

文章编号 1672-6634(2024)04-0089-14

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023120001

多金属氧簇电催化转化研究进展

刘 港^{1,2}, 孙凤至¹, 付仕祺¹, 李英杰¹, 李 振¹, 黄现强¹

(1. 聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059; 2. 中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266580)

摘 要 多金属氧簇(POMs)是由前过渡金属原子(Mo、W、V、Nb 和 Ta 等)和共用氧原子相互连接而成的一类性能优异的金属氧簇合物。通过在原子水平上对 POMs 可进行调控,可以使其具有丰富多彩的结构。因 POMs 具有快速、可逆多电子转移行为,在催化、材料、能源及药学等领域的应用备受关注,已成为多学科相互交叉融合的研究热点。近年来,由于电催化具有绿色清洁、原子利用率高、经济环保等特点,受到了广泛的关注。综述了 POMs 在电催化水分解、电催化有机分子增值转化、电催化 CO₂ 转化等方面催化特性及应用,对未来 POMs 电催化化学发展趋势进行了展望。

关键词 多金属氧簇(POMs);电催化;CO₂;产氢;有机分子转化

中图分类号 O612

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress of Polyoxometalates in Electrocatalytic Chemical Conversion

LIU Gang^{1,2}, SUN Fengzhi¹, FU Shiqi¹, LI Yingjie¹,
LI Zhen¹, HUANG Xianqiang¹

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract Polyoxometalates (POMs) is a class of metal-oxygen clusters, which is composed of early transition metal atoms (Mo, W, V, Nb, and Ta, etc.) and interconnected by shared oxygen atoms. POMs can be precisely controlled at the atomic level, resulting in their intriguing structures. Due to the rapid and reversible multi-electron transfer performance, POMs have drawn the widespread attention in the field of catalysis, materials science, energy, and pharmaceuticals, and become a research focus of interdisciplinary integration. In recent years, electrocatalysis has gained extensive attention because its green and clean characteristics, high atom utilization efficiency, and environmental benefits. This review provides a summary of the catalytic properties and applications of POMs in the area of electrocatalytic water splitting,

收稿日期:2023-12-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21871125, 22201116);山东省自然科学基金项目(ZR2023MB018; ZR2022QB066);国家大学生创新创业训练计划项目(CXCY2022026)资助;聊城大学大学生科技创新项目(26312170509; 26312170507)

通信作者:黄现强,男,汉族,博士,教授,研究方向:多金属氧簇化学, E-mail:hxq@lccu.edu.cn;李振,男,汉族,博士,讲师,研究方向:多金属氧簇电催化, E-mail:lizhenlccu@163.com.

value-added transformation of organic molecules, and electrocatalytic CO_2 conversion. In addition, the future development of POMs electrocatalysis is prospected.

Key words polyoxometalates; electrocatalysis; CO_2 ; hydrogen production; organic molecule conversion

0 引言

多金属氧簇(POMs)是由多个过渡金属原子(Mo、W、V、Nb 和 Ta 等)和共用氧原子相互连接而成的一类多阴离子金属氧簇合物^[1-5]。如图 1 所示,根据 POMs 的组成和元素不同,POMs 可分为同多酸和杂多酸两大类。其中主要结构包括 Keggin 型、Wells-Dawson 型、Anderson 型、Waggon 型、Lindqvist 型和 Silvertown 型等结构^[6-11]。以最经典的 Keggin 型 POMs 为例,其分子式为 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Bi}$ 等杂原子),是由一个中心四面体 XO_4 和四个三核 M_3O_{13} 金属氧簇组成,而 M_3O_{13} 簇由三个共用边的 MO_6 八面体构成,Keggin 型结构包括五种异构体(α -, β -, γ -, δ -和 ϵ -),每个异构体都是由四个 M_3O_{13} 单元旋转 60° 产生^[12-14]。虽然饱和 POMs 和缺位 POMs 可作为无机配体用于构建有机无机杂化合物,但缺位的 POMs 比饱和 POMs 具有更高的亲核性,使其具有更好的与过渡金属配位能力^[14-17]。因此,通过不同的过渡金属取代缺位 POMs 或者金属有机配阳离子与其结合可合成丰富多彩的 POMs 结构^[18-21],这些结构特点使 POMs 在催化、医学、电化学、光致变色、磁性等各个领域具有重要的应用^[22-31]。

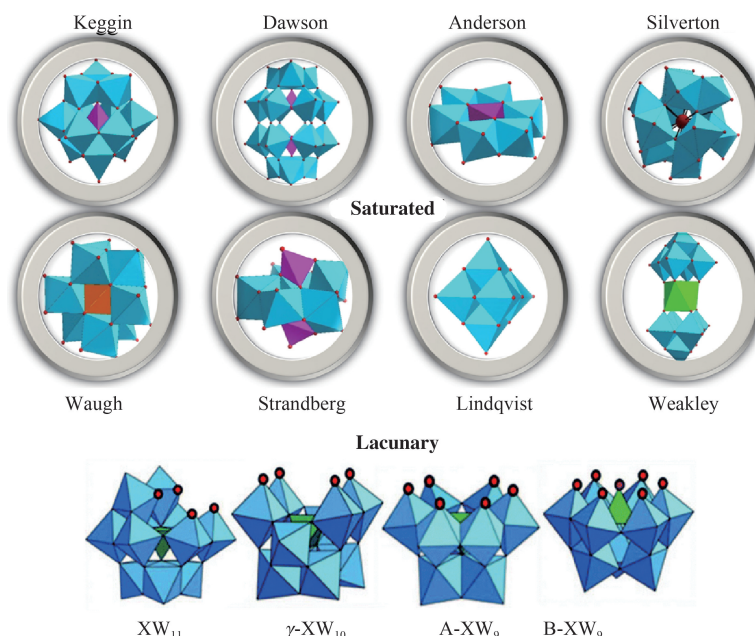


图 1 多金属氧簇的基本构型

Fig. 1 The basic type of polyoxometalates

通过对 POMs 进行结构修饰,可以延伸扩展出更多有机-无机杂化的多功能材料^[32-35]。尤其是 POMs 在和金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)和二维纳米材料等结合后,在催化、气体分离、发光等领域存在潜在的应用价值^[36-39]。重要的是,POMs 具有出色的质子电子储存和转移的能力、较强的氧化还原性能以及自身出色的本征特性,是一类极具发展潜力的分子电催化剂,截至目前在电催化水分解、有机分子转化、 CO_2 利用等领域均取得了一系列研究进展^[40-44]。本文主要介绍了近年来 POMs 在电催化的研究现状,概括了不同 POMs 材料的优缺点,对 POMs 材料在电催化中的进一步研究方向提出了展望。

1 POMs 电催化的应用

POMs 具备电子、质子储存和转移的双重能力,是一类具有潜在优势的电催化剂。基于 POMs 的电催化体系大致可分为两类:一类是将 POMs 催化剂溶解在水或有机相中,在均相体系中发挥电催化作用;二是

将 POMs 固定在电极表面,开展 POMs 修饰电极催化研究^[45]。在两类电催化反应中,电催化剂的选择非常重要,电催化剂不仅会影响其电催化有机分子的转化效率,而且能提高反应过程中的产物选择性^[46]。因此,电催化化学的研究重点在于高效电催化材料的制备,特别是考虑到电催化工艺在未来大规模应用,因而非贵金属电催化剂的研究尤为重要。目前,POMs 作为电催化材料在电催化水分解制氢和析氧、有机分子转化和 CO₂ 转化等方面有着较为出色的表现^[47-60]。然而,由于 POMs 在电极表面的附着力差,表面积低,导电性差等原因,在作为电极材料使用方面受到了限制,并且 POMs 多为均相催化剂,在回收利用方面也存在不足^[61-63]。因此,采用 POMs 有机无机杂化组装的策略,提高 POMs 的电催化活性和稳定性具有重要的现实意义和科学价值。按照不同 POMs 电催化剂对部分催化反应的类型进行归纳如表 1。

