态反应器中进行,反应温度为 294 K, pH=12.8。光催化反应所用的光源为卤素灯(12 V, 50 W),光照强度 $38\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。二价硫离子的催化氧化速率和光催化氧化速率用单位时间内氧气的消耗量表示。

2 结果与讨论

2.1 制备与 DSC 分析

柱撑二硫化钼材料的制备过程可用图 1 表示。

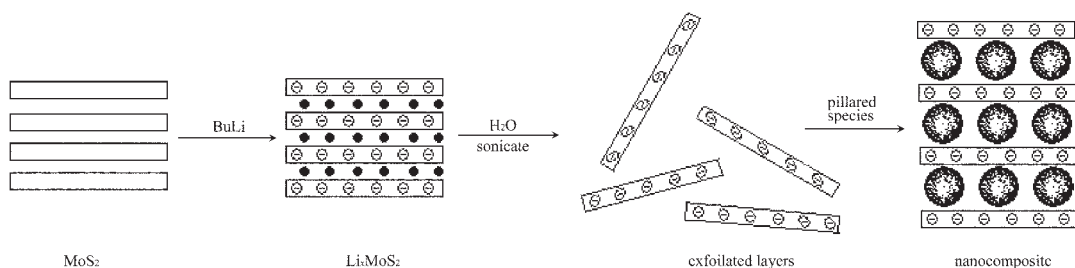
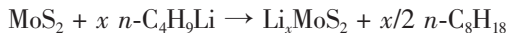


图1 二硫化钼柱撑材料制备过程示意图

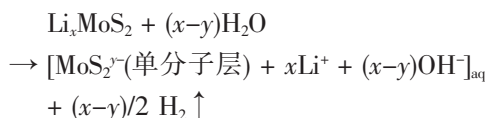
Fig.1 Schematic of the preparation process for the pillared composites

在单分子层悬浮液中,Mo 的配位构型也为八面体形式^[5]。研究表明^[6],具有 MoS₆ 八面体配位构型的 MoS₂ 层属亚稳态,经一段时间的老化,它会逐渐转化为热力学上稳定的三棱柱配位构型,并重新堆垛成 2H-MoS₂ 而聚沉下来。实验观察到,在 pH=4~10 范围内,MoS₂⁻ 单分子层悬浮液可在室温下稳定 5~7 d。pH 值过高或过低时,单分子层悬浮液将不稳定,会很快发生聚沉。这可能与单分子层表面吸附羟基 OH⁻ 有关^[15]。较低的 pH 值会促使 MoS₂ 板层将电子传递给质子而聚沉下来,同时, H⁺ 与 OH⁻ 的中和作用也将加速聚沉过程;而较高的 pH 值则将因 MoS₂ 层吸附的 OH⁻ 离子浓度过大而破坏悬浮液的稳定性。考虑到 Al₁₃⁷⁺ 聚合离子稳定存在的适宜条件^[17,19],实验选择了 pH=4.5 进行聚合羟基铝簇柱撑材料的制备。当 pH 较小时,由于自聚沉作用,产物将含有较多的重堆垛 2H-MoS₂;当 pH 较大时,由于 AlCl₃ 水解平衡的复杂性,将不利于制备层间距较为均一的柱撑材料。

MoS₂ 与正丁基锂反应可表示为^[16]:



锂的嵌入不仅改变了 MoS₂ 层能带中的电子填充情况,同时也使 Mo 的配位构型由原料 2H-MoS₂ 的 MoS₆ 三棱柱形式转变成了 MoS₆ 八面体形式^[5]。当 Li_xMoS₂ 与水反应时,锂将电子传递给二硫化钼板层,MoS₂ 板层表面带上负电荷。带负电荷的 MoS₂ 板层具有较强的还原性,可与 H₂O 反应生成 H₂。在超声振荡下,MoS₂ 层间氢气的生成以及 MoS₂ 板层间的静电排斥作用,导致 MoS₂ 层间距迅速增大,并剥离成为带部分负电荷的单分子层。其反应可表示为^[18]:



