

# 多钼酸化合物循环伏安特性的研究进展

李生玲<sup>1</sup>, 刘建慧<sup>2</sup>, 张蕊<sup>1</sup>, 耿嘉琦<sup>1</sup>, 迟美奇<sup>1</sup>, 郭丽平<sup>1</sup>, 陈哲<sup>1</sup>, 于晓洋<sup>1</sup>

(1. 吉林化工学院 化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132000; 2. 山东省烟台生态环境监测中心, 山东 烟台 264004)

**摘要:** 随着现代社会的发展, 能源危机早已成为人类面临的重要难题之一。积极寻找新能源来代替非可再生资源迫在眉睫。多钼酸化合物是一类重要的多酸化合物, 结构多样, 性能优异, 具有较好的电化学性质, 在电化学领域中有良好的应用前景。本文针对多钼酸化合物的循环伏安特性及其影响因素进行了归纳总结, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** 多钼酸盐; 电化学行为; 循环伏安特性; 影响因素

**中图分类号:** O611.63    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1673-8020(2021)01-0073-08

多金属氧酸盐(POMs), 简称“多酸”, 是与同多酸(如同多阴离子)和杂多酸(如杂多阴离子)相关的化学<sup>[1]</sup>。因为多酸化合物的组成与结构具有多样性<sup>[2]</sup>, 而且在储能<sup>[3]</sup>、催化<sup>[4-5]</sup>、磁性<sup>[6]</sup>、电致变色<sup>[7]</sup>、医学<sup>[8]</sup>、电化学<sup>[9-10]</sup>、光化学<sup>[11]</sup>等多个领域都有广泛的应用前景, 所以, 目前多酸化学已成为无机化学中最重要的分支之一。

随着经济的快速发展, 能源危机早已成为我们不可忽略的问题, 目前节约非可再生资源 and 开发寻找新能源是解决能源危机的关键, 因而研究出具有电化学性能的多酸材料已经受到越来越多科研工作者的关注。多酸具有精确的电化学性质, 如氧化还原电位和存储的电子数, 而且可以通过加入具有氧化还原活性的过渡金属中心(如: Mo、W、V 等)对多酸的结构进行化学修饰<sup>[6]</sup>。除此之外, 多酸具有较好稳定性, 可以可逆、快速、逐步的转移多个电子而不分解, 这使得它们可以成为电催化剂材料<sup>[12-13]</sup>。

自 1826 年制备出第一个多钼酸盐—12-钼磷酸铵至今, 已经有大量的结构多样的钼酸盐被报道<sup>[14]</sup>。这些多钼酸盐的种类繁多<sup>[15]</sup>, 包括同多钼酸(如: Mo<sub>3</sub>、Mo<sub>4</sub>、Mo<sub>6</sub>、Mo<sub>7</sub>、Mo<sub>8</sub> 等)<sup>[16-22]</sup>和杂

多钼酸(如: PMo<sub>12</sub>、PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>、SiMo<sub>12</sub>)<sup>[23-24]</sup>。这些多钼酸盐展现了不同的性能, 其电化学性能也引起了众多科研工作者的关注。

## 1 电化学检测方法

电化学性质的检测方法有很多, 目前常见的有: 循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)、计时电量法(CC)、方波伏安法(SWV)和差分脉冲法(DPV)等<sup>[25-29]</sup>。

### 1.1 循环伏安法(CV)

CV 是一种常见的电化学性质检测方法, 是在不同扫描速率下, 记录电势与电流的关系的曲线, 它能够测量电极反应的参数, 观察扫描电势范围内可能发生哪些反应, 判断氧化还原反应步骤和机理等, 常作为研究一个新的电化学体系的首选的研究方法。在检测过程中, 测量结果会受到如摩尔配比、pH 值、扫描速率、电解液、电极材质等因素的影响<sup>[30-31]</sup>。

### 1.2 计时电流法(CA)

CA 可作为电化学性质检测的另一种方法,

收稿日期: 2020-09-18; 修回日期: 2020-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(21902058)

第一作者简介: 李生玲(1986—), 女, 吉林吉林人, 硕士研究生, 研究方向为无机有机杂化材料的合成与性能研究。E-mail: 596403483@qq.com

通信作者简介: 于晓洋(1980—), 女, 吉林通化人, 副教授, 博士, 研究方向为无机有机杂化材料的合成与性能研究。E-mail: 283188913@qq.com

它是测量时间和电流强度的关系,可用于快速检测。CA 法所得到的电流峰值远高于 CV 法产生的电流峰值,具有更高的灵敏度,但是与 CV 法相比,它获取电化学反应的信息相对较少。

### 1.3 计时电量法(CC)

CC 通常用于探索电极表面的吸附现象,是用来检测电极表面吸附量的一种方法,它所测的是电解池线路中流过的电荷,而不是时间和电流强度的关系。

### 1.4 方波伏安法(SWV)

SWV 可用于物质的动力学研究和定量分析,在农业、医疗临床和通讯等多个领域都具有广泛的应用。

### 1.5 差分脉冲法(DPV)

DPV 也是电化学性质检测的一种手段,具有较高的分辨力,可进行多元素多物质的检测。

涉及到电化学的检测方法有很多, CV 是最常见的一种电化学检测方法,与其他方法相比, CV 根据曲线形状可判断电极反应的可逆程度或新相形成的可能性,常用来测量电极反应参数。目前已经有一些文献报道了基于钼的多酸化合物的循环伏安特性,然而很少有文章对这类化合物的循环伏安特性进行总结。本文将从基于钼的多酸化合物的循环伏安特性进行概括和总结,并展望其发展前景。