表 1 多金属氧簇电催化反应

Table 1 Electrocatalytic reactions of polyoxometalates

Entry	Reaction type of POMs electrocatalysis	Catalysts	Model reactions	Catalytic activity (%)	Ref.
1	Water splitting	MoP-QDs@PC	Water splitting for hydrogen production	94.25 (FE)	[47]
2		Fe-S-NiMoO ₄ /MoO ₃ @NF		41 mV · dec ⁻¹ (Tafel slope)	[48]
3		POM@ZnCoS/NF		67.7 mV · dec ⁻¹ (Tafel slope)	[49]
4		[H ₆ CoW ₁₂ O ₄₀]@ZIF-8		10.8 mol O ₂ · (mol Co) ⁻¹ · s ⁻¹ (TOF)	[51]
5		(Pt)-POMs		33.35, 0.82, 0.036 s ⁻¹ (TOF)	[52]
6	Organic conversion	PMo ₁₀ V ₂ @CTF	Oxidation of alcohols	99 (Yield), 99 (FE)	[53]
7		Ru ₄ /PEI-rGO	Furfural conversion	99.7 (Conversion)	[54]
8		PMo ₁₀ V ₂ @CTF	Ethylbenzene conversion	65 (Conversion)	[55]
9		PA@HKUST-1	Methanol oxidation	52.22 m ² /g (ECSA _{CO})	[56]
10		H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	Nitrobenzene reduction	99 (Yield)	[57]
11		Na ₂ K ₆ H ₁₄ [(VO) ₆ (α-TeNb ₉ O ₃₃) ₂]	Sulfoxidation	98 (Yield)	[58]
12	CO ₂ conversion	PW ₁₀ Cu ₂ @CMC	Construction of S-N/S-S bonds	96, 99 (Yield)	[59]
13		Zn - CoTAPc/PMo ₁₂ MLSs		96.2 (Yield)	[60]
14		P ₂ W ₁₈ M ₄ @PCN-222	CO ₂ reduction	72.6 (Yield)	[61]
15		(PV _n Mo _{12-n} O ₄₀) ⁽ⁿ⁺³⁾⁻ , n = 1, 2, 3		93.4 (Yield)	[62]
16		Cu ₆ Co ₇ /CC	CO ₂ conversion	9.9 ± 0.5 (Yield)	[63]

Note: QDs; quantum dot; ECSACO; electrochemically active surface area; FE; faraday efficiency; TOF; conversion frequency.

1.1 POMs 在电催化水分解领域的应用

近年来,化石燃料的大量燃烧造成严重的环境问题^[47]。氢是一种零碳、高热量的清洁能源,水电解制氢(式 1)与可再生太阳能、风能和水力发电均被认为是可持续绿色生产方式之一^[48]。析氢反应(HER)电催化剂已成为当今水电解技术的研究热点,但 HER 中电催化剂的高成本和稀缺性阻碍了电解水技术在工业上的广泛应用^[49,50]。因此,开发低成本和长期稳定的 HER 电催化剂对于可持续的氢能生产具有重要意义。



HER 对于发展可持续的氢能源具有重要意义,但也具有较大的挑战。2023 年,卢玉坤课题组针对当前

电催化产氢存在的催化剂活性低的问题,研发了多孔碳基质上的超亲水磷化钼量子点(MoP-QDs@PC),即利用含有 Keggin 型 PMo_{12} 的金属有机框架作为前体,其中 PMo_{12} 簇被限制在铝-基金属有机框架中(表示为 PMo_{12} @UiO-66)。通过 PMo_{12} 碳化形成的 MoC @UiO-66 可以通过进一步转化为超亲水的磷化钼量子点(MoP-QDs),而多孔碳基体可以转化为富 P 和 O 共掺杂的碳基体,该工作利用 PMo_{12} @UiO-66 作为前驱体,充分保证了催化活性位点的分散性,并且大幅增加了其润湿性和催化活性位点的数量。所制备的 MoP-QDs@PC 表现出优异的 HER 性能(图 2),在碱性和酸性条件下,当过电位分别高于 197 mV 和 233 mV 时,其性能远远超过了 20% 的 Pt/C 电催化剂^[47]。

水分解的广泛实施迫切需要低成本、有效和稳定的电催化剂。2021 年,宋锐课题组研发了一种简便的溶剂热策略来合成无粘合剂的 $\text{Fe-S-NiMoO}_4/\text{MoO}_3$ 电极,纳米棒阵列均匀生长在镍泡沫(NF)上。以 Anderson 型多金属氧酸盐 $(\text{NH}_4)_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体,在过渡金属氧化物中实现了准确且可控的 Fe 掺杂。实验探索和密度泛函理论(DFT)计算的结果表明,Fe 掺杂有利于调节 MoO_3 的晶面、调节电子结构和提高电导率。其中 $\text{Fe-S-NiMoO}_4/\text{MoO}_3$ @NF 电极可以在 271 mV 的过电位下产生 $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流(图 3),并在 50°C 下稳定工作 100 h,可满足工业水电解的要求,这项研究为电催化产氢的未来工业应用奠定理论基础^[48]。

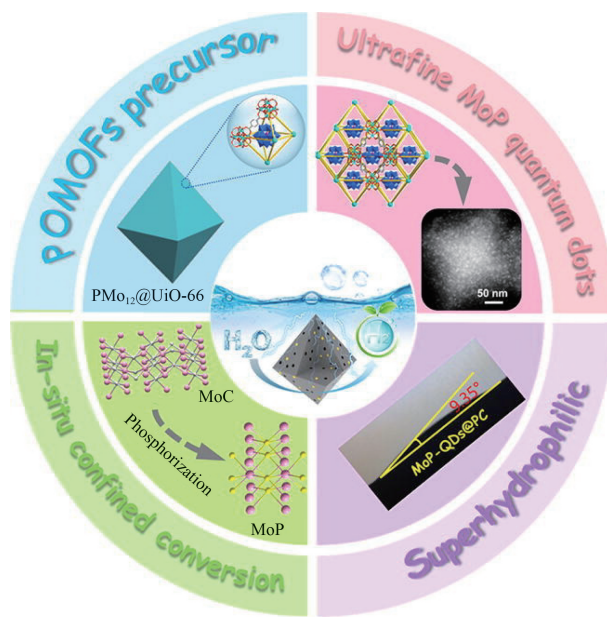


图 2 多孔碳基质 MoP-QDs@PC 水分解析氢^[47]

Fig. 2 The water splitting hydrogen by porous carbon matrix MoP-QDs@PC^[47]

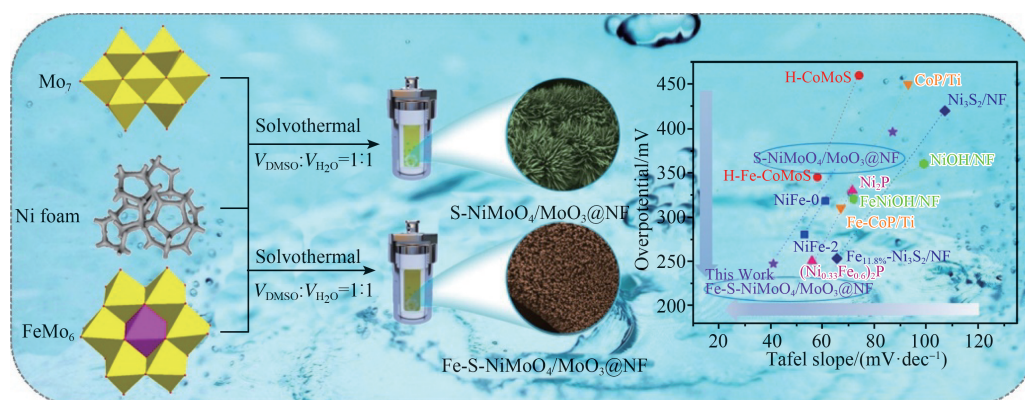
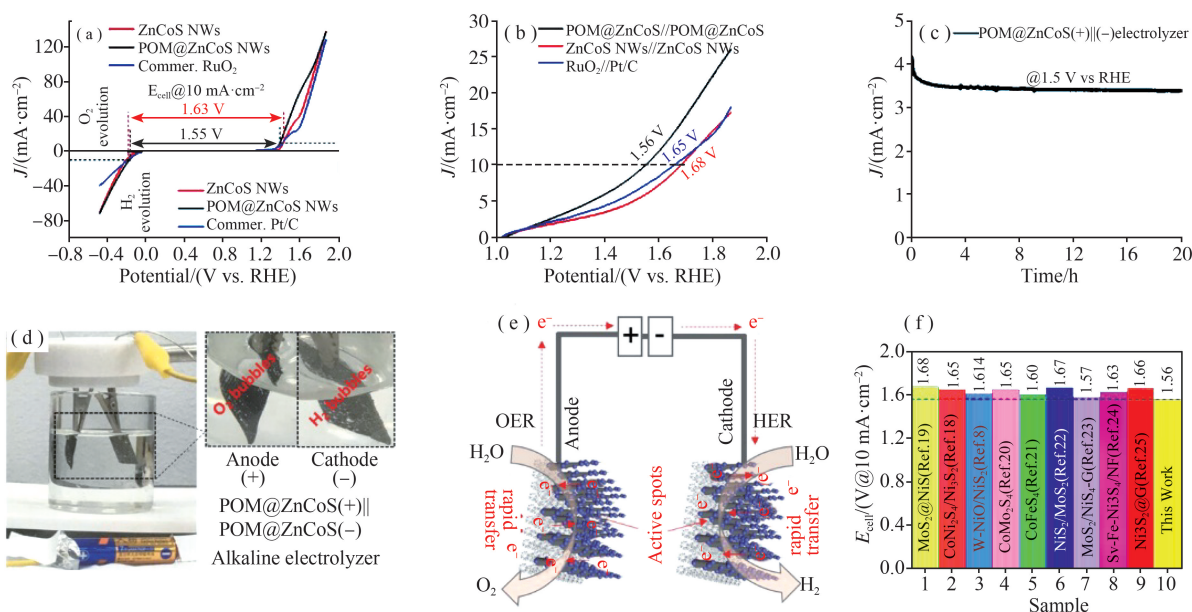