在静电作用下,带部分负电荷的 MoS₂ 单分子层和带正电荷的聚合羟基铝簇离子结合形成柱撑复合材料。从图 2 的差示扫描量热(DSC)曲线可以看出,铝簇柱撑 MoS₂ 复合材料从在室温至 200 °C 范围内均没有观察到明显的放热峰或吸热峰,这说明柱撑材料中 MoS₂ 板层的 Mo 原子采用三棱柱配位形式^[8,15],同时也表明柱撑材料中不含有溶剂水分子。而位于 320~540 °C 间的放热峰则是金属氧化物、

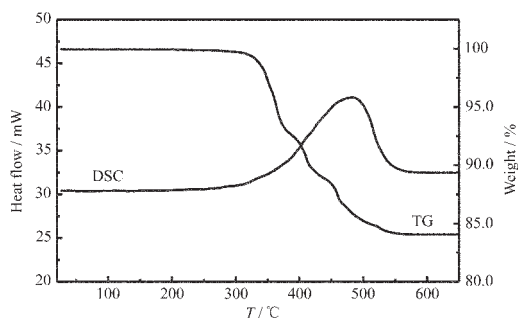


图2 柱撑材料 Al-MoS₂-C 的 DSC 和 TG 曲线

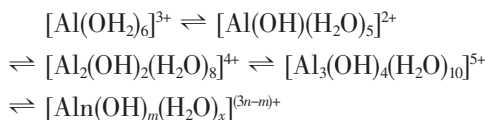
Fig.2 DSC and TG curves of pillared composite Al-MoS₂-C

H₂O 和 SO_x 形成的综合表现。相应地,如图中 TG 曲线所示,柱撑材料在这一温度范围内发生了失重现象。

2.2 材料 XRD 分析

不同制备条件下合成的 Al-MoS₂ 与原料 2H-MoS₂ 的 XRD 谱图如图 3 所示,由低角度(001)、(002)和(003)衍射峰位置计算出的柱撑材料层间距大小列于表 1 中。从中可见,经过不同制备条件柱撑后,二硫化钼的层间距均增大,且材料均具有较好的结晶度,XRD 峰形较完整。在柱化液滴加浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 时,低 Al:MoS₂ 物质的量之比制得的 Al-MoS₂-A 层间距(*d*-spacing)为 1.519 nm($2\theta_{001}=6.21^\circ$),而高 Al:MoS₂ 物质的量之比的 Al-MoS₂-B 层间距为 1.513 nm ($2\theta_{001}=6.32^\circ$);在柱化液滴加浓度为 0.08 mol·L⁻¹ 时,低 Al:MoS₂ 物质的量之比制得的 Al-MoS₂-C 层间距为 1.513 nm ($2\theta_{001}=6.32^\circ$),高 Al:MoS₂ 物质的量之比的 Al-MoS₂-D 层间距为 1.481 nm ($2\theta_{001}=6.41^\circ$)。这说明在相同的柱化液滴加浓度下,柱撑反应体系的 Al:MoS₂ 物质的量之比越低越有利于制备层间距较大的柱撑二硫化钼复合材料。扣除二硫化钼板层片约 0.615 nm 的厚度,四个样品的层间距分别增大了 0.904、0.898、0.898 和 0.866 nm。对比样品 Al-MoS₂-B 和 Al-MoS₂-D,两者具有相同的 Al:MoS₂ 物质的量之比,但前者的柱化液滴加浓度较稀([Al³⁺]=0.05 mol·L⁻¹),而后者较浓([Al³⁺]=0.08 mol·L⁻¹),层间距由前者的 1.513 nm 减小为后者的 1.481 nm,层间距增量也相应地由前者的 0.898 nm 降为后者的 0.866 nm。这表明较稀浓度的柱化液对制备层间距较大的柱撑材料有利。据报道^[19],Al₁₃⁷⁺离子具有 Keggin 结构,是由中心[AlO₄]四面体和其周围环绕的

12 个[Al(OH)₆]配位八面体连接而成,12 个 H⁺分布在 12 个[Al(OH)₆]八面体非共享顶角的 OH⁻周围。沿三重对称轴方向,Al₁₃⁷⁺离子尺寸较小,为 0.917 nm。Al-MoS₂-A、B 和 C 的层间距增量表明 Al₁₃⁷⁺离子已进入二硫化钼的层间域,层间距增量略小于 Al₁₃⁷⁺离子大小主要是由于主客体间的离子相互作用强于范德华力所导致的(二硫化钼 0.615 nm 板层厚度是基于范德华尺寸折算)。由于柱化剂是 AlCl₃ 水解的产物,因而存在着多种平衡^[17]:



