

# 硫钼簇 OER 催化剂 $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$ 的合成及催化特性

李婷婷, 陈宝宽, 毕研峰

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要** 析氧反应(OER)在可再生能源技术电解水中发挥着重要作用,但 OER 反应动力学缓慢,严重制约着其催化性能和实际应用。因此设计合成高效、耐用且廉价的 OER 电催化剂是解决这一问题的有效方法。硫钼簇分子催化剂在这一领域表现出良好的发展势头,但设计与合成该类分子基催化剂具有极大的挑战性。本文在溶剂热的条件下通过自组装的合成方式成功制备了一例有机基团官能化的硫钼簇化合物,其分子式为  $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$  (1)。通过单晶 X-射线衍射、粉末 XRD 衍射、X-射线光电子能谱分析、红外光谱分析、元素分析以及热重分析对其进行了表征。电催化 OER 显示在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下的过电势为 389 mV, Tafel 斜率为  $71.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 并且在室温条件下具有良好的催化稳定性。

**关键词** 硫钼簇化合物; 自组装; 催化剂; 析氧反应

**中图分类号** O612

**文献标识码** A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Synthesis and OER Catalytic Properties of a Molybdenum Sulfur Cluster Compound $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$

LI Tingting, CHEN Baokuan, BI Yanfeng

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract** Oxygen evolution reaction (OER) plays an important role in the electrolysis of water with renewable energy technology, but the slow kinetics of OER reaction seriously restricts its catalytic performance and practical application. Therefore, it is an effective way to design and synthesize an efficient, durable and inexpensive OER electrocatalyst for the problem. Molybdenum sulfur cluster-based molecular catalysts have shown a good momentum of development in this field. However, it is still highly challenging to design and synthesize such molecular catalysts. In this paper, a novel organic functionalized sulfur molybdenum cluster compound was successfully prepared by self-assembly under solvothermal conditions, and the molecular formula was  $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$  (1). It was characterized by single crystal X-ray diffraction, powder XRD diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, elemental analysis and thermogravimetric analysis. The performance of compound 1 as an OER electrocatalyst showed that the overpotential was 389 mV at a current density of  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , the Tafel slope was  $71.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , and it had good catalytic stability at room temperature.

**收稿日期**: 2021-04-09

**基金项目**: 国家自然科学基金委员会, 重大研究计划培育项目(91961110); 辽宁石油化工大学科研启动基金国家自然科学基金(2019XJL-019)资助

**通讯作者**: 陈宝宽, 男, 汉族, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 多酸化学, E-mail: chenbaokuan@lnpu.edu.cn; 毕研峰, 男, 汉族, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 团簇化学, E-mail: biyanfeng@lnpu.edu.cn.

**Key words** molybdenum sulfide cluster compound; self-assembly; catalyst; oxygen evolution reaction (OER)

随着现代社会的快速发展,人类对于清洁能源的需求越来越大。在过去的几十年中,利用分解水通过析氧反应(OER)产生  $O_2$  和析氢反应(HER)产生  $H_2$  已取得突破性进展<sup>[1-4]</sup>。析氧反应(OER)是水分解反应的半个反应之一,其中涉及到四个电子的缓慢转移,反应过程中加入催化剂可以获得快速反应动力。贵金属可有效降低过电势同时在反应中显示出高的催化活性,但高昂的价格限制了其作为电催化剂的广泛应用<sup>[5-7]</sup>,因此寻找可用于 OER 中有效的电催化剂仍是一项重大的挑战。钒,钼和钨的金属络合物是早期过渡金属络合物中涉及许多化学领域的一类化合物<sup>[8-15]</sup>。它们分子组成的多样性和独特的氧化还原特性使其在电催化<sup>[15-19]</sup>,医学<sup>[20,21]</sup>,磁性<sup>[22,23]</sup>或超分子化学<sup>[24-26]</sup>领域有广泛的应用。在设计合成催化剂过程中,研究者们通过引入金属原子以提高催化剂催化活性位点的数量。硫原子广泛地存在于生命物质和环境并且具有举足轻重的地位。它与金属形成的化合物在各个领域均有应用<sup>[27,28]</sup>。近年来,国内外在电催化性质方面的研究取得了一定进展,如 2016 年, Kim 课题组通过溶剂热的方法合成了均相硫化双金属有机骨架化合物,并作为 OER 的有效电催化剂。在 1 M KOH 中的氧气析出反应中,  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下(1.563 V vs. RHE)显示出 333 mV 的低过电势,并且 Tafel 斜率仅为  $48.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ <sup>[29]</sup>。2019 年, Bora 报道了活性分子单体  $\text{MoS}_4^{2-}$  衍生的聚合物链  $\alpha\text{-MoS}_3$  在电催化析氢反应中的应用,并且与  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$  催化性能进行对比,结果表明,相比于二聚和三聚硫代钼酸盐催化剂,在单体硫代钼酸酯衍生的催化剂中可用于电化学反应的表面部位的位点更多,催化性能更好<sup>[30]</sup>。2020 年, Zhong 等人设计合成含硫修饰的过渡金属铁有机框架化合物  $\text{Fe}_{\text{MOFS}}\text{-SO}_3$ , 其作为电催化剂在 OER 反应中表现出优异的性能,在电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  过电势为 218 mV,且 Tafel 斜率非常低仅为  $36.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ <sup>[31]</sup>。科学家们的前期探索表明硫原子与过渡金属形成的配合物作为电催化剂在 OER 反应中具有良好的应用前景。