图 3 $\text{Fe-S-NiMoO}_4/\text{MoO}_3$ 电催化剂工业析氧^[48]

Fig. 3 The electrocatalytic industrial oxygen evolution by Fe-S $\text{NiMoO}_4/\text{MoO}_3$ ^[48]

在电解过程中提高产氢效率至关重要,这就对催化剂设计提出更高的要求。2021 年,倪鲁彬和魏永革首次在泡沫镍上水热合成了 POMs 锚定的硫化锌钴纳米线的双功能电催化剂,并将其用于水分解反应。POM@ZnCoS/NF 的电化学分析结果显示出 170/337 mV 和 200/300 mV 的性能,低于 HER 和析氧反应(OER)过电位,且分别获得 $10/40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $20/50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,证明了 POM@ZnCoS/NF 对碱性介质中的 H_2 和 O_2 演化反应方面展示出优异的性能(图 4)。POM@ZnCoS/NF 的高电催化活性归因于 POMs 纳米颗粒的锚定,从而调节了其电子和化学性质,增加了硫化锌钴纳米线的电活性位点和电化学活性表面积。这些结果证明了 POMs 掺入策略在设计水分解双功能催化剂方面的优势^[49]。

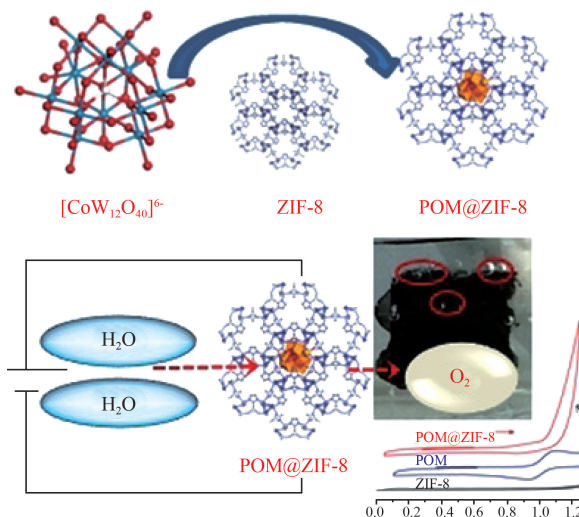
图4 POMs锚定的硫化锌钴纳米线作为水分解的双功能电催化剂^[49]Fig. 4 POMs anchored zinc cobalt sulfide nanowires as a bifunctional electrocatalyst for water splitting^[49]

2018年, Das课题组开发了一种高效的POMs电催化剂, 将Keggin型 $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 阴离子封装在金属有机框架ZIF-8中合成了 $[\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{@ZIF-8}$, 具有优异的水氧化稳定性。研究表明, Keggin型 $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 阴离子经ZIF-8封装后, 不仅没有抑制其催化活性, 而且实现了催化活性中心的高度分散, 即使在1 000次催化循环后也能保持其初始活性(图5)。该催化剂的TOF可达 $10.8 \text{ mol O}_2 \cdot (\text{mol Co})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 同时对照实验还排除了 CoO_x 形成和参与电催化水氧化的可能^[51]。

单原子催化剂(SACs)由于具有优异的催化活性和原子利用率, 在电催化产氢方面有着越来越广泛的应用, 然而其原子活性位点结构的不明确阻碍了对SACs的深入理解和广泛应用。2021年, 李阳光课题组选择了一系列具有明确结构的单原子铂(Pt)-POMs作为分子模型, 阐明了金属氧化物载体和配位环境对单原子铂电催化剂活性的影响(图6)。金属氧化物载体影响了Pt原子的电子获取能力, 导致了HER中Pt活性中心展现出了更优异的电极电势性能。同时, 单原子Pt的配位环境决定了HER的途径, 也展现出了优异的HER性能^[52]。

1.2 POMs在电催化有机分子转化领域的应用

电催化有机合成作为一种潜在的、可持续发展的化学合成方法而引起人们的广泛关注, 在醇、生物质分子、芳烃和脂肪烃的阳极氧化方面取得了重要进展, 但这些氧化过程大多数需要使用贵金属电催化剂(如Pt、Rh、Ru和Pd等)^[53]。在以上研究中, 有机底物分子在阳极工作电极上被电催化氧化成精细化学品, 同时氢气作为一种清洁的可再生能源从阴极对电极中释放出来。然而电子从电极转移到电极是一个非均相过程, 在直接电解中会受到动力学阻碍, 导致电极表面的高过电位^[54]。POMs是一类很有应用前景的分子电催化剂, 它能进行快速可逆的电子转移。然而, 由于POMs具有表面积小、导电性差、与电极表面附着性差等缺点, 直接使用POMs作为电极材料会受到限制。为了克服这些缺点, 碳基材料和MOFs被相继开发用于POMs的固载化。经研究表明, 载体的性质和固载化策略对POMs的稳定性和电催化活性影响显

图5 $[\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{@ZIF-8}$ 电催化析氧^[51]Fig. 5 The electrocatalytic oxygen evolution by $[\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{@ZIF-8}$ ^[51]

著^[53-55]。

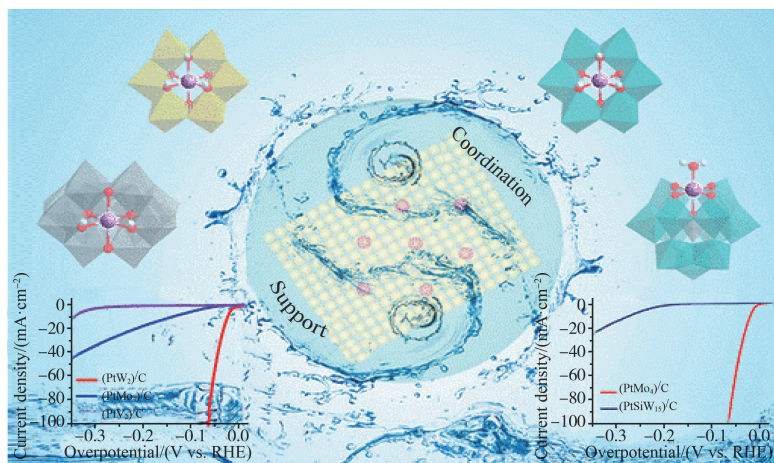


图 6 Pt-POMs 单原子电催化剂析氢^[52]

Fig. 6 The electrocatalytic hydrogen evolution by Pt-POMs single atom^[52]

迟瑛楠课题组通过将 POMs 催化剂 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 与多孔阳离子共价三嗪骨架(CTF)静电组装,成功制备了 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}@\text{CTF}$ (表示为 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$)。 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ 在电催化氧化醇到醛选择性方面表现出了较高的活性,实现了 99% 的苯甲醇转化率和 99% 的苯甲醛选择性,同时产生了等摩尔量的 H_2 (图 7)。值得注意的是,此电催化体系表现出显著的催化活性和优良的循环性能。重要的是,基于实验数据和光谱分析,提出了一种可能的电催化机理,揭示了其电催化性能归因于 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ 中 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 的多功能氧化还原能力和 CTF 良好的孔隙率和吸附能力^[53]。