## 2 多钼酸化合物循环伏安特性的研究进展

至今为止,现已报道的具有循环伏安特性的多钼酸盐化合物有很多,根据组成不同,可将多钼酸盐化合物分为同多钼酸和杂多钼酸。

### 2.1 同多钼酸

#### 2.1.1 $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$

2010 年苏方勇等<sup>[16]</sup>以乙二胺为模板,利用水热合成技术得到  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$  (1),用 CV 法研究了 1 的碳糊电极(1-CPE)在醋酸-醋酸钠缓冲溶液( $\text{pH}=3.84$ )中的循环伏安特性(图 1)在  $-400\sim+700$  mV 的电压范围内,出现了 3

对氧化还原峰,  $E_{1/2} = +50$  mV (I),  $+240$  mV (II) 和  $+420$  mV (III),可分别归属为 3 个两电子钼氧体系的氧化还原过程。改变扫描速度后,扫描范围在  $50\sim 300$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  内,当扫描速率增大时,阴极和阳极峰电流不断增加,  $I_c$  与  $V$  呈线性关系,说明该电极电化学过程表面受限。

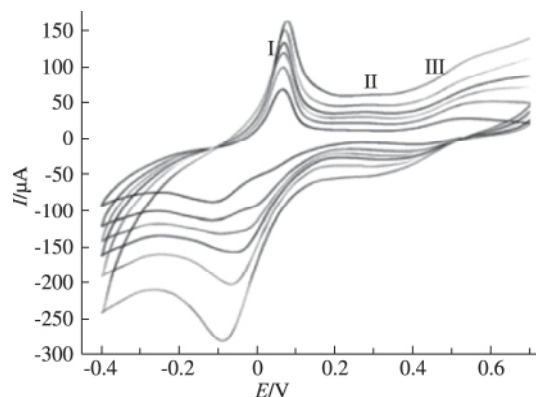


图 1 1-CPE 在  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$  缓冲溶液 ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中的 CVs 图,扫描从内到外: 50、100、150、200、250 和  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[16]</sup>

Fig.1 CVs for 1-CPE in  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$  buffer solution ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Scan rates from inside to outside: 50, 100, 150, 200, 250 and  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[16]</sup>

#### 2.1.2 $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{8-}$

2019 年 Shi 等<sup>[32]</sup>通过水热合成技术得到了多酸化合物  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{X})_2(\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{28})]$  ( $\text{H}_3\text{X}=2$  β-二甲基-3,5-二(吡啶-3-基)吡啶) (2),研究了 2-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 水溶液中的循环伏安特性。如图 2 所示,电势范围在  $0\sim+600$  mV 内,可观察到 3 对可逆氧化还原峰,半峰电位  $E_{1/2} = (E_{cp} + E_{ap})/2$  分别为  $+196$  mV (I-I'),  $+315$  mV (II-II') 和  $+416$  mV (III-III'), 2-CPE 的氧化还原峰可归属为 Mo 原子氧化还原过程。

#### 2.1.3 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

2019 年 Tian 课题组<sup>[33]</sup>通过水热合成技术得到了一例  $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  阴离子模板化的多酸化合物  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}]$  ( $\text{L}^2=2$  β-二吡啶-2-基-喹啉) (3) 对 3-CPE 的循环伏安特性进行了研究,如图 3 所示,在 3-CPE 的  $-80\sim+500$  mV 的电位范围内,分别观察到两个可逆氧化还原峰 I-I' 和 II-II', 半峰电位  $E_{1/2}$  在  $+105$  mV (I-I') 和  $+209$  mV (II-II') (扫描速率:  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 3-CPE 的这两个氧化还原峰应归因于 Mo 中心的氧化还原

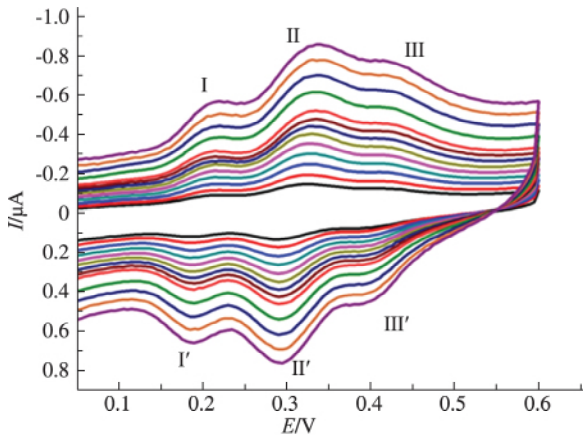


图 2 2-CPE 在  $H_2SO_4(0.1 \text{ mol/L})$  水溶液中 CVs 图<sup>[32]</sup>  
Fig.2 CVs for 2-CPE in  $H_2SO_4(0.1 \text{ mol/L})$  solution<sup>[32]</sup>