尽管硫钼簇化合物在 OER 电催化剂中具有高活性及稳定性,但新的硫钼的化合物的设计与合成却极具挑战性。基于本课题组前期的工作<sup>[7]</sup>,本文以  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$  和 3-巯基-1-2-4-三唑为硫钼簇前驱体在 N-甲基咪唑中通过自组装的方式合成了一例新型有机基团官能化的硫钼簇。通过 X-射线单晶衍射,元素分析以及热重分析确定了分子结构和组成,其分子式为  $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$ (1),并对此化合物进行了 OER 性能研究。结果显示 1 可以作为电催化剂对析氧反应可以进行有效催化,该催化剂在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下的过电势为 389 mV,并且在 1.60 V vs. RHE 计时电位下催化测试可长达 12 h,计时电流曲线仍保持不变,而且几乎未衰弱,该催化剂在室温条件下表现出具有较长时间的电催化活性和良好的催化稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

仪器: Bruker D8 QUEST 单晶 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司), D8 Advance 粉末 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司), Q600 热重-差热分析仪(美国 TA 公司), FTIR-660+610 红外光谱仪(安捷伦科技有限公司), ESCALAB 250XiX-射线光电子能谱(美国赛默飞世尔科技有限公司), CHI66E 电化学工作站(上海辰华)。

试剂:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (分析纯,天津市大茂化学试剂厂),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (优级纯,上海沪实验室器材股份有限公司), 3-巯基-1-2-4-三唑(分析纯,上海安耐吉化学技术有限公司), N-甲基咪唑(分析纯,上海安耐吉化学技术有限公司)。

### 1.2 合成

称取  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$  (0.050 g, 0.217 mmol) 和 3-巯基-1-2-4-三唑 (0.050 g, 0.495 mmol) 于 20 mL 高压釜中,加入 N-甲基咪唑 (5 mL), 搅拌 15 min 使其完全溶解。放入鼓风烘箱中升温至  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化 3 D, 然后以  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  的降温速率降至室温, 得到红色菱形状晶体。用 N-甲基咪唑溶液 (5 mL  $\times$  3 次) 洗涤后再用水快速洗涤, 并在室温下干燥。产率: 约 55% (基于  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$ )。通过解析晶体结构、元素分析及热重分析得出化合物 1 的分子式为:  $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$ 。IR:  $3118(\nu_{\text{C-H}})$ ,  $1542(\nu_{\text{C-C}})$ ,  $1217(\nu_{\text{C-N}})$ ,

1100( $\nu_{\text{Mo-N}}$ ), 963( $\nu_{\text{Mo-O}}$ ), 751( $\nu_{\text{Mo-O}}$ ), 452( $\nu_{\text{Mo-S}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Mo<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> 元素分析计算值:C 24.75%, H 3.10%, N 14.43%。实验值:C 24.68%, H 3.08%, N 14.52%。

### 1.3 化合物 1 的晶体数据

挑选尺寸合适且质量较好的晶体颗粒,低温 150 K 条件下在 Bruker D8 QUEST 单晶 X-射线衍射仪上收集衍射数据,利用石墨单色器,Mo-K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ )进行测试其结构,多重扫描技术吸收校正和经验吸收校正相结合。晶体结构通过直接法使用 SHELXL 程序解析出化合物 1 的结构,并且使用 SHELXTL 的全矩阵最小二乘法进行了结构精修<sup>[32]</sup>。主要的晶体学参数参见表 1,主要的键长和键角参见表 2。

表 1 化合物 1 的晶体学数据表

关键项	取值	关键项	取值
Chemical formula	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	$\gamma / (^{\circ})$	90
$M_w$	776.37	V/nm <sup>3</sup>	2.5256(2)
Crystal system	Monoclinic	Z	4
Space group	P 2 <sub>1</sub> /c	$D_c / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.042
Temperature/K	150	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.681
$a / \text{nm}$	0.90904(5)	$F(000)$	1528
$b / \text{nm}$	0.92389(5)	$R_{\text{int}}$	0.079
$c / \text{nm}$	3.01419(17)	$^a R_1$	0.1294
$\alpha / (^{\circ})$	90	$^b wR_2$	0.3259
$\beta / (^{\circ})$	93.921(2)	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$	(2.368-2.774) $\cdot 10^{-3}$