柱化液加到 MoS₂ 单分子层悬浮液中后,铝的水解产物平衡会随之发生改变。不同的柱撑反应条件,平衡改变情况不同。从图 3 可以看出,柱撑材料的(002)和(003)衍射峰均呈不对称宽峰,说明层间域并非仅有 Al₁₃⁷⁺一种离子,而是同时存在有粒径小于 Al₁₃⁷⁺的铝水解产物进入二硫化钼层间域,并随着[Al³⁺]浓度的增大而趋势愈加明显。

对比图 3 各 XRD 谱线,样品 Al-MoS₂-B 的(001)衍射峰宽于 Al-MoS₂-A,样品 Al-MoS₂-D 宽于 Al-MoS₂-C。根据 Scherrer 公式估算,样品 Al-MoS₂-A、B、C 和 D 的平均粒度依次分别为 14.1、8.5、6.5 和 5.0 nm。与原料 2H-MoS₂ 的平均粒度 20.5 nm 相比,柱撑材料的颗粒明显变小。对比两组不同柱化液浓度和相同柱化液浓度的不同 Al:MoS₂ 投料比可以看出,柱撑反应体系中柱化液滴加浓度越低材料的平均粒度就越大,说明高柱化液浓度会抑制晶粒的生长。如表 1 所示,材料粒度的减小导致了比表面积的增加,比表面积的增加将有利于提高材料的催化活性。

2.3 催化性质

在 101.325 kPa 的氧压下,柱撑复合材料 Al-MoS₂ 对 100 mL 浓度为 0.082 mol·L⁻¹ 的 Na₂S 溶液的催化氧化和光催化氧化结果如表 2 所示。氧化初始速率由图 4 氧气消耗曲线的线性部分计算,而材料的催化活性则用每毫克催化剂每分钟消耗氧气的物质的量(*r*)表示。从表 2 可知,在没有光照和在卤素灯光照下,柱撑材料 Al-MoS₂ 对 S²⁻离子的催化氧化活性和光催化氧化活性均较 2H-MoS₂ 有明显提高,是 2H-MoS₂ 的 3~4 倍。二硫化钼板层具有 S-MoS “三明治”式结构。Roxlo 等^[20]分析指出,2H-MoS₂ 对 S²⁻离子的氧化催化作用主要发生在 MoS₂ 板层的边

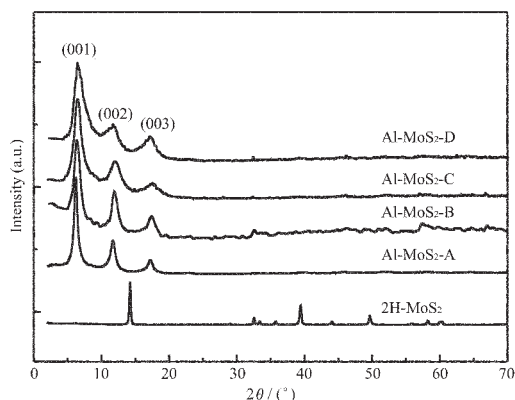


图 3 不同制备条件下 Al-MoS₂ 的 XRD 谱图

Fig.3 X-ray diffraction patterns for Al-MoS₂ samples obtained from different conditions

表2 Al-MoS₂对Na₂S的催化、光催化氧化结果Table 2 Catalytic and photocatalytic oxidation of Na₂S with Al-MoS₂ as catalysts

Sample	Light	Amount / mg	Initial oxidation rate / (mol·min ⁻¹ ×10 ⁵)	<i>r</i> / (mol·min ⁻¹ ·mg ⁻¹ ×10 ⁵)	Total O ₂ consumption / mL
Al-MoS ₂ -A	No	11	1.50	0.14	189
Al-MoS ₂ -A	Yes	10	2.06	0.21	191
Al-MoS ₂ -B	No	10	1.53	0.15	189
Al-MoS ₂ -B	Yes	11	2.22	0.22	193
Al-MoS ₂ -C	No	10	1.70	0.17	188
Al-MoS ₂ -C	Yes	10	2.52	0.25	194
Al-MoS ₂ -D	No	11	2.01	0.19	189
Al-MoS ₂ -D	Yes	10	2.92	0.29	196
2H-MoS ₂	No	11	0.41	0.04	178
2H-MoS ₂	Yes	12	0.74	0.06	182