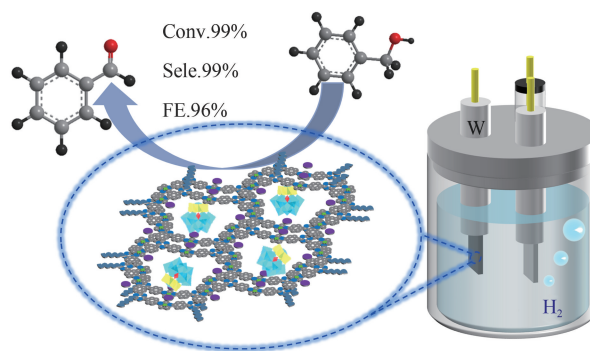


图 7 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ 电催化苯甲醇氧化成醛^[53]

Fig. 7 The electrocatalytic oxidation of benzyl alcohol to aldehydes by $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ ^[53]

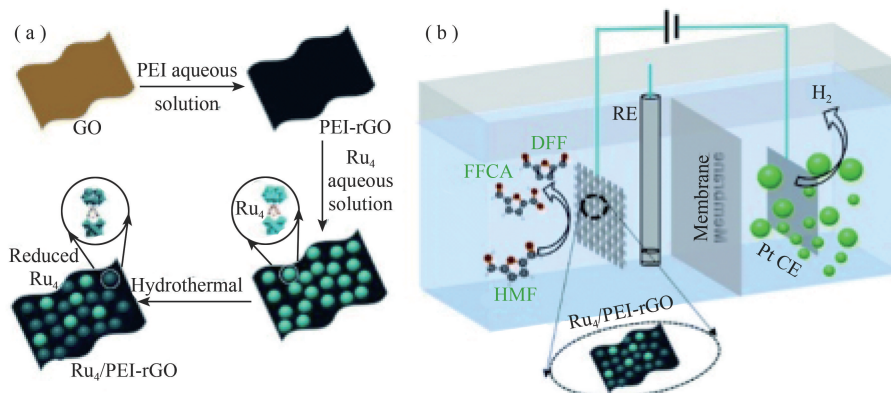


图 8 $\text{Ru}_4/\text{PEI-rGO}$ 复合材料电催 5-羟甲基糠醛与制氢^[54]

Fig. 8 The electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural and hydrogen production by $\text{Ru}_4/\text{PEI-rGO}$ composite materials^[54]

电催化生物质增值转化是绿色化学可持续发展以及碳中和的有效途径之一。2022 年,吕红金课题组报道了一种 $\text{Ru}_4/\text{PEI-rGO}$ 电催化剂,即 $\text{POMs-Rb}_8\text{K}_2[\text{Ru}_4(\mu-\text{O})_4(\mu-\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma-\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}(\text{Ru}_4)$ 与聚乙烯亚胺(PEI)改性 rGO 相结合的产物。通过电催化的方法,此催化剂可高效地将 5-羟甲基糠醛(HMF)电催化为增值呋喃产品,同时在中性的 pH 下产生 H_2 。在 0.94 V 电催化 6 h 后,HMF 的转化率和 H_2 的产率分别达到 50.8% 和 55.4 μmol 。2,5-二甲酰基呋喃(DFF)被检测为主要的氧化产物,

选择性为 66.2%(图 8)。阳极和阴极的法拉第效率分别达到 $(97.0 \pm 3)\%$ 和 $(100.2 \pm 2)\%$ 。在 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基添加剂存在下,HMF 的转化率达到 99.7%。通过电化学表征研究和光谱图分析,成功揭示了 Ru 是催化活性中心。电催化结果表明,目前的 $\text{Ru}_4/\text{PEI-rGO}$ 复合材料具有良好的催化稳定性^[54],然而对于单一产物的选择性较低的问题,可能是由于与该催化剂的比表面积小,其在电极表面所暴露的催化活性位点不充分,无法与 HMF 充分接触导致。

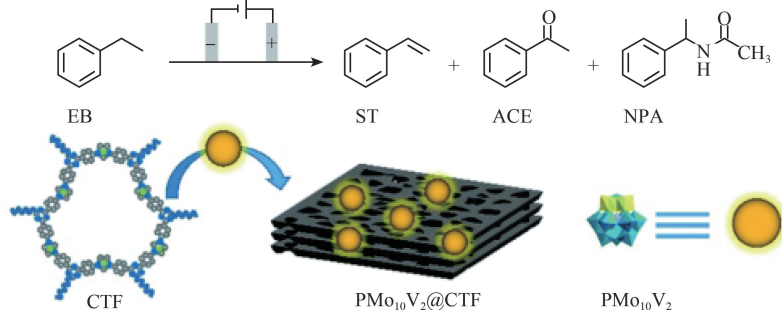


图 9 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ 电催化乙苯氧化^[55]

Fig. 9 The electrocatalytic oxidation of ethylbenzene by $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ ^[55]

乙苯(EB)氧化是化学工业中的一个重要转变,它可以提供高附加值的产品,如苯乙烯(ST)、苯乙酮(ACE)、N-(1-苯乙基)乙酰胺(NPA)等。ST 通常由 EB 直接脱氢产生,往往需要 500~600 °C 的合成温度。ACE 是 EB 电化学氧化中的产物,但其过程涉及使用 Ru/Pt 基电极或添加额外的氧化剂。此外,EB 可以通过与乙腈的氧化胺化转化为 NPA。为了克服上述缺陷,开发用于 EB 氧化的高效电极材料迫在眉睫。2021 年,迟瑛楠课题组开发了一种非贵金属的电催化剂 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$,进而用于 EB 的氧化。结果发现在常温常压条件下,使用水作为氧源,65% 的 EB 可转化为三种增值产物,总法拉第效率为 90.4%(图 9)。这种优异的性能归因于 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 的均匀分散^[55]。 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2@\text{CTF}$ 作为电催化剂具有出色的选择性催化转化能力,可以实现惰性芳香烷烃在室温条件下的增值转化,然而仍然存在着底物转化不充分的问题,这可能与复合催化剂在电催化反应中需要克服较高过电势有关。

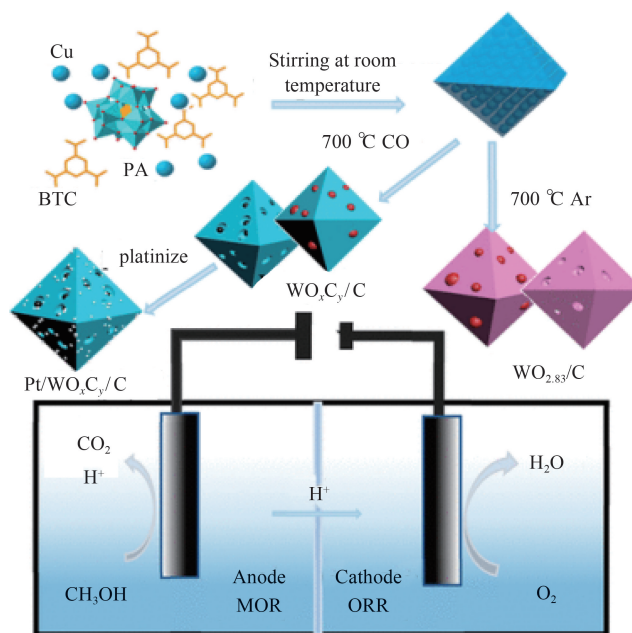


图 10 PA@HKUST-1 电催化甲醇氧化^[56]

Fig. 10 The electrocatalytic oxidation of methanol by PA@HKUST-1 ^[56]

2021 年,施美琴课题组以磷钨酸为前驱体,合成了三维碳基体上分布均匀的碳缺陷钨氧化物 HKUST-1

(PA@HKUST-1)。通过选择乙醇作为溶剂,PA@HKUST-1 的骨架得以完整保留,即使其中含有 PA 分子, HKUST-1 的孔道结构依然保持完整。PA@HKUST-1 的良好组织结构有助于提供金属活性位点,并进一步转化为富含缺陷空位的催化剂。所得 $\text{WO}_x\text{C}_y/\text{C}$ 催化剂的平均尺寸为 1.5 nm, 与单分子 PA 相似(图 10)。 $\text{WO}_x\text{C}_y/\text{C}$ 催化剂经过处理后,抗 CO 中毒能力增强,甲醇电催化氧化反应中表现出优异的活性,DFT 也证实了这一点,这为设计和实现尺寸可控的缺陷空位催化剂提供了一条新的途径^[56]。