注: $a: R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $b: wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$ 。

表 2 化合物 1 的金属配位键长

配位键	键长	配位键	键长	配位键	键长
Mo(1)-O(2)	1.698(15)	Mo(1)-Mo(2)	2.827(2)	Mo(2)-S(2)	2.332(6)
Mo(1)-O(4)	2.155(16)	Mo(2)-O(1)	1.675(14)	Mo(3)-O(6)	1.580(2)
Mo(1)-N(1)	2.198(19)	Mo(2)-O(3)	2.170(16)	Mo(3)-O(5)	1.640(2)
Mo(1)-N(3)	2.271(19)	Mo(2)-N(7)	2.219(18)	Mo(3)-O(3)	1.712(14)
Mo(1)-S(1)	2.306(7)	Mo(2)-N(5)	2.245(18)	Mo(3)-O(4)	1.720(17)
Mo(1)-S(2)	2.336(6)	Mo(2)-S(1)	2.327(7)	Mo(3)-O(6)	1.580(2)

## 2 结构与讨论

### 2.1 化合物 1 的单晶结构

化合物 1 结晶于单斜晶系, P 2<sub>1</sub>/c 空间群。分子结构如图 1(a) 所示, 每个不对称结构单元中包含两个金属中心 Mo, 两个 O 原子和两个 S 原子, 一个 MoO<sub>2</sub><sup>2-</sup> 和四个甲基咪唑基团。值得指出的是甲基咪唑不但起到了反应介质溶剂的作用, 也起到了有机配体的作用。相邻的钼原子通过两个桥接的  $\mu_2$ -S<sup>2-</sup> 相连接。通过对金属中心的价键计算结合键长可知, 两个钼金属中心均为五价。Mo<sub>1</sub> 和 Mo<sub>2</sub> 两个金属中心都处于一个六配位的多面体环境中, 每个金属中心钼分别与两个硫原子, 两个氧原子和两个甲基咪唑基团中的氮原子进行配位形成扭曲的八面体几何配位构型。其中, Mo-S 的键长在 0.2306(7) - 0.2336(6) nm 之间, S-Mo-O 键角在 86.6(4)<sup>°</sup>-103.7(5)<sup>°</sup> 之间, 化合物的键长和键角均与文献中报道的 Mo 配合物的键长键角数值相接近<sup>[33]</sup> 如图 1(b) 所示, 邻近的两个化合物 1 超分子通过 C-H...O 氢键形成一个一维线形链状结构 (C(3)-H(3)...O(6) = 0.31101 nm, 键角为 123<sup>°</sup>)。图 1(c) 为邻近的一维线形链进一步通过另一个 C-H...O 氢键形成一个二维层状结构 (C(11)-H(11)...O(6) = 0.31599 nm, 键角为 158<sup>°</sup>)。图 1(d) 所示, 最终通过 C(8)-H(8B)...O(1) = 0.34540 nm, 键角为 147<sup>°</sup> 氢键构筑成一个二维双层网状结构。结果表明, 非共价键的弱相互作用在该化合物中形成最终的超分子网络起到了重要作用。

