



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 多酸团簇材料在能源电化学中的应用
作者: 杨乐, 李科, 陈嘉嘉
收稿日期: 2019-08-28
网络首发日期: 2019-10-30
引用格式: 杨乐, 李科, 陈嘉嘉. 多酸团簇材料在能源电化学中的应用. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.n.20191030.0850.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

多酸团簇材料在能源电化学中的应用

杨乐, 李科, 陈嘉嘉✉

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 jiajia.chen@xmu.edu.cn

摘要 多金属氧酸盐 (POMs) 是一类由过渡金属中心原子和氧原子共价连接形成的金属氧簇分子材料。由于具有多反应活性位点、多电子可逆氧化还原能力、催化特性和高离子扩散能力的特点, 其在能源电化学领域有着广泛的应用。本综述着重从分子结构设计层面讨论了 POMs 材料具有作为能源材料的优越性及其内在机理成因, 为发展新型能源电化学储存、转化和利用体系提供更多的可能。

关键词 能源电化学; 多金属氧酸盐; 团簇材料; 储能材料; 电催化剂

中图分类号 O646.5

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201908013

Applications of polyoxometalate clusters in energy electrochemistry

YANG Le, LI Ke, CHEN Jiajia✉

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Polyoxometalates (POMs) are one of metal-oxygen molecular cluster materials formed by covalent bonding of transition metal center atoms and oxygen atoms. Due to their multi-reactive sites, reversible multi-electron redox reactions, catalytic properties and high ion diffusivity, POMs have been widely used in a broad area of energy electrochemistry. This review aims to introduce the relationship between the POMs cluster molecular structural design and their advantages and intrinsic properties as the advanced materials for energy electrochemistry, as well as the applications serving to construct advanced energy electrochemical storage, transformation and utilization systems.

Key words energy electrochemistry; polyoxometalates; cluster materials; energy storage materials; electrocatalyst

化石燃料的过度使用导致了严重的能源危机和环境恶化, 因此发展新能源成为人类无法回避的选择。然而, 伴随着可再生能源的迅速发展, 一些问题也逐渐显现出来。2016年, 我国弃风、弃光、弃水总电量超过 800 亿 kWh^[1], 相当于整个三峡水电站一年的发电量。因此如何实现各种新能源高效存储、转化及利用是能源电化学的核心问题, 而采用高性能的能源材料是解决这一问题的关键。例如, 间歇性新能源电网体系 (太阳能和风能等) 必须要有高效的电化学储能系统 (如拥有较高的有效电荷储存密度及良好的电化学反应可逆性的材料) 来实现稳健的电网调峰, 从而保证电力长期平稳输出; 而燃料电池的大规模应用则需要在高效、廉价电催化剂、高性能质子传导材料以及高效活性氢能储存体系等方面获得突破。

不同于传统的过渡金属氧化物, 多金属氧酸盐 (polyoxometalates, POMs) 是一类由钒、钼、钨等过渡金属与氧原子共价连接形成的金属氧簇分子材料。POMs 的基本结构单元主要由 {MO₆} 八面体和 {MO₄} 四面体等多面体之间通过共角、共边或者共面相连。POMs 具有开放式宽通道结构、多位点、及高离子扩散能力 (H⁺, Li⁺ 和 Na⁺ 等) 的特性, 能够可逆的储存离子和电子, 被形象的称为“电子海绵”, 是一类极具发展潜力的新型储能材料, 同时也是一类高效电化学催化剂。不同结构的 POMs 具有不同的物理化学性质, 因此可以根据应用体系的需求, 设计、合成相应结构的 POMs。因

收稿日期: 2019-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (21975211); 中央高校基本科研业务费专项 (20720190035); 厦门大学南强青年拔尖人才计划

网络首发时间: 2019-10-30 10:45:38 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.n.20191030.0850.002.html>