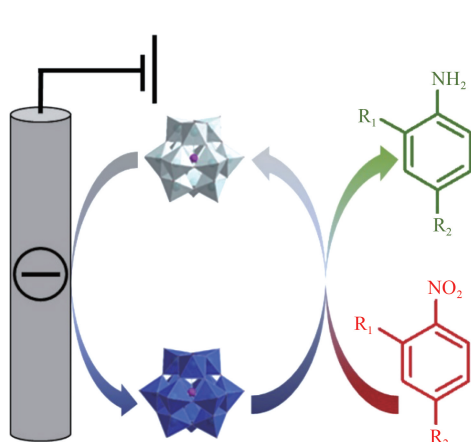


图 11 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 电催化还原硝基芳烃^[57]

Fig. 11 The electrocatalytic reduction of nitroaromatic hydrocarbons by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[57]

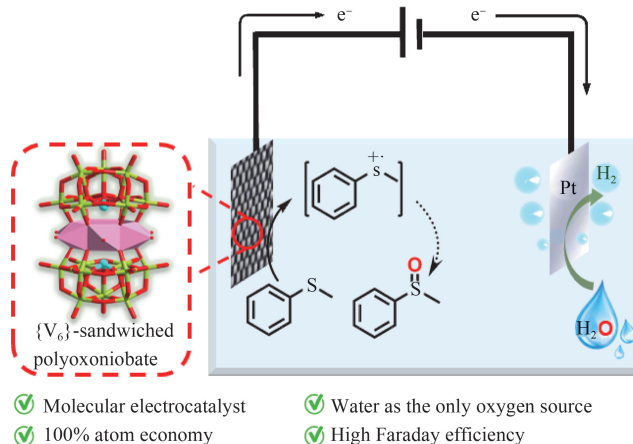


图 12 $\text{V}_6\text{-POMs}$ 电催化硫醚氧化^[58]

Fig. 12 The electrocatalytic oxidation of sulfide by $\text{V}_6\text{-POMs}$ ^[58]

苯胺广泛用于药品、染料和聚合物的合成,然而传统合成苯胺的方法存在反应条件严苛和催化剂可循环性差的问题。为解决上述问题,2022 年, Symes 课题组报道了常温常压下 POMs 电合成苯胺的路线,该工艺具有优异的选择性,防止了硝基苯在电极表面的直接电还原,从而减少了副反应发生(图 11),为苯胺的规模生产开辟了一条可行的途径^[57]。

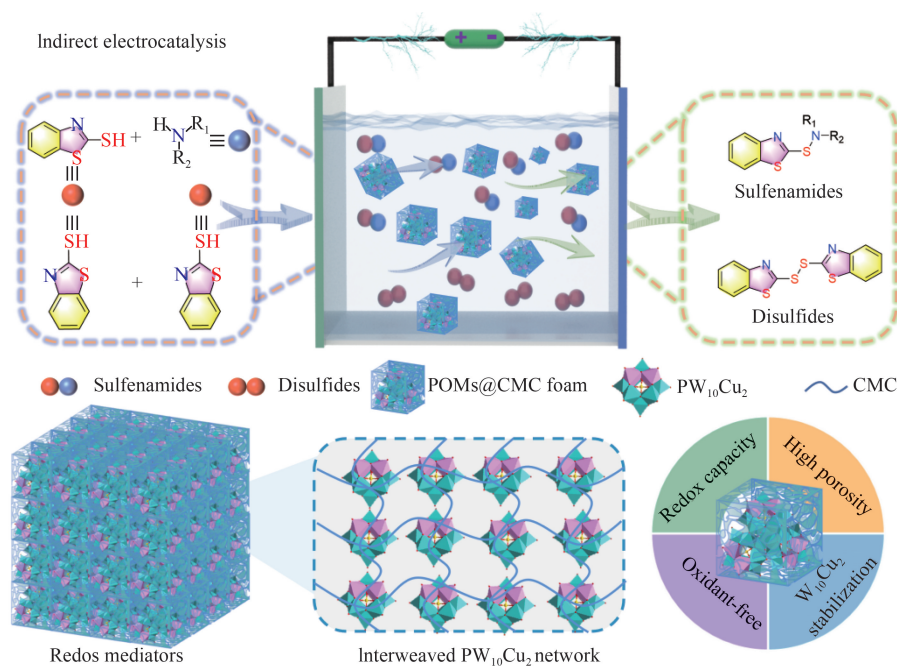


图 13 $\text{PW}_{10}\text{Cu}_2\text{@CMC}$ 电催化构建 S—N/S—S 键^[59]

Fig. 13 The electrocatalytic construction of S—N/S—S bonds by $\text{PW}_{10}\text{Cu}_2\text{@CMC}$ ^[59]

通过有机分子电催化氧化制备高附加值的化学品引起了人们的广泛关注。尽管已经开发了系列过渡金属的电催化剂,但在分子水平上进行调控仍然面临巨大挑战。2021 年,迟瑛楠课题组开发了一种分子电催

化剂 $\text{Na}_2\text{K}_6\text{H}_{14}[(\text{VO})_6(\alpha\text{-TeNb}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (缩写为 $\text{V}_6(\text{TeNb}_9)_2$), 其中一个还原的 $\{\text{V}_6\}$ 环被两个三缺位 Keggin 型 $\{\alpha\text{-TeNb}_9\text{O}_{33}\}$ 夹在中间。 $\text{V}_6(\text{TeNb}_9)_2$ 作为非均相电催化剂可以选择性地将 95% 的硫苯甲醚转化为亚砷, 法拉第效率高达 98%。值得注意的是, 通过与 $\{\text{Nb}_6\}$ 夹层催化剂 $\text{Na}_5\text{K}_7\text{H}_4[(\text{NbO})_6 \cdot (\alpha\text{-TeNb}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (简称为 $\text{Nb}(\text{TeNb}_9)_2$) 的比较, 说明了嵌入的 $\{\text{V}_6\}$ 环在电催化氧化中具有重要作用。水是电催化过程中唯一的氧源, 并涉及一个关键中间体 PhCH_3S^+ (图 12)。 $\text{Nb}_6(\text{TeNb}_9)_2$ 和 $\text{V}_6(\text{TeNb}_9)_2$ 作为电催化剂可高选择性高效地促进硫化物氧化为亚砷^[58]。

亚磺酰胺(S—N 键)和二硫化物(S—S 键)是一类含有硫-杂键的重要有机化合物, 在有机合成、药物和生命科学等领域具有重要应用。通常, 磺酰胺和二硫化物的传统热化学合成方法主要涉及硫醇和胺的氧化偶联, 但反应条件仍不环保。我们课题组针对传统热催化合成橡胶助剂过程中存在的使用贵金属催化剂和反应步骤繁琐等问题, 设计合成了系列二铜取代多钨氧簇基泡沫, 用于间接电催化合成橡胶助剂。二铜取代多钨氧簇基泡沫材料对将 S—H/N—H 键活化为 S—N/S—S 键表现出优异的电催化效率(产率高达 99%), 同时产生 H_2 (图 13)。并且能够扩大规模生产, 所得产品优于传统工业橡胶添加剂的性能, 解决了前期工作中的技术难题^[59]。

1.3 POMs 在电催化 CO_2 利用领域的应用

电催化 CO_2 还原为高附加值的燃料(式 2)和化学品是有效缓解能源危机和环境问题的途径之一^[60]。然而, 惰性气体 CO_2 的还原具有巨大挑战, 因为该过程不仅需要高能量输入, 而且还需要高活性催化剂来降低反应能垒^[61]。因此, 开发高效的电催化剂实现二氧化碳还原(CO_2RR)反应, 提高二氧化碳还原效率非常必要。然而均相的 POMs 电催化剂难以实现高耐久性和高活性^[62]。为了解决这一问题, 如何通过分子组装精准设计并合成出非均相 POMs 材料, 揭示 CO_2RR 的机理仍面临挑战。



2021 年, 清华大学王训课题组开发了一种简单的自下而上的方法来获得磷钼酸掺杂锌-钴(四氨基)酞菁分子层三明治的纳米片($\text{Zn-CoTAPc/PMo}_{12}\text{MLSSs}$), 实现了电催化和光耦合电催化 CO_2 还原(式 2)。POMs 的加入可以防止 MPc 分子层的聚集, 这有利于活性位点的暴露。在 -0.7 V [vs. 可逆氢电极 (RHE)] 下的暗场中, CO 法拉第效率(FE_{CO})为 96.1%。在光照下, 在 $-0.6 \sim -0.9\text{ V}$ (vs. RHE) 的宽电势下, FE_{CO} 达到 93% 以上, 最大值为 96.2%, CO 转换频率超过 2060 h^{-1} (图 14)。光电化学测试和发光特性表明, 分子层有利于光照射期间的载流子分离; DFT 和电子顺磁共振结果表明, 外部的光场效应可显著提升其催化性能^[60]。