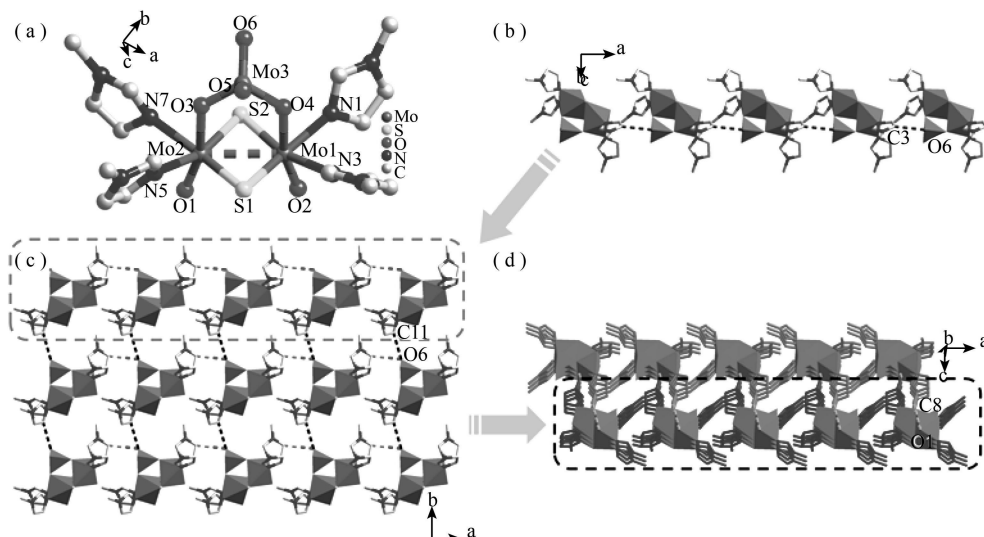


图1 (a)化合物1的配位环境图;(b)化合物1的一维链状结构;(c)化合物1的二维层状结构;(d)化合物1的二维双层网状结构

## 2.2 化合物1的XPS分析曲线

为进一步验证化合物1的组分及价态,我们进行XPS表征,并利用XPSPEAK41分峰软件进行分析。如图2所示证实了化合物1中含有Mo、S、C、O和N元素,不含有其它杂质。Mo3d的XPS光谱,在230.9 eV和234.1 eV处的峰分别对应于Mo3d<sub>5/2</sub>和Mo3d<sub>3/2</sub>,结合能在225.6 eV为Mo-S的峰<sup>[7]</sup>。在对于S2p的XPS光谱,在161.4 eV和162.5 eV处的峰分别对应于S2p<sub>3/2</sub>和S2p<sub>1/2</sub><sup>[34]</sup>。在图2d中可以清晰地观察到N1s的主峰位置在397.6 eV<sup>[35]</sup>,C1s的主峰位置在284.7 eV。在O1s光谱中,结合能为530.6 eV<sup>[36]</sup>。

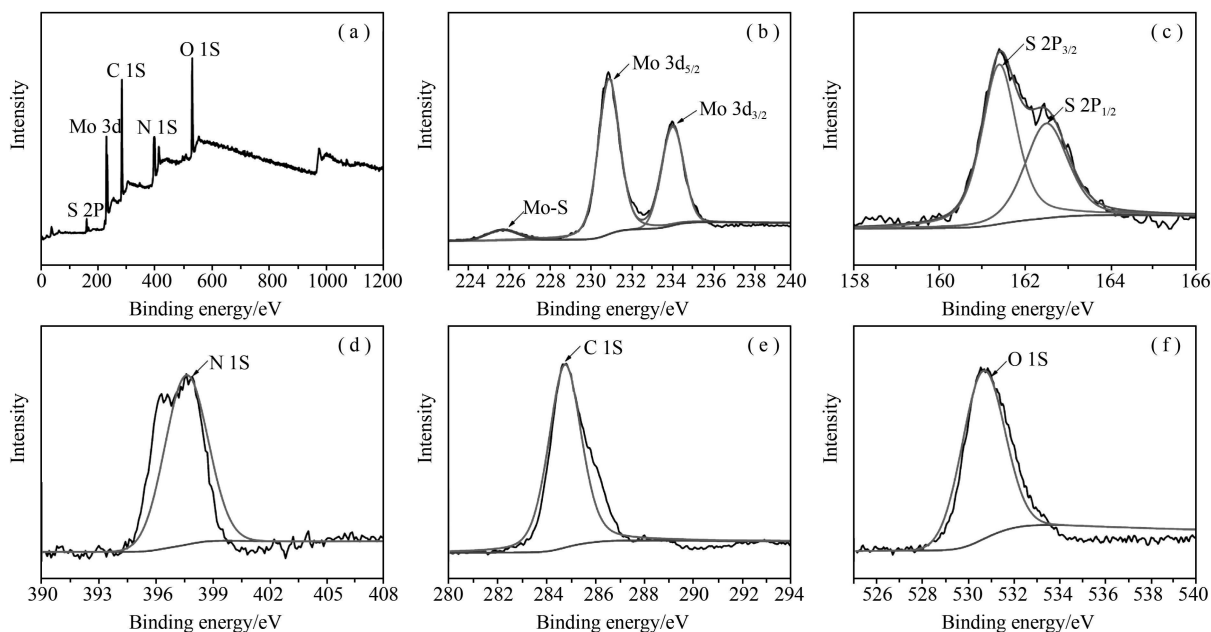


图2 化合物1的XPS光谱图

## 2.3 化合物1的热重分析曲线

TGA是在热重-差热分析仪Q600上进行测试的,该分析在氮气气氛下以10 °C/min的加热速率从室温加热到900 °C。图3(a)为化合物1的热重分析曲线,热重分析曲线表明:化合物1的失重主要包括3部分:(1)在320 °C之前,化合物的质量缓慢地减少,失重2.80%,这是由于晶体表面所吸附的溶剂分子的损失造成的;(2)当温度超过320 °C,化合物的失重急剧下降,其重量损失达到42.37%,这可能归因于外围的N-甲基咪唑配体的分解;(3)当温度超过360 °C,化合物中心骨架结构开始逐渐坍塌且中间一直没有明显的失重平台,此时重量损失66.30%,最终到800 °C时,化合物基本分解完全得到稳定的残余物MoS<sub>2</sub>(图3(b))。