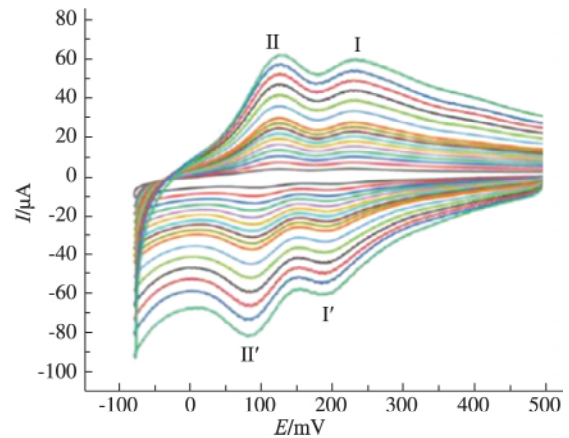


图 3 3-CPE 在  $H_2SO_4(0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) + Na_2SO_4(0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1})$  溶液中的循环伏安图<sup>[33]</sup>  
Fig.3 CVs of 3-CPE in  $H_2SO_4(0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) + Na_2SO_4(0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1})$  solution<sup>[33]</sup>

如图 4 所示,当扫描速率由  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  增加到  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,3-CPE 循环伏安图的峰值电位逐渐变化,当  $V < 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V$  成正

比,说明 3-CPE 的氧化还原过程是表面受限。而当  $V > 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V^{1/2}$  成正比,说明 3-CPE 的氧化还原过程是扩散受限。

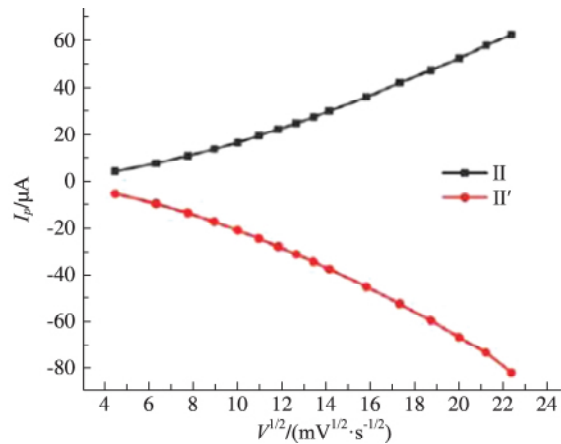
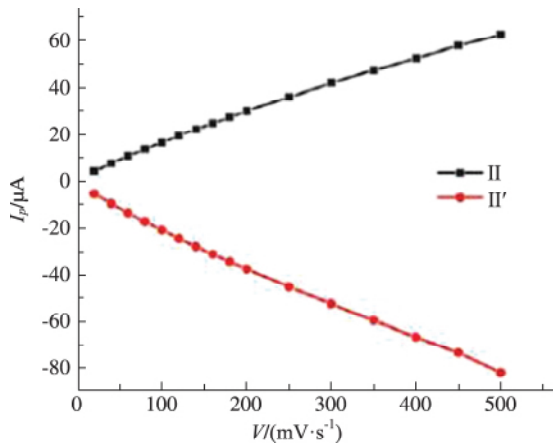


图 4 3-CPE 峰值电流与扫描速率和扫描速率平方根的关系图<sup>[33]</sup>  
Fig.4 Graph of peak current versus  $V$  and  $V^{1/2}$  of 3-CPE<sup>[33]</sup>

2017 年,孙俊俊等<sup>[35]</sup>合成了多钼酸化合物(3- $H_2dpye$ ) ( $\gamma-Mo_8O_{26}$ )<sub>0.5</sub>(3-dpye = N,N'-双(3-吡啶酰胺)-1,2-乙烷)(4),并研究了 4-CPE 的循环伏安特性,如图 5 所示,4-CPE 在  $H_2SO_4(0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) + Na_2SO_4(0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1})$  水溶液中,电势范围在  $-100 \sim +700 \text{ mV}$  内,4-CPE 有三对可逆氧化还原峰,其半峰电位  $E_{1/2}$  分别为  $+258 \text{ mV}$  (I-I'),  $+84 \text{ mV}$  (II-II') 和  $-117 \text{ mV}$  (III-III') ( $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),可归因于多钼酸盐中 Mo 原子的氧化还原过程。

#### 2.1.4 $Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2^{4-}$

2009 年有学者<sup>[36]</sup>对已合成的化合物  $[Pn_4N]_4[\alpha-Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2]$  (5) 进行了循环伏安特性的研究,如图 6 所示,5-CPE 在电势范围在  $-800 \sim +1200 \text{ mV}$  内,可观察到四对氧化还原峰,半峰电位分别为  $+310 \text{ mV}$  (I),  $+180 \text{ mV}$  (II),  $-295 \text{ mV}$  (III) 和  $-520 \text{ mV}$  (IV) ( $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),5-CPE 的氧化还原峰可归属为钼氧体系的氧化还原过程。