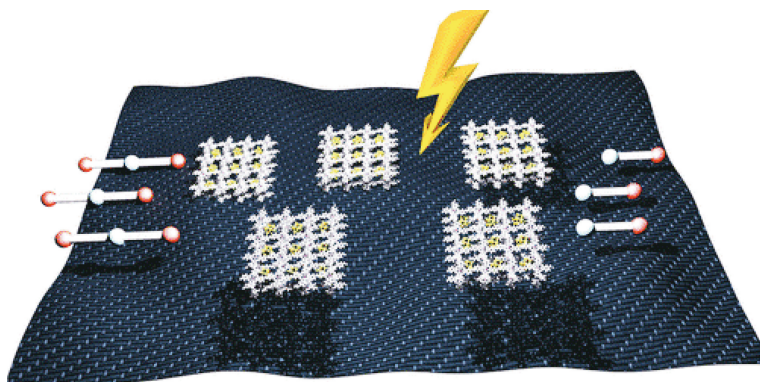


图 14 $\text{Zn-CoTAPc/PMo}_{12}\text{MLSSs}$ 光电催化 CO_2RR ^[60]

Fig. 14 The photo-electrocatalytic CO_2RR by $\text{Zn-CoTAPc/PMo}_{12}\text{MLSSs}$ ^[60]

为了克服 POMs 在水溶液中的高溶解度和不稳定性等缺点, 并扩大其在 CO_2 电催化还原(ECR)中的应用。2023 年, 滕云雷课题组将夹层型 POMs $\text{K}_{10}[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$, 缩写为 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4$) 组装到卟啉基金属-有机骨架 PCN-222 的六方通道中, 形成 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4 @ \text{PCN-222}$ 复合材料。

$P_2W_{18}Mn_4@PCN-222$ 的 FE_{CO} 为 72.6% (式 2), 是 $PCN-222$ ($FE_{CO}=18.1\%$) 的四倍多, 并且在 36 h 内表现出优异的电化学稳定性。 $P_2W_{18}Ni_4@PCN-222$ 和 $P_2W_{18}Zn_4@PCN-222$ 的 FE_{CO} 分别略有增加 (26.9%) 和减少 (3.2%)。通过 DFT 计算, 揭示了电子从 $P_2W_{18}Mn_4/P_2W_{18}Ni_4$ 定向转移到 PCN-222 中的卟啉环活性中心, 促进 CO_2 活性的电还原。相反, $P_2W_{18}Zn_4$ 可以累积来自 PCN-222 的电子, 从而促进 HER 反应 (图 15)^[61]。

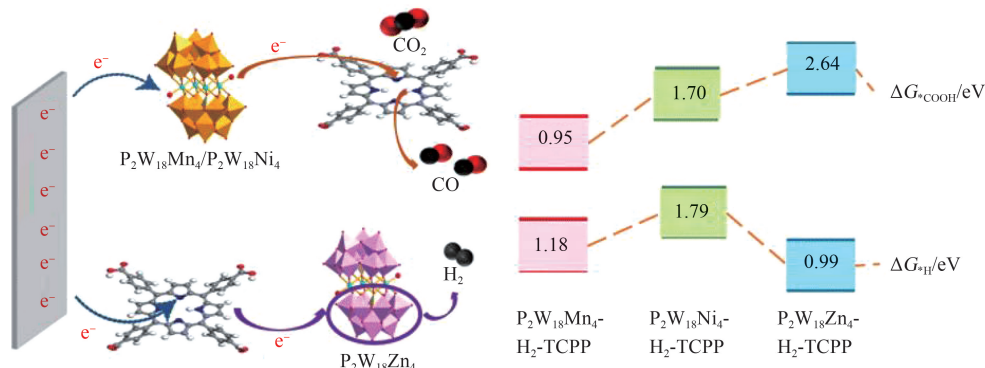


图 15 $\{K_{10}(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2\}@PCN-222$ 电还原 CO_2 为 CO ^[61]

Fig. 15 The electroreduction of CO_2 to CO by $\{K_{10}(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2\}@PCN-222$ ^[61]

多步质子耦合电子转移 (PCET) 过程有利于电催化 CO_2 还原反应的产物选择性, 其主要受到电极-电解质界面催化剂和电解质性质的影响。POMs 是 PCET 过程的电子调节剂, 可以高效地催化转化 CO_2RR 。2023 年, 李春香课题组通过铟 (In) 电极与系列 Keggin 型 $PV_nMo_{12-n}O_{40}^{(n+3)-}$ ($n=1, 2, 3$) 相结合, 在 -0.3 V (vs. RHE) 下, 对乙醇的法拉第效率达到 93.4% (式 3)。循环伏安法和 X 射线光电子能谱结果表明: POMs 中的 PCET 过程对 CO_2 分子活化具有显著效果, $Mo^{VI/V}$ 的 PCET 过程导致电极氧化, 导致 In^0 活性位点损失 (图 16)。电化学原位红外光谱证实, 由于 In^0 活性位点的氧化, 导致 $*CO$ 在电解后期的吸附较弱。 PV_3Mo_9 中铟电极由于最高的 V 取代率而保留了更多的 In^0 活性位点, 从而确保了 $*CO$ 和 C-C 耦合的高吸附率, 有助于提高 CO_2RR 催化性能^[62]。

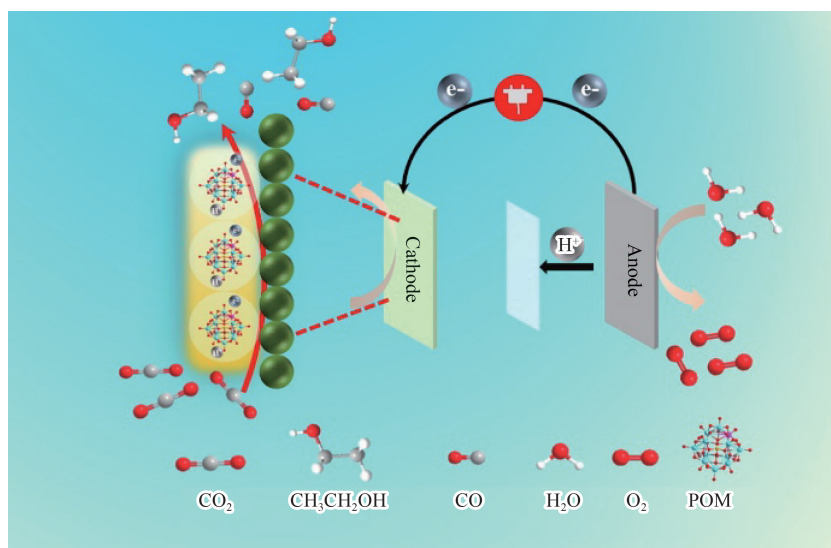


图 16 $PV_nMo_{12-n}O_{40}$ 电还原 CO_2 为乙醇^[62]

Fig. 16 The electroreduction of CO_2 to ethanol by $PV_nMo_{12-n}O_{40}$ ^[62]

电催化微生物转化二氧化碳通过使用消耗氢和二氧化碳, 可以将二氧化碳直接转化为生物质。2018 年, 张光晋课题组开发了一种混合的无金属钴/含铜 POMs/碳布 (Cu_6Co_7/CC) 杂化物, 其在中性的 pH 下具

有良好的电催化活性,并将其作为阳极和阴极材料用于 CO_2 吸附(图 17)。结果发现,阴极上产生的氢气被微生物消耗,50%以上的输入电能转移到生物质中。在 6 天的实验中,太阳能对生物质的效率可达到 $(9.9 \pm 0.5)\%$,几乎是天然植物的 10 倍,表明 $\text{Cu}_6\text{Co}_7/\text{CC}/\text{R}$ 电催化 CO_2 具有优良的催化性能^[63]。