X-射线粉末衍射测试可以检测出化合物1的纯度。图3(c)是化合物1的粉末衍射图,该化合物是在Si-

emans D 5005 衍射仪上进行测试,其中  $\text{Cu-K}\alpha(\lambda=0.15418 \text{ nm})$  辐射在  $5^\circ\text{-}50^\circ$  范围内。我们从图中可以很直观清楚的看到测试的实验数据(红线)和模拟出的理论数据(黑色)基本相吻合,此结果表明合成出的化合物 1 纯度很高,可以用来继续进行后续的一系列的表征及性质测试。

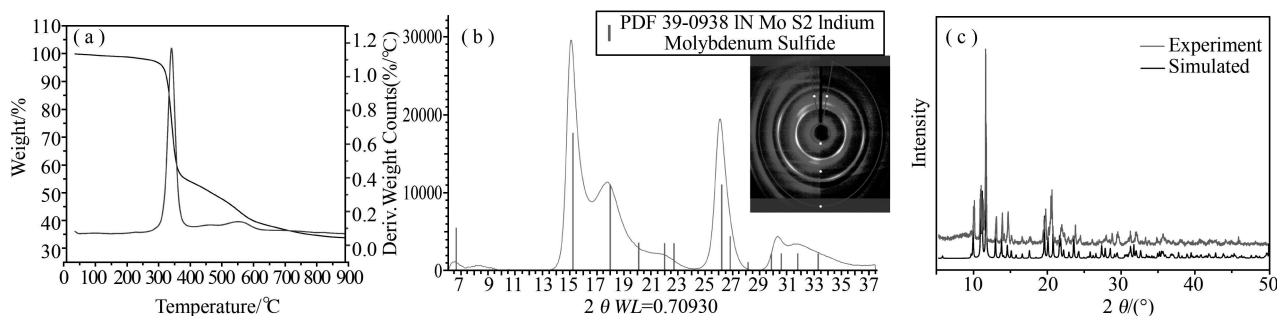


图 3 (a) 化合物 1 的热重曲线; (b) 化合物 1 的热重残余物 XRD 谱图; (c) 化合物 1 的粉末衍射曲线

## 2.4 化合物 1 的电催化性质

工作电极的制备:称取处理后的样品 1 mg, 2 mg, 3 mg(预先在  $80^\circ\text{C}$  真空中干燥 10 h), 分别溶解在  $50 \mu\text{L}$  甲醇和  $50 \mu\text{L}$  DMF 的混合溶液中并超声 30 min 分散成均相溶液。分别把溶液滴在碳纸的正反面(碳纸的面积为  $0.5 \times 2 \text{ cm}^2$ )。接下来,把负载有催化剂的碳纸在  $80^\circ\text{C}$  真空中干燥 10 h,冷却后作为工作电极。测试出不同化合物各自的最佳负载量,然后在最佳负载量的基础上制样并进行后续的电化学催化测试<sup>[37]</sup>。

析氧反应电化学测试:电化学测试是利用电化学工作站典型的三电极体系并且在碱性溶液中进行测试的。三电极分别是:负载催化剂的碳纸作为工作电极,碳棒作为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$ (饱和  $\text{KCl}$  溶液)作为参比电极。可逆氢电极下的电位是根据能斯特方程进行计算  $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.098 + 0.0592 \times 14$ 。根据公式计算过电位  $\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23\text{V}$ <sup>[38]</sup>。在氮气饱和的  $1.0 \text{ M KOH}$  电解质中以  $5 \text{ mV/s}$  的扫描速率进行线性伏安扫描(LSV)以获得极化曲线。为了计算催化剂的双层电容( $C_{\text{dl}}$ ),测试了催化剂在不同扫描速率  $10\text{-}60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的循环伏安曲线(CV)。为了测试催化剂性能的稳定性,稳定性实验是在过电势为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下进行的。