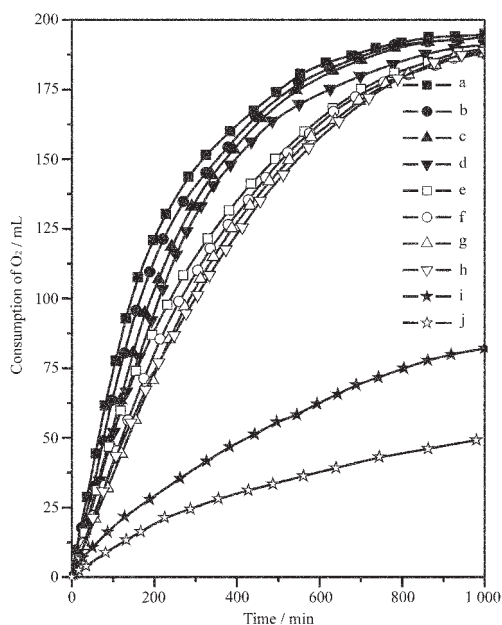
图4 Na₂S催化氧化和光催化氧化反应中耗氧量与时间的关系曲线

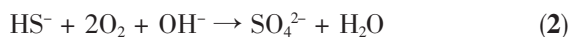
Fig.4 Curves of oxygen consumption with time in the oxidation of Na₂S catalyzed by Al-MoS₂
 Irradiation: (a) Al-MoS₂-D, (b) Al-MoS₂-C, (c) Al-MoS₂-B, (d) Al-MoS₂-A, (i) 2H-MoS₂
 Absence of light: (e) Al-MoS₂-D, (f) Al-MoS₂-C, (g) Al-MoS₂-B, (h) Al-MoS₂-A, (j) 2H-MoS₂

缘处。柱撑材料 Al-MoS₂ 保留有 2H-MoS₂ 的 MoS₂ 板层结构, 因此其对 S²⁻离子的氧化催化活性部位与 2H-MoS₂ 相同。另一方面, 对比实验表明聚合羟基铝本身对 S²⁻离子氧化反应无催化活性。经柱撑后, Al-MoS₂ 材料的粒度减小, 比表面积增大, 对应的 MoS₂ 板层边缘表面积也随之增大, 导致了材料对 S²⁻离子的氧化催化活性也随之增高。从表 2 可见, 柱撑材料

在无光照和光照条件下对硫离子氧化反应的催化活性和光催化活性的大小顺序均为 Al-MoS₂-D>Al-MoS₂-C>Al-MoS₂-B>Al-MoS₂-A, 这一顺序与它们的比表面积大小顺序相同。此外, 催化活性的大小还与材料可能存在的缺陷有关^[20]。Al-MoS₂-A 和 Al-MoS₂-B 相对较低的催化活性, 可能也与低柱化液滴加浓度的制备条件有关。低柱化液浓度对晶粒生长的抑制程度较小, 材料的缺陷较少。

从表 2 可以看出, 柱撑材料 Al-MoS₂ 与 2H-MoS₂ 的光催化活性较催化活性高。这与其所含的 2H-MoS₂ 板层的半导体性有关。2H-MoS₂ 的禁带宽度为 1.67 eV^[21], 在可见光激发下, 价带中的电子向空带跃迁, 形成电子-空穴对。此时, 吸附到催化剂表面上的 HS⁻所带的电子与价带中的空穴复合, 生成 HS[·]自由基; 而光致电子则被 O₂ 所捕获, 生成 O₂^{·-}自由基。根据 S²⁻氧化反应的反应机理^[14,22], 自由基的产生将有利于加快 S²⁻的氧化速率, 提高催化剂的催化活性。

在氧气作用下, 硫离子催化氧化的总反应式可表示为:



理论上, 温度为 294 K 时 8.2 mmol 硫离子完全氧化成 S₂O₃²⁻(式 1)和 SO₄²⁻(式 2)需要的 O₂ 量分别为 199 和 398 mL。从表 2 可知, 柱撑材料 Al-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 催化和光催化氧化 S²⁻离子的耗氧量在 188 至 196 mL 之间。UV 吸收光谱半定量分析^[23]表明氧化产物为 S₂O₃²⁻离子, 用 Ba(NO₃)₂ 溶液也没有检测到 SO₄²⁻离子。这说明在本文实验条件下, 柱撑材料 Al-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 催化氧化和光催化氧化 S²⁻的产物

为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。这一情况与 CdS 和 NiPS_3 的催化产物相同^[14,22]。

3 结 论

(1) 本文通过单分子层技术,将聚合羟基铝簇离子嵌入到二硫化钼的板层间,得到层间距从 1.48 到 1.52 nm 的铝柱撑二硫化钼。结果表明,柱撑材料的开孔距离与柱化液的滴加浓度和柱撑反应体系中 $\text{Al}:\text{MoS}_2$ 的物质的量之比有关,采用较稀浓度的柱化液和较低 $\text{Al}:\text{MoS}_2$ 物质的量之比的柱撑反应体系对制备层间距较大的铝簇柱撑二硫化钼复合材料有利。与原料 2H-MoS_2 相比,柱撑材料的颗粒度变小,比表面积增加。实验也表明,柱撑反应体系中柱化液滴加浓度越低材料的平均粒度就越大,说明高柱化液浓度会抑制晶粒的生长。

(2) 铝柱撑二硫化钼对 Na_2S 催化氧化实验表明,柱撑材料较原料 2H-MoS_2 对 Na_2S 的催化氧化活性提高 3~4 倍,这与其具有较小的颗粒度和较大的比表面积直接相关。而在光照条件下较高的催化氧化活性则与柱撑材料所含的 2H-MoS_2 的半导体性质有关。

参考文献:

- [1] Cheng S. *Catal. Today*, **1999**,**49**:303~312
- [2] Landis M E, Aufdembrink B A, Chu P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**:3189~3190
- [3] Ma Y, Suib S L, Ressler T, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:3545~3554
- [4] HOU Wen-Hua(侯文华), CHEN Ya-Shao(陈亚苟), YAN Qi-Jie(颜其洁), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**:577~581
- [5] Chrissafis K, Zamani M, Kambas K, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **1989**,**3**:145~151
- [6] Danot M, Mansot J L, Golub A S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1994**,**29**:833~841
- [7] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizábal F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**224**:87~109
- [8] Bissessur R, Haines R I, Hutchings D R, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:1598~1599
- [9] Bissessur R, Haines R I, Brüning R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:44~49
- [10] Bissessur R, Gallant D, Brüning R. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **82**:316~320
- [11] Bissessur R, Heising J, Hirpo W, Kanatzidis W. *Chem. Mater.*, **1996**,**6**:318~320
- [12] Andreev A, Khristov P, Losev A. *Appl. Catal. B*, **1996**,**7**:225~235
- [13] Manova E, Severac C, Andreev A, et al. *J. Catal.*, **1997**,**169**: 503~509
- [14] Iliev V, Prahov L, Bilyarska L, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**,**151**:161~169
- [15] LIN Bi-Zhou(林碧洲), PEI Xiao-Ke(裴小科), ZHANG Jin-Fei(张进飞), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:1023~1028
- [16] Nakagaki S, Mangrich A S, Wypych F. *Inorganica Chimica Acta*, **1997**,**254**:213~217
- [17] Akitt J W, Greenwood N N, Khandelwal B L, et al. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**,**5**:604~610
- [18] Schöllhorn R, Weiss A. *J. Less-Common Met.*, **1974**,**36**:229~236
- [19] LU Qi(陆琦), LEI Xin-Rong(雷新荣), TANG Zhong-Dao(汤中道), et al. *Dizhi Keji Qingbao(Geological Science and Technology Information)*, **2001**,**20**(1):91~99
- [20] Roxlo C B, Daage M, Leta D P, et al. *Solid State Ionics*, **1986**, **22**:97~104
- [21] Kam K K, Parkinson B A. *J. Phys. Chem.*, **1982**,**86**:463
- [22] Kamat P V, Ebbesen T W, Dimitrijević N M, et al. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1989**,**157**:384~389
- [23] Fischer H, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D. *Chem. Eng. Technol.*, **1997**,**20**:462~468