2 总结与展望

综上所述,为促进“双碳”目标的实施和满足环境友好化学对绿色催化的迫切需求,本文聚焦了 POMs 电催化化学的研究进展,总结与评述了 POMs 在电催化水分解、电催化有机分子转化及电催化 CO_2 利用方面的研究动态。随着系列相关 POMs 电催化高水平标志性成果的陆续产出,将为 POMs 电催化化学研究的蓬勃发展奠定良好基础。因此,我们认为未来两个方向有可能会对 POMs 电催化合成化学的进一步发展带来机遇与挑战。(1) 电催化剂 POMs 的结构设计创新。制备新颖 POMs 电催化剂一直是 POMs 化学研究者孜孜追求的永久主题,也是推动 POMs 电催化化学发展的原生动力,这将对揭示 POMs 组成中各成分对催化反应作用机理起着至关重要的作用;(2) 发展 POMs 绿色电催化新体系。伴随着绿色低碳技术的呼声越来越高,整个社会对化学工作者今后的研究提出了更高的要求,每一位化学工作者必须树立绿色化学发展理念,秉承绿色电催化剂、绿色溶剂及原子经济反应等绿色化学基本要素,开辟 POMs 电催化新反应,构建绿色、环保、生态的电催化新工艺,这无疑对促进学科交叉融合具有巨大的科学意义和应用价值。

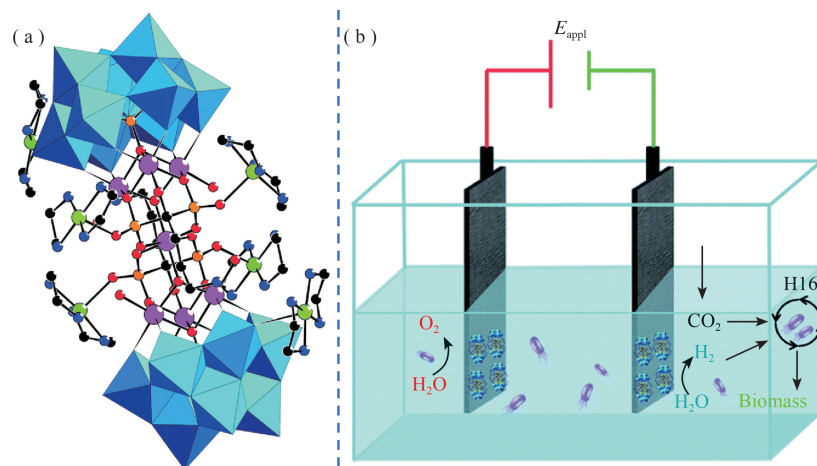


图 17 $\text{Cu}_6\text{Co}_7/\text{CC}$ 在水溶液中的电催化 CO_2 转化^[63]

Fig. 17 The electrocatalytic CO_2 conversion by $\text{Cu}_6\text{Co}_7/\text{CC}$ in aqueous solution^[63]

参 考 文 献

- [1] LI J, ZHANG D, CHI Y N, et al. Catalytic application of polyoxovanadates in the selective oxidation of organic molecules[J]. Polyoxometalates, 2022, 1(2): 9140012.
- [2] CAMERON J M, GUILLEMOT G, GALAMBOS T, et al. Supramolecular assemblies of organo-functionalised hybrid polyoxometalates; from functional building blocks to hierarchical nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51: 293-328.
- [3] DAI Y C, ZHANG S Y, XIAO X X, et al. A double-tartrate-bridged deca-nuclearity europium-tungsten cluster embedded selenotungstate and its selective optical sensing of o-nitrophenol[J]. Polyoxometalates, 2023, 2(4): 9140041.
- [4] ZHANG J L, ZHAO Q X, CHENG M Y, et al. Polyoxovanadate-based metal-organic frameworks consisted of open vanadium sites for selective catalytic oxidation of sulfides[J]. Tungsten, 2023, 5: 261-269.
- [5] PROUST A, MATT B, VILLANNEAU R, et al. Functionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(22): 7605-7622.
- [6] ZHU Y, HUANG Y, LI Q, et al. Polyoxometalate-based photoactive hybrid: uncover the first crystal structure of covalently linked hexavanadate-porphyrin molecule[J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(4): 2575-2583.
- [7] ZHU X, HESSIN C, SALAME A, et al. Photoactive organic/inorganic hybrid materials with nanosegregated donor-acceptor arrays[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 8419-8424.
- [8] ZHANG H, ZHAO W L, LI H, et al. Latest progress in covalently modified polyoxometalates-based molecular assemblies and advanced materials[J]. Polyoxometalates, 2022, 1(2): 9140011.
- [9] LI H L, LIAN C, YANG G Y, et al. A new 4-Ti-added polyoxometalate[J]. Tungsten, 2023, DOI: 10.1007/s42864-023-00221-5.
- [10] PAPAConstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium[J]. Chemical Society Reviews, 1989, 18: 1-31.
- [11] ZHANG Y, STRUWE J, ACKERMANN L. Rhodium-catalyzed electrooxidative C-H olefination of benzamides[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(35): 15076-15080.
- [12] LAN Q, JIN S J, WANG Z, et al. Design and synthesis of polyoxovanadate-based framework for efficient dye degradation[J]. Tungsten, 2023, DOI: 10.1007/s42864-023-00233-1.
- [13] MIZUNO N, MISONO M. Heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 199-217.
- [14] WANG Y, WEINSTOCK I A. Polyoxometalate-decorated nanoparticles[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(22): 7479-7496.
- [15] SOMH Y F, TSUNASHIMA R. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(22): 7384-7402.
- [16] LI N, LIU J, DONG B X, et al. Polyoxometalate-based compounds for photo- and electrocatalytic applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(47): 20779-20793.
- [17] HUANG X Q, LIU S, ZHOU Z, et al. The tail of imidazole regulated the assembly of two robust sandwich-type polyoxotungstate-based open frameworks with efficient visible-white-light-driven catalytic oxidation of sulfides[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10: 1465-1474.
- [18] HORN M R, SINGH A, ALOMARI S, et al. Polyoxometalates (POMs): from electroactive clusters to energy materials[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14: 1652-1700.
- [19] LU M, ZHANG M, LIU J, et al. Confining and highly dispersing single polyoxometalate clusters in covalent organic frameworks by covalent linkages for CO₂ photoreduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(4): 1861-1871.
- [20] LANG Z L, MIAO J, LAN Y C, et al. Polyoxometalates as electron and proton reservoir assist electrochemical CO₂ reduction[J]. APL Materials, 2020, 8: 120702.
- [21] ZHENG J, FAN S H, LIU S, et al. In situ ball-milling gram-scale preparation of polyoxoniobate-intercalated MgAl-layered double hydroxides for selective aldol and Michael addition cascade reactions[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9: 5607-5615.
- [22] HUANG X Q, CUI W L, LIU S, et al. One-step assembly of Pd-Keggin-polyoxometalates for catalytic benzothiadiazole generation and derived cell-imaging probe application[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(6): 107692.
- [23] ZHENG Y, XU X. Surface atom regulation on polyoxometalate electrocatalyst for simultaneous low-voltage H₂ production and phenol degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(48): 53739-53748.
- [24] MIALANE P, MELLOTT-DRAZNIKES C, GAIROLA P, et al. Heterogenisation of polyoxometalates and other metal-based complexes in metal-organic frameworks: from synthesis to characterisation and applications in catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 6152-6220.
- [25] REN C M, LU Z H, LUO B L, et al. Deeply reduced empty Keggin clusters [Mo_x^{IV}M_{12-x}^{VI}O_{40-x}py_x] (x=3, 6; M=Mo, W; py=pyridine): synthesis, structures, and Lewis field catalysis[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8: 5178-5185.
- [26] OZEKI T, SHISHIDO S. The pH dependent nuclearity variation of {Mo_{154-x}} -type polyoxomolybdates and tectonic effect on their aggregations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(32): 10588-10595.
- [27] CHILIVERY R, RANA R K. Microcapsule structure with a tunable textured surface via the assembly of polyoxomolybdate clusters: a bioinspired strategy and enhanced activities in alkene oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 3161-3167.
- [28] HUANG X Q, CUI Y N, ZHOU J H, et al. Self-assembly of three Ag-polyoxovanadates frameworks for their efficient construction of CN bond and detoxification of simulant sulfur mustard[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(5): 2605-2610.
- [29] HUANG X Q, GU X Y, ZHANG H C. Decavanadate-based clusters as bifunctional catalysts for efficient treatment of carbon dioxide and simulant sulfur mustard[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 45: 101419.
- [30] 谷晓玉, 林杰, 赵雯丽, 等. 一个有机咪唑功能化多钼氧簇的合成及其选择性氧化硫化物[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(1): 77-82.
- [31] 黄现强, 刘森, 张棣, 等. 综合创新设计实验: “均相反应、异相回收”[PIMPS]H₂PW₁₂O₄₀ 双功能催化剂在酯化、氧化反应中的应用[J]. 化学教育(中英文), 2022, 43(12): 50-55.