化合物 1 在  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KOH}$  溶液中进行测试。其扫描速度均是在  $5 \text{ mV/s}$  的条件下测试得到的 LSV 的极化曲线。如图 4(a)所示,化合物 1 的最佳负载量为  $2 \text{ mg/cm}^2$ 。化合物 1 在最优负载量且电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下其过电位为  $389.0 \text{ mV}$ (图 4(b))。Tafel 斜率是评估电催化剂的一个关键标准,从图 4(c)我们可以很清晰的看出化合物 1 的塔菲尔斜率为  $71.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,表明化合物 1 有较快的电子交换能力和电催化性能。有效的电化学表面积(ECSA)可以了解到催化剂的催化活性,有效表面积越大,暴露的活性位点越多,催化活性越高。为了获得有效的电化学表面积(ECSA),测试了化合物不同扫描速率( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  到  $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )下的循环伏安曲线(CV)(图 4(d)),根据不同扫描速率的循环伏安曲线计算出化合物的双层电容( $C_{\text{dl}}$ )。在  $1.2125 \text{ V vs. RHE}$  下根据  $\Delta J/2 = (J_a - J_c)/2$  计算出不同扫描速度下的电流密度,如图 4(e)所示,计算出化合物的电化学  $C_{\text{dl}}$  为  $3.21 \text{ mF/cm}^2$ 。表明了化合物 1 具有较大的电化学表面积。为了测定化合物催化过程中的稳定性,在  $1.60 \text{ V vs. RHE}$  计时电位下测试了 12 h,如图 4(f)是化合物 1 的计时电流曲线,此过程中曲线保持不变并且几乎未衰弱,表明化合物 1 具有长时间的电催化活性和催化稳定性。根据相关文献<sup>[31]</sup>我们对催化剂的活性位点和反应机理作了如下推断:在整个催化反应过程中,催化剂的活性应归因于催化剂中的钼离子。催化剂中的钼离子可以吸附一个  $*\text{OH}$ ,被吸附的  $*\text{OH}$  与另一个  $*\text{OH}$  反应生成水分子并形成一个新的被吸附的  $*\text{O}$ ,两个  $*\text{O}$  结合形成  $*\text{O}_2$ ,最终以  $\text{O}_2$  的形式离开催化剂。

## 3 结论

本文利用  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$  和 3-巯基-1-2-4-三唑在 N-甲基咪唑溶剂中通过自组装的方式得到了一例新型的有机基团官能化的三核硫钼簇化合物  $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_4(\text{MoO}_4)]$ (1)。通过单晶 X-射线衍射、PXRD、TGA、FT-IR 等表征手段对其结构进行表征,并且研究化合物 1 的 OER 性能,实验结果表明化合物 1 在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下的过电势为  $389 \text{ mV}$ ,可有效降低过电势。化合物 1 经过 12 h 的析氧反应后,反应活性并没有降低,说明其具有良好的催化稳定性,可作为良好的电催化剂广泛应用。该化合物的设计与合成不但扩大了硫钼簇的类型,也为设计合成其它有机基团官能化的硫钼簇起到了借鉴作用。该化合物也