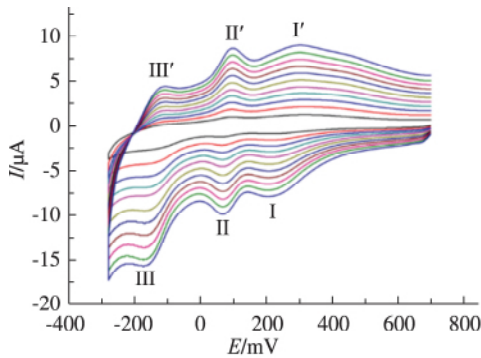


图 5 4-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液中的循环伏安图<sup>[35]</sup>  
Fig.5 CVs of 4-CPE in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) solution<sup>[35]</sup>

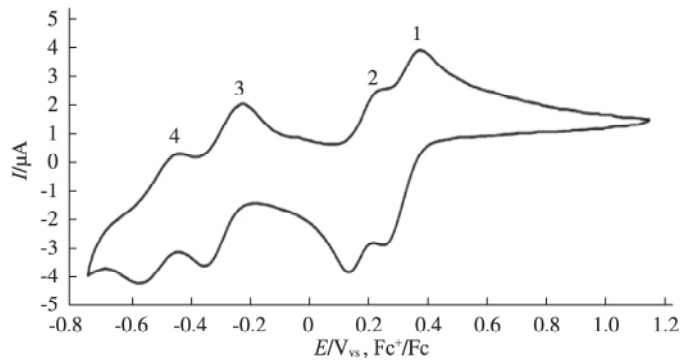


图 6 5-CPE 的循环伏安图<sup>[36]</sup>  
Fig.6 CV of 5-CPE<sup>[36]</sup>

## 2.2 杂多钼酸

### 2.2.1 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

2007 年 Wu 等<sup>[37]</sup>使用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术构建了一个定义明确且结构可控的光致变色材料—由十八胺 (DOA) 和十二钼磷酸 ( $\text{PMo}_{12}$ ) 组成的高度有序的多层膜,并用循环伏安法研究了其电化学行为。图 7(a) 显示了 DOA/ $\text{PMo}_{12}$  LB 膜在 pH 为 1.0 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中的循环伏安行为。在  $-200 \sim +600 \text{ mV}$  的电势范围内,杂化膜通过平均峰值电势的双电子过程呈现出三对可逆氧

化还原峰,  $E_{1/2}$  分别为  $+310 \text{ mV}$  (I),  $+126 \text{ mV}$  (II) 和  $-76 \text{ mV}$  (III), 氧化还原峰 I-I', I-II' 和 I-III' 分别对应于  $\text{PMo}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PMo}_{10}^{\text{V}}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{H}_4\text{PMo}_8^{\text{V}}\text{O}_{40}^{3-}$  和  $\text{H}_6\text{PMo}_6^{\text{V}}\text{O}_{40}^{3-}$  的氧化还原过程。图 7(b) 为在 pH=1.0 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,在电位范围为  $-200 \sim +600 \text{ mV}$  的不同扫描速率下,混合膜电极的循环伏安图。在此实验中,  $I_c$  随着  $V$  在  $10 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  之间呈线性增加(图 7(c)),这与上述薄膜中氧化还原物质的方程一致。这样的动力学过程符合表面受限。

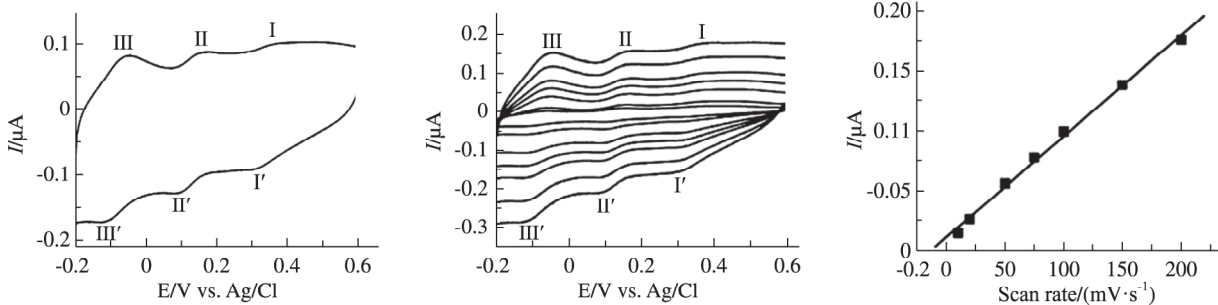


图 7 LB 膜 DOA/ $\text{PMo}_{12}$  在含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 pH=1.0 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中循环伏安图(a),  $V = 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (b)  $I_c$  与  $V$  的关系图(c)<sup>[37]</sup>

Fig.7 CVs of DOA/ $\text{PMo}_{12}$  LB film in a pH=1.0  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) solution (a) Scan rates from inside to outside: 10, 20, 50, 75, 100, 150 and 200  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (b), Graph of  $I_c$  versus  $V$  (c)<sup>[37]</sup>

### 2.2.2 $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

2019 年 Tian 课题组<sup>[33]</sup>通过水热合成技术得到了基于  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  阴离子的多酸化合物  $[\text{Cu}_6^{\text{II}}(\text{L}^1)_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}^1 =$