- [32] LI C, YAMAGUCHI K, SUZUKI K. Ligand-directed approach in polyoxometalate synthesis; formation of a new divacant lacunary polyoxomolybdate $[\gamma\text{-PMo}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(13): 6960-6964.
- [33] BUCHECKER T, SCHMID P, RENAUDINEAU S, et al. Polyoxometalates in the Hofmeister series[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 1833-1836.
- [34] 黄现强, 甄妮, 迟瑛楠, 等. 多金属氧簇催化化学研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2020, 50(9): 1064-1092.
- [35] 崔亚男, 郭子谊, 赵琳, 等. 多金属氧簇有机-无机杂化及其固载化研究进展[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2023, 43(4): 36-44.
- [36] BOSKOVIC C. Rare earth polyoxometalates[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(9): 2205-2214.
- [37] LIU J X, ZHANG X B, LI Y L, et al. Polyoxometalate functionalized architectures[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 414: 213260.
- [38] WILSON E F, ABBAS H. Probing the self-assembly of inorganic cluster architectures in solution with cryospray mass spectrometry: growth of polyoxomolybdate clusters and polymers mediated by silver(I) ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13876-13884.
- [39] XU M, WANG T, LI F Y, et al. Water-soluble titanium-polyoxomolybdate with external H_3 bridging oxygen coordination on a lacunary Keggin structure[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 1097-1100.
- [40] MACHT J, JANIK M J, NEURPCK M, et al. Catalytic consequences of composition in polyoxometalate clusters with Keggin structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(41): 7864-7868.
- [41] EVTUSHOK V Y, SUBOCH A N, PODYACHEVA O Y, et al. Highly efficient catalysts based on divanadium-substituted polyoxometalate and N-doped carbon nanotubes for selective oxidation of alkylphenols[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 1297-1307.
- [42] HEALY C, TWAMLEY B, VENKATESAN M, et al. Hetero-metallic, Functionalizable Polyoxomolybdate Clusters via a "top-down" Synthetic Method[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 10660-10663.
- [43] AN H Y, HOU Y J, CHANG S Z, et al. Highly efficient oxidation of various thioethers catalyzed by organic ligand-modified polyoxomolybdates[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7: 169-176.
- [44] XU Q F, LIANG X M, XU B J, et al. 36-nuclearity organophosphonate-functionalized polyoxomolybdates; synthesis, characterization and selective catalytic oxidation of sulfides[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, 26(65): 14896-14902.
- [45] ZHANG Y, STRUWE J, ACKERMANN L. Rhodium-catalyzed electrooxidative C-H olefination of benzamides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 15076-15080.
- [46] FASHAPOYEH M A, MIRZAEI M, ESHTIAGH-HOSSEINI H, et al. Photochemical and electrochemical hydrogen evolution reactivity of lanthanide-functionalized polyoxotungstates[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 10427-10430.
- [47] LIU Y, YUE C L, SUN F Y, et al. Superhydrophilic molybdenum phosphide quantum dots on porous carbon matrix for boosting hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(1): 140105.
- [48] ZHANG Y, GUO H R, REN J K, et al. MoO_3 crystal facets modulation by doping heteroatom Fe from polyoxometalate for quasi-industrial oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298(5): 120582.
- [49] GAUTAM J, LIU Y, GU J, et al. Fabrication of polyoxometalate anchored zinc cobalt sulfide nanowires as a remarkable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2106147.
- [50] 李俊, 高雯, 李杰辰, 等. 熔盐保护热解法制备磷酸盐改性的钴铁尖晶石氧化物电催化剂[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(6): 44-50.
- [51] MUKHOPADHYAY S, DEDGUPTA J, SINGH C, et al. A Keggin polyoxometalate shows water oxidation activity at neutral pH: POM@ZIF-8, an efficient and robust electrocatalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(7): 1918-1923.
- [52] YU F Y, LI Z L, ZHOU Y J, et al. Revealing hydrogen evolution performance of single-atom platinum electrocatalyst with polyoxometalate molecular models[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(11): 4055-4062.
- [53] LI Z, ZHANG J H, JING X T, et al. A polyoxometalate@covalent triazine framework as a robust electrocatalyst for selective benzyl alcohol oxidation coupled with hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 6152-6159.
- [54] ZHOU H, DONG Y Y, XIN X, et al. Electrocatalytic valorization of 5-hydroxymethylfurfural coupled with hydrogen production using tetraruthenium-containing polyoxometalate-based composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 19963-19971.
- [55] LI Z, LIU C P, GENG W J, et al. Electrocatalytic ethylbenzene valorization using a polyoxometalate@covalent triazine framework with water as the oxygen source[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57: 7430-7433.
- [56] LUO X Y, LI F J, PENG F, et al. Strategies for perfect confinement of POM@MOF and its applications in producing defect-rich electrocatalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57803-57813.

- [57] STERGIOU A D, SYMES M D. High yield and selective electrocatalytic reduction of nitroarenes to anilines using redox mediators[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(7): 100914.
- [58] ZHEN N, DONG J, LIN Z G, et al. $\{V_6\}$ ring sandwiched polyoxoniobate as molecular electrocatalyst for oxidant-free synthesis of sulfoxides[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2023, 29(23): e202203903.
- [59] LIU G, CHEN Y F, CHEN Y L, et al. Indirect electrocatalysis S-N/S-S bond construction by robust polyoxometalate based foams[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(40): 2304716.
- [60] YANG H Z, YANG D R, ZHOU Y, et al. Polyoxometalate interlayered zinc-metallophthalocyanine molecular layer sandwich as photo-coupled electrocatalytic CO_2 reduction catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(34): 13721-13730.
- [61] PENG M T, CHEN C, ZHANG Y, et al. Exploring the role of sandwich-type polyoxometalates in $\{K_{10}(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2\}@PCN-222$ ($M=Mn, Ni, Zn$) for electroreduction of CO_2 to CO[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52: 10737-10743.
- [62] SUN W C, YAO D, TAI Y H, et al. Efficient electrocatalytic CO_2 reduction to ethanol through the proton coupled electron transfer process of $PV_nMo_{(12-n)}$ ($n=1, 2, 3$) over indium electrode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 121-131.
- [63] WANG M, ZHONG W, ZHANG S S, et al. An overall water-splitting polyoxometalate catalyst for the electromicrobial conversion of CO_2 in neutral water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 9915-9921.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 77 页)

- [27] YIN M, BAI G J, LI P, et al. Achieving ultrahigh energy storage properties with superior stability in novel $(Ba_{(1-x)}Bi_x)(Ti_{(1-x)}Zn_{0.5x}Sn_{0.5x})O_3$ relaxor ferroelectric ceramics via chemical modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141724.
- [28] CHEN F K, ZHAO K, JIANG X T, et al. Improved dielectric energy storage performance of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ -based lead-free relaxation ferroelectric ceramics achieved by domain structural regulation and enhanced densification[J]. *Ceramics International*, 49(19): 31152-31162.
- [29] LIU Z G, TANG Z H, HU S C, et al. Excellent energy storage density and efficiency in lead-free Sm-doped $BaTiO_3$ - $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 13405-13414.
- [30] TANG X Y, HU Z M, KOVAL V, et al. Energy storage properties of samarium-doped bismuth sodium titanate-based lead-free ceramics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145363-145476.
- [31] SHI J, DONG R Z, HE J Y, et al. Regulating ferroelectric polarization and dielectric properties of BT-based lead-free ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 933(5): 167746-167754.
- [32] YAN Y, ZENG X Y, TANG M Y, et al. Enhancement in energy storage performance of La-modified bismuth-ferrite-based relaxor ferroelectric ceramics by defect compensation and process optimization[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(22): 33553-33562.
- [33] GE P Z, LIU Z G, HUANG X X, et al. Excellent energy storage properties realized in novel $BaTiO_3$ -based lead-free ceramics by regulating relaxation behavior[J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(5): 910-919.
- [34] WAN Y H, HOU N J, REN P R, et al. High temperature energy storage properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics modified by $NaNbO_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161591.
- [35] WANG C Y, LIANG C, CAO W J, et al. Boosting energy-storage efficiency and thermal stability via defect dipoles in $BaTiO_3$ -based lead-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(9): 13330-13338.

(责任编辑:蒲锡鹏)