可以作为制备氮掺杂碳包覆“明星分子”二硫化钼二维材料的前驱体。

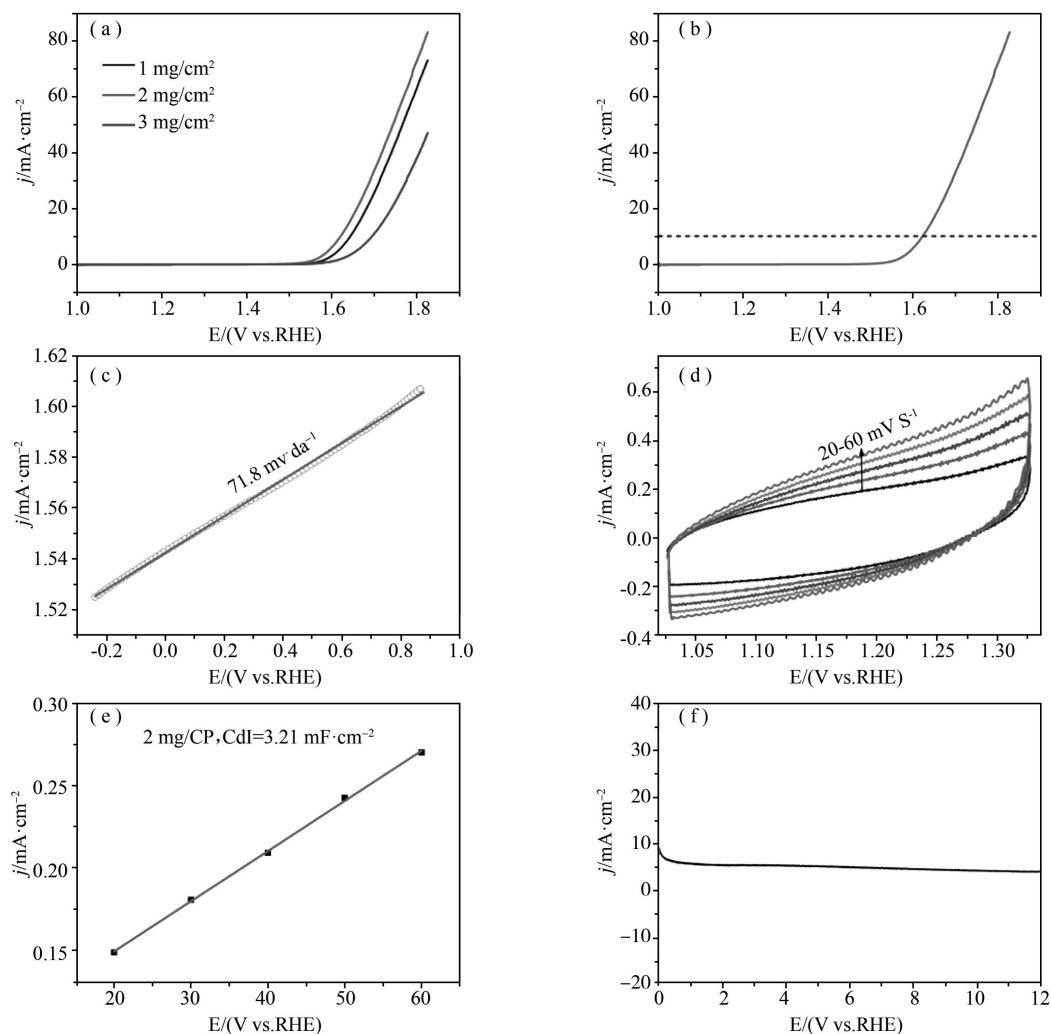


图4 (a)化合物1在不同负载量下的 LSV 曲线; (b)电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下的 LSV 曲线; (c)塔菲尔斜率图; (d)循环伏安曲线; (e)电流密度图; (f)计时电流曲线

## 参 考 文 献

- [1] Luo J, Im J H, Mayer M T, et al. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts[J]. Science, 2014, 345(6204): 1593-1596.
- [2] Zhang B, Zheng X, Voznyy O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts[J]. Science, 2016, 352(6283): 333-337.
- [3] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [4] Dong C, Kou T, Gao H, et al. Eutectic-derived mesoporous Ni-Fe-O nanowire network catalyzing oxygen evolution and overall water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(5): 1701347.
- [5] Zhang J, Liu J, Xi L, et al. Single-atom Au/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: probing the origin of activity for oxygen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(11): 3876-3879.
- [6] Ye S H, Shi Z X, Feng J X, et al. Activating CoOOH porous nanosheet arrays by partial iron substitution for efficient oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(10): 2672-2676.
- [7] Zhang M, Chen M, Bi Y, et al. A bimetallic  $\text{Co}_4\text{Mo}_8$  cluster built from  $\text{Mo}_8$  oxothiomolybdate capped by a  $\text{Co}_4$ -thiacalix [4] arene unit: the observation of the Co-Mo synergistic effect for binder-free electrocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(20): 12893-12899.
- [8] 李季坤, 魏传平, 胡长文. 无机-有机杂化铜钒酸盐  $\text{Cu}(\text{eIM})_6[\text{V}_4\text{O}_{12}]$  的合成及其硫醚氧化催化性能[J]. 科学通报, 2018, 63: 3342-3349.
- [9] 黄现强, 甄妮, 胡长文. 多金属氧簇催化化学研究进展[J]. 中国科学·化学, 2020, 50: 1064-1092.
- [10] 孟晓宇, 栾庆洁, 刘丽君. 咪唑类酸性离子液体修饰磷酸盐催化剂在酯化反应中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2017, 30(4): 27-32.
- [11] 李季坤, 吴仁涛, 胡长文, 等. 无机-有机杂化钴钒酸盐  $\text{Co}(\text{vIM})_{14}[\text{V}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的合成、结构及 CEES 氧化催化性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(3): 76-80.