2,3-二吡啶-2-基-吡嗪) (6), 并研究其循环伏安特性。图 8 显示了不同扫描速率下,在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液中,6-CPE 的循环伏安图。6-CPE 在电位范围为

-230~+500 mV 内,可观察到三对可逆氧化还原峰(I-I', II-II'和 III-III')。半峰电位  $E_{1/2}$  分别为 -62 mV(I-I'), +183 mV(II-II') 和 +275 mV(III-III') ( $V=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ,6-CPE 的三个氧化还原峰分别应归因于  $\text{SiMo}_{12}$  阴离子三个连续的双电子过程。

如图 9 所示,当扫描速率由  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  增加至  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,6-CPE 循环伏安图的峰值电位逐渐变化,当  $V < 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V$  成正比,说明 6-CPE 的氧化还原过程是表面受限。而当  $V > 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V^{1/2}$  成正比,说明 6-CPE 的氧化还原过程是扩散受限。

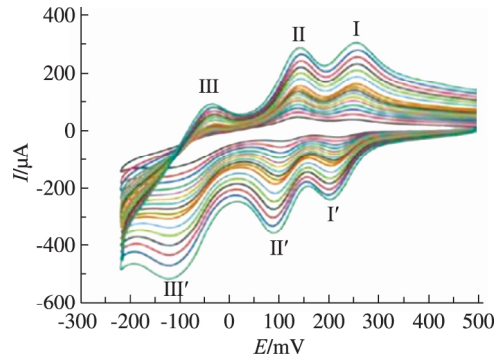


图 8 6-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  溶液中的循环伏安图<sup>[33]</sup>  
Fig.8 CVs of 6-CPE in  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  solution<sup>[33]</sup>

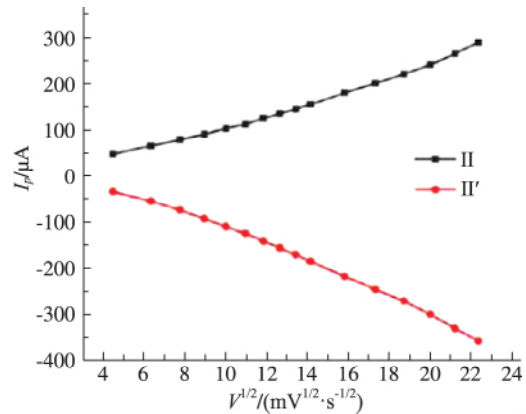
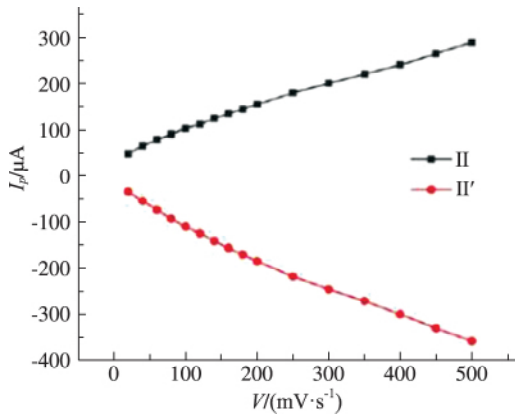


图 9 6-CPE 峰值电流与扫描速率和扫描速率平方根的关系图<sup>[33]</sup>  
Fig.9 Graph of peak current versus  $V$  and  $V^{1/2}$  of 6-CPE<sup>[33]</sup>

### 2.2.3 $\text{PMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{46}^{3-}$

2009 年康慧珏等<sup>[38]</sup>通过水热合成技术得到了一种多酸化合物  $[(\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{46})(\text{bpy})_2]$  (bpy = 4,4'-联吡啶) (7) 并对其循环伏安特性进行了研究。如图 10 所示,7-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  的溶液中,7-CPE 在电势范围为 -120~+800 mV 内,可观察到四对氧化还原峰 I-I', II-II', III-III' 和 IV-IV'。在  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时  $E_{1/2} = +490 \text{ mV}$  (I), +350 mV (II), +194 mV (III), -30 mV (IV) 其中, I-I' 归因于 ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ ) 的一电子的氧化还原过程,其他三个氧化还原峰可归因于三个钼的两电子过程。当  $V < 40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V$  成正比,说明电极过程表面受控。当  $V > 60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $I_c$  与  $V^{1/2}$  成正比,说明电极过程扩散受控。这一性质

表明 7-CPE 可能应用于电催化材料。

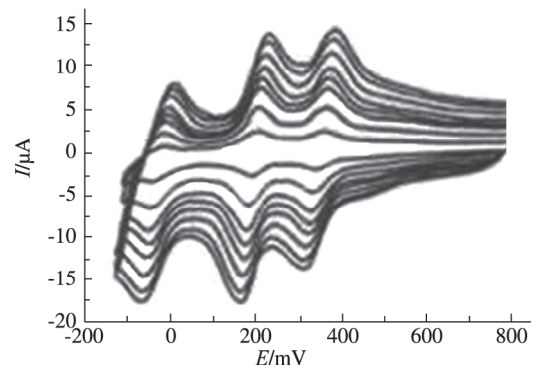


图 10 7-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中不同扫速下循环伏安图<sup>[38]</sup>  
Fig.10 CVs of 7-CPE in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  solution with different scan rates<sup>[38]</sup>

### 2.2.4 $\text{PMo}_5\text{O}_{23}^{6-}$

2019 年 Shi 课题组<sup>[39]</sup>通过水热合成技术得到了多酸化合物  $[\text{Ag}_4(\text{H}_3\text{L})_2(\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{L} = 2,6\text{-二甲基-}3,5\text{-二(吡啶-3-基)吡啶}$ ) (8), 研究了 8-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液中循环伏安特性。如图 11 所示, 在电势范围为  $-180 \sim +600 \text{ mV}$  内, 观察到 8-CPE 的三对可逆氧化还原峰。半峰电势  $E_{1/2} = -72 \text{ mV}$  (I),  $+160 \text{ mV}$  (II) 和  $+316 \text{ mV}$  (III), 分别应归因于三个连续的单电子过程。

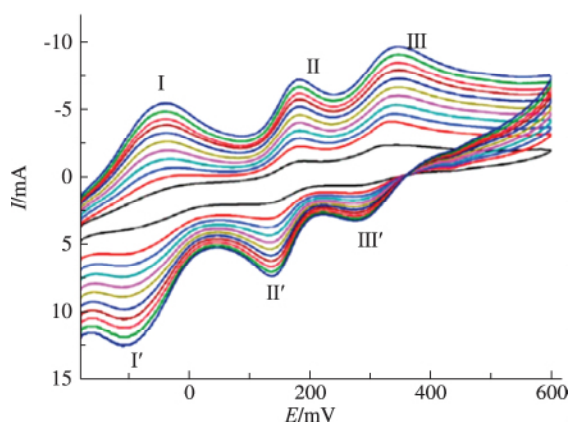


图 11 8-CPE 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液中的循环伏安图<sup>[39]</sup>  
Fig.11 CVs of 8-CPE in the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) solution<sup>[39]</sup>

多钼酸化合物中同多钼酸和杂多钼酸都具有循环伏安特性, 一般在  $-800 \sim +1200 \text{ mV}$  电势范围内可出现氧化还原峰对, 通常氧化还原峰对有 2 对、3 对和 4 对, 但还是 3 对的居多, 这几对氧化还原峰对的出现主要可归因于 Mo 原子的氧化还原过程。在循环伏安的检测中会受到电解液的影响, 当选取  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液电解液时, 阴极峰值电流与相应的阳极峰值电流基本相同, 且峰值电位变化缓慢, 当在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液电解液中加入非极性非质子溶剂分子(如 1,4-二恶烷)时, 其循环伏安图和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液循环伏安图相似, 当在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液电解液中加入乙醇时, 相应的阴极峰与阳极峰之间的峰-峰间距增大, 特别是当扫描速率增大时会更加明显, 这可能是由于在有乙醇分子存在的条件下, 这些有机溶剂分子可能被吸附在多酸化合物周围, 而这种吸附作用强于质子, 阻碍了质子的扩散, 从而降低了多酸化合物与电极表面的电子交换速率, 当其再次放入无乙醇的电解液中, 相应的阴极峰与阳极峰之间的峰-峰间距即可恢复, 说明多酸化合物并没有被破坏。

而当电解液和其他条件不变下, 只改变 pH 值(在酸性范围内)时, 多酸化合物的还原伴随着质子从溶液中扩散而来, 以保持电荷中性, 随着 pH 值的增大, 电流逐渐减小, 还原电位逐渐增大<sup>[40]</sup>。另外, 不同类型的多钼酸的结构也会对循环伏安性质产生影响。

## 3 展望

多钼酸化合物在电化学方面显示了良好的应用前景, 对水溶液中的亚硝酸盐、氯酸盐、双氧水等具有良好的电化学催化活性。为了提高多钼酸的电化学性能, 可将多钼酸作为节点嵌入到金属有机框架中, 或填充到金属有机框架的空隙中, 这样可能产生多钼酸和金属有机化合物相互协同作用, 从而提高其电化学性能。从提高性能和节约成本两方面考虑, 可选择廉价的、具有变价的过渡金属作为金属有机框架的金属, (如: Fe、Co、Ni 等)。我们今后可以尝试合成这种较复杂的多钼酸, 探索其更多的性能, 将其应用于实际的生产和生活中。

## 参考文献:

- [1] 王恩波, 胡长林, 许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] FERNANDES D M, TEIXEIRA A, FREIRE C. Multi-electrocatalysis by layer-by-layer films based on pararosaniline and vanadium-substituted phosphomolybdate [J]. *Langmuir*, 2015, 31(5): 1855-1865.
- [3] WANG H, HAMANAKA S, NISHIMOTO Y, et al. In operando X-ray absorption fine structure studies of polyoxometalate molecular cluster batteries: polyoxometalates as electron sponges [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4918-4924.
- [4] DU D Y, QIN J S, LI S L, et al. Recent advances in porous polyoxometalate-based metal-organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4615-4632.
- [5] WANG X L, HU H L, TIAN A X, et al. Application of tetrazole-functionalized thioethers with different spacer lengths in the self-assembly of polyoxometalate-based hybrid compounds [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(22): 10299-10306.
- [6] LUO Z, KÖGERLER P, CAO R, et al. Synthesis structure and magnetism of a polyoxometalate with coordinatively unsaturated d-electron-transition metal centers