- [12] 肖格, 黄译娇, 马凤娟, 等. 多酸基配合物  $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PmoO}_{40})$  的合成、结构及表征[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(5): 38-41.
- [13] Huang X Q, Qi Y Q, Gu Y X, et al. Imidazole-directed fabrication of three polyoxovanadate-based copper frameworks as efficient catalysts for constructing C-N bonds[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(31): 10970-10976.
- [14] Dou M Y, Huang X Q, Yang G Y. Two inorganic-organic hybrid silver-polyoxometalates as reusable catalysts for one-pot synthesis of propargylamines via a three-component coupling reaction at room temperature[J]. Cryst Eng Comm, 2020, 22(15): 2642-2648.
- [15] Chen B K, Huang X Q, Wang B, et al. Three new imidazole-functionalized hexanuclear oxidovanadium clusters with exceptional catalytic oxidation properties for alcohols[J]. Chem Eur J, 2013, 19: 4408-4413.
- [16] Guan B Y, Yu L, Lou X W. General synthesis of multishell mixed-metal oxyphosphide particles with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(9): 2386-2389.
- [17] Keita B, Kortz U, Holzle L R B, et al. Efficient hydrogen-evolving cathodes based on proton and electron reservoir behaviors of the phosphotungstate  $[\text{H}_7\text{P}_5\text{W}_{18}\text{O}_{184}]^{33-}$  and the Co(II)-containing silicotungstates  $[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{30}\{\text{Co}_9\text{C}_{12}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_3\}]^{5-}$  and  $[\{\text{Co}_3(\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\beta\text{-SiW}_5\text{O}_{29}\text{OH})_2\}_2]^{22-}$ [J]. Langmuir, 2007, 23(19): 9531-9534.
- [18] Keita B, Lu Y W, Nadjo L, et al. Salient electrochemical and electrocatalytic behaviour of the crown heteropolyanion  $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184} \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(10): 720-726.
- [19] Banerjee A, Bassil B S, Rösenthaller G V, et al. Diphosphates and diphosphonates in polyoxometalate chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(22): 7590-7604.
- [20] Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, et al. Antitumour effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in vitro and in vivo models[J]. British Journal of Cancer, 2008, 98(2): 399-409.
- [21] Yanagie H, Ogata A, Mitsui S, et al. Anticancer activity of polyoxomolybdate[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2006, 60(7): 349-352.
- [22] Lisnard L, Mialane P, Dolbecq A, et al. Effect of cyanato, azido, carboxylato, and carbonato ligands on the formation of cobalt (II) polyoxometalates: characterization, magnetic, and electrochemical studies of multinuclear cobalt clusters[J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13(12): 3525-3536.
- [23] Mialane P, Dolbecq A, Sécheresse F. Functionalization of polyoxometalates by carboxylato and azido ligands: macromolecular complexes and extended compounds[J]. Chemical Communications, 2006 (33): 3477-3485.
- [24] Mal S S, Dickman M H, Kortz U, et al. Nucleation process in the cavity of a 48-tungstophosphate wheel resulting in a 16-metal-centre iron oxide nanocluster[J]. Chemistry-A European Journal, 2008, 14(4): 1186-1195.
- [25] Bassil B S, Mal S S, Dickman M H, et al. 6-peroxo-6-zirconium crown and its hafnium analogue embedded in a triangular polyanion:  $[\text{M}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{18-}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(21): 6696-6697.
- [26] Song Y F, McMillan N, Long D L, et al. Design of hydrophobic polyoxometalate hybrid assemblies beyond surfactant encapsulation[J]. Chemistry-A European Journal, 2008, 14(8): 2349-2354.
- [27] Gibney B R, Wang H, Kampf J W, et al. Structural evaluation and solution integrity of alkali metal salt complexes of the manganese 12-metallacrown-4(12-MC-4) structural type[J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35(21): 6184-6193.
- [28] Stemmler A J, Barwinski A, Baldwin M J, et al. Facile preparation of face differentiated, chiral 15-metallacrown-5 complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(47): 11962-11963.
- [29] Ganesan V, Ramasamy P, Kim J. Hierarchical  $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{55}\text{S}_8$  nanosheet-assembled hollow nanocages: Superior electrocatalyst towards oxygen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 5985-5992.
- [30] Seo B, Jung G Y, Lee S J, et al. Monomeric  $\text{MoS}_4^{2-}$ -derived polymeric chains with active molecular units for efficient hydrogen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2019, 10(1): 652-662.
- [31] Feng K, Zhang D, Liu F, et al. Highly efficient oxygen evolution by a thermocatalytic process cascaded electrocatalysis over sulfur-treated Fe-based metal-organic-frameworks[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(16): 2000184.
- [32] Sheldrick G M. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination[J]. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 2015, 71(1): 3-8.
- [33] Li Y, Lu J, Cui X B, et al. Syntheses, structures and third-order non-linear optical properties of homometal clusters containing molybdenum[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(1): 363-369.
- [34] Chen T T, Wang R, Li L K, et al. MOF-derived  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$  embedded in tri-doped carbon hybrids for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 44: 90-96.
- [35] Wang Y, Kang W, Cao D, et al. A yolk-shelled  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-CN}$  nanocomposite derived from a metal-organic framework as a high performance anode for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(11): 4776-4782.
- [36] Li H, Qian X, Xu C, et al. Hierarchical porous  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{nitrogen-doped carbon}@ \text{MoS}_2$  polyhedrons as pH universal electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(34): 28394-28405.
- [37] Shi C, Chen M, Han X, et al. Thiocalix [4] arene-supported tetradecanuclear cobalt nanocage cluster as precursor to synthesize  $\text{CoO}/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CN}$  composite for supercapacitor Application[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(6): 1329-1335.
- [38] Guan B Y, Yu L, Lou (David) X W. General synthesis of multishell mixed-metal oxyphosphide particles with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(9): 2386-2389.