- [J]. *Inorganic Chemistry* ,2009 ,48( 16) : 7812–7817.
- [7] GAO G G ,XU L ,WANG W J ,et al. Electrochromic ultra-thin films based on cerium polyoxometalate [J]. *Journal of Materials Chemistry* ,2004 ,14( 13) : 2024–2029.
- [8] CARUSO F ,KURTH D G ,VOLKMER D ,et al. Ultrathin molybdenum polyoxometalate-polyelectrolyte multilayer films [J]. *Langmuir* ,1998 ,14( 13) : 3462–3465.
- [9] CHEN L ,CHEN W L ,WANG X L ,et al. Polyoxometalates in dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Society Reviews* ,2019 ,48( 1) : 260–284.
- [10] HULTGREN V M ,BOND A M ,WEDD A G. Synthesis and electrochemistry of  $[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3]_2[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$  at electrode-solvent (electrolyte) interfaces [J]. *Dalton Transactions* ,2001( 7) : 1076–1082.
- [11] LÜ H J ,GUO W W ,WU K F ,et al. A noble-metal-free tetra-nickel polyoxotungstate catalyst for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2014 ,136( 40) : 14015–14018.
- [12] HERRMANN S ,RITCHIE C ,STREB C. Polyoxometalate-conductive polymer composites for energy conversion energy storage and nanostructured sensors [J]. *Dalton Transactions* ,2015 ,44( 16) : 7092–7104.
- [13] 腾达 ,王庆 ,李娜 ,等. 基于多酸的超分子化合物的合成与电化学性质 [J]. *分子科学学报* ,2019 ,35( 2) : 148–153.
- [14] 王婧涵 ,刘磊 ,孙靖文 ,等. 一种多酸簇合物  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_2\text{Cu}(\text{imi})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\text{H}_2\text{O}$  的性质研究 [J]. *科技创新导报* ,2018 ,4( 4) : 102–104.
- [15] MIRAS H N ,YAN J ,LONG D L ,et al. Engineering polyoxometalates with emergent properties [J]. *Chemical Society Reviews* ,2012 ,41( 22) : 7403–7432.
- [16] 苏方勇 ,邓剑平 ,李勇民.  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$  配合物的水热合成与晶体结构 [J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报* ,2010 ,26( 5) : 60–62.
- [17] QI Z K ,LIU J L ,HOU J J ,et al. Planar  $\text{Cu}_2(\text{ppz})_2$  dimers as SBUs for diverse polyoxometalate-based metal organic frameworks [J]. *Crystal Growth & Design* ,2014 ,14( 11) : 5773–5783.
- [18] YANG M X ,CHEN L J ,LIN S ,et al. Inorganic-organic hybrid compounds based on molybdenum oxide chains and tetrazolate-bridged polymeric silver cations [J]. *Dalton Transactions* ,2011 ,40( 9) : 1866–1872.
- [19] ZHAO J W ,ZHANG J L ,LI Y Z ,et al. Novel one-dimensional organic inorganic polyoxometalate hybrids constructed from heteropolymolybdate units and copper-aminoacid complexes [J]. *Crystal Growth & Design* ,2014 ,14( 3) : 1467–1475.
- [20] FENG X J ,ZHOU W Z ,LI Y G ,et al. Polyoxometalate-supported 3d – 4f heterometallic single-molecule magnets [J]. *Inorganic Chemistry* ,2012 ,51( 5) : 2722–2724.
- [21] MENG J X ,LU Y ,LI Y G ,et al. Base-directed self-assembly of octamolybdate-based frameworks decorated by flexible N-containing ligands [J]. *Crystal Growth & Design* ,2009 ,9( 9) : 4116–4126.
- [22] LIU H Y ,WU H ,YANG J ,et al. pH – dependent assembly of 1D to 3D octamolybdate hybrid materials based on a new flexible bis – [(pyridyl) – benzimidazole] ligand [J]. *Crystal Growth & Design* ,2011 ,11( 7) : 2920–2927.
- [23] COMPAIN J D ,NAKABAYASHI K ,OHKOSHI S I ,et al. A polyoxometalate-cyanometallate multilayered coordination network [J]. *Inorganic Chemistry* ,2012 ,51( 9) : 4897–4899.
- [24] WANG X L ,WANG Y F ,LIU G C ,et al. Novel inorganic-organic hybrids constructed from multinuclear copper cluster and Keggin polyanions: from 1D wave-like chain to 2D network [J]. *Dalton Transactions* ,2011 ,40( 36) : 9299–9305.
- [25] 田碧桃 ,高作宁 ,屈旭斌. 阿苯达唑在石墨烯与  $[\text{Bupy}]\text{PF}_6$  复合修饰碳糊电极上的电化学性质及电分析方法研究 [J]. *广东化工* ,2017 ,44( 20) : 79–81.
- [26] 张瑞 ,犹卫 ,彭娟 ,等. 丹皮酚在 ATPS 与离子液体复合修饰碳糊电极上的电化学性质及电分析方法 [J]. *分析测试学报* ,2014 ,33( 2) : 150–155.
- [27] 李端 ,潘国时 ,张叶 ,等. 电化学方法检测盐酸布比卡因原料药中盐酸布比卡因的含量 [J]. *第二军医大学学报* ,2010 ,31( 7) : 794–795.
- [28] 犹卫 ,高作宁. 马来酸氯苯那敏在碳糊电极上的电化学性质及电分析方法 [J]. *分析测试学报* ,2008 ,27( 5) : 542–545.
- [29] 叶瑞洪. 头孢哌酮在玻碳电极上的电化学行为及检测方法 [J]. *广州化工* ,2010 ,35( 1) : 1–6.
- [30] 董稼的. Mn( II) 与 L-谷氨酸二元体系循环伏安特性影响因素的研究 [J]. *通化师范学院学报(自然科学版)* ,2014 ,35( 1) : 35–37.
- [31] 董晓宁 ,赵强 ,赵海福 ,等. Cu( II) 与 L-谷氨酸二元体系循环伏安特性影响因素的研究 [J]. *通化师范学院学报(自然科学版)* ,2013 ,34( 6) : 29–30.
- [32] SHI Z Y ,ZHAO Q ,YU X Y ,et al. Four high-dimensional compounds constructed from V – shaped multidentate organic ligands and octamolybdates. Syn-

- theses crystal structures and properties [J]. *Inorganica Chimica Acta* 2019 ,488( 24) : 28–33.
- [33] TIAN A X ,FU Y B ,CUI H T ,et al. A series of metal–organic loops templated by  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  and  $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  anions using double chelating ligands: amperometric sensing and selective photocatalytic properties [J]. *New Journal of Chemistry* ,2019 ,43( 25) : 9980–9988.
- [34] WANG X L ,ZHANG S ,WANG X ,et al. Various polyoxomolybdate-based hybrids induced by pH and solvents: structures , adsorption activities for dyes and bifunctional electrocatalytic properties [J]. *Dalton Transactions* 2017 ,46( 47) : 16580–16589.
- [35] 孙俊俊.以 Anderson 型多酸和同多酸为建筑单元的金属-吡啶衍生物配合物的合成、表征与性能[D].锦州:渤海大学,2017: 1–147.
- [36] GÓRAL M ,MCCORMAC T ,DEMPSEY E ,et al. Voltammetry of  $[\text{R}_4\text{N}]_4[\text{M}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$  and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2[\text{M}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$  (M = Mo ,W) as microcrystals adhered to a glassy carbon electrode surface in contact with ionic liquid media [J]. *Dalton Transactions* 2009 ,38( 34) : 6727–6735.
- [37] XU M ,LI Y C ,LI W ,et al. Structure ,photochromic , and electrochemical properties of dioctadecylamine/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  Langmuir-Blodgett film [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* ,2007 ,315( 2) : 753–760.
- [38] 康慧珏,王秀丽,刘国成,等.一种新的多酸基化合物  $[(\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{46})(\text{bpy})_2]$  的合成、晶体结构和电化学性质[J].渤海大学学报,2009,30( 4) : 311–316.
- [39] SHI Z Y ,LI F F ,ZHAO J ,et al. A 3D inorganic–organic hybrid constructed from Strandberg-type polyoxometalates and silver complexes: Synthesis , structure and properties [J]. *Inorganic Chemistry Communications* 2019 ,102: 104–107.
- [40] WANG X L ,KANG Z H ,WANG E B ,et al. Inorganic–organic hybrid polyoxometalate nanoparticle modified wax impregnated graphite electrode: preparation ,electrochemistry and electrocatalysis [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002 ,523( 1/2) : 142–149.

## Advances in the Electrochemical Behavior of Polymolybdate Compounds

LI Shengling<sup>1</sup> ,LIU Jianhui<sup>2</sup> ,ZHANG Rui<sup>1</sup> ,GENG Jiaqi<sup>1</sup> ,CHI Meiqi<sup>1</sup> ,GUO Liping<sup>1</sup> ,CHEN Zhe<sup>1</sup> ,YU Xiaoyang<sup>1</sup>

( 1. Jilin University of Chemical Technology ,College of Chemical and Pharmaceutical Engineering ,Jilin 132000 ,China;

2. Yantai Center of Ecology and Environment Monitoring of Shandong Province ,Yantai 264004 ,China)

**Abstract:** With the development of modern society ,energy crisis has already become one of the important problems facing mankind ,and it is extremely urgent to actively seek new energy to replace non-renewable resources. Polymolybdate compounds are a kind of important polyoxometalate compounds with various structures ,excellent properties and good electrochemical properties ,which have a good prospect in the field of electrochemistry. In this paper ,the cyclic voltammetry characteristics of polymolybdate compounds and their influencing factors were summarized ,and the development prospect of polymolybdate compounds was prospected.

**Keywords:** polymolybdate; electrochemical behavior; cyclic voltammetric characteristics; influencing factor

( 责任编辑 刘军深)