此, 基于 POMs 的结构的可设计性、可逆多电子氧化还原和多功能催化作用等特性, 本综述对 POMs 在氢能的制取和储存、电化学储能、含碳化学燃料的电化学转化和利用、以及太阳能电池中的应用等能源电化学领域进行介绍。

1. POMs 于氢能的制取、储存和利用等的应用

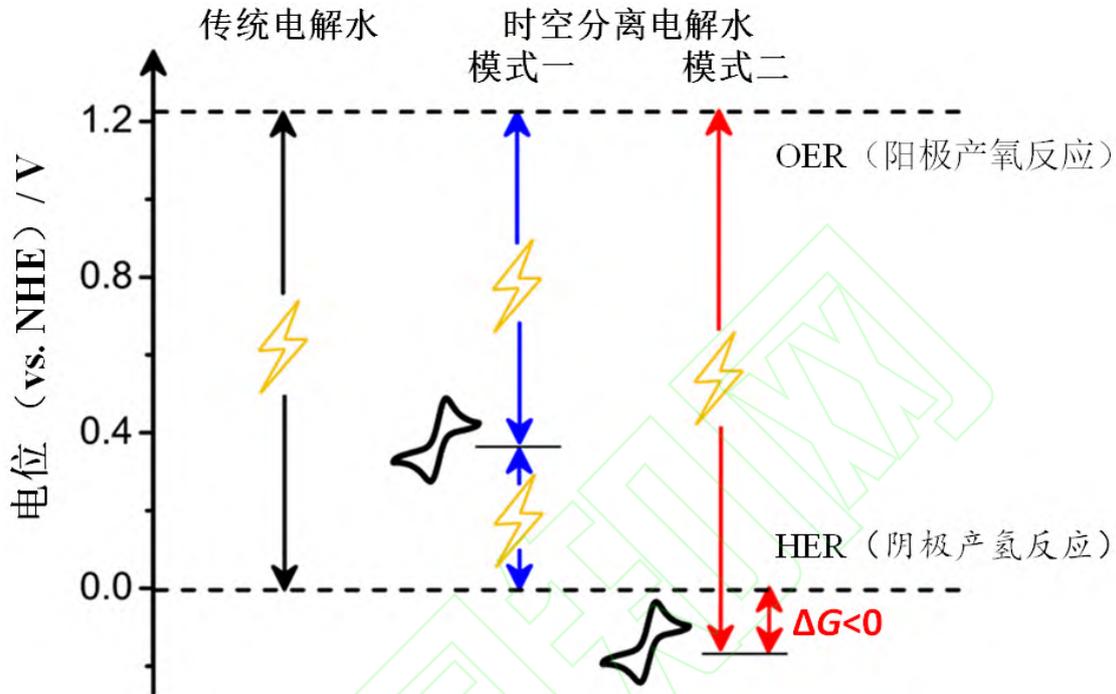


图 1 两类电解水产氢途径示意图 (OER 为阳极产氧反应, HER 为阴极产氢反应)
Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen evolution by electrolysis of water

氢能具有环保和高能量密度等优点, 被认为是化石燃料的理想替代品。通过发展合适的能源电化学转换技术, 将间歇性新能源通过电解水制取可储存的、高价值的氢气, 可以显著提高新能源体系的综合能源利用效率。如图 1 所示, 电解水产氢主要包括两大类: 传统电解水产氢和新兴的“时空分离”电解水产氢。

1.1 传统电解水 HER 和 OER 电催化剂

传统电解水产氢包括阳极产氧反应 (OER) 和阴极产氢反应 (HER), 但以石墨为阴阳极的 OER 和 HER 的过电位较高, 使得电解水所需的能耗成本大于制得的氢气价值。采用合适的催化剂, 降低 OER 和 HER 过程所需的过电位是降低传统电解水成本的有效方法。拥有较低过电位的 OER 和 HER 催化剂多为贵金属催化剂, 潜在地增加了电解水的成本。通过发展其他 OER 和 HER 催化剂, 减少电解水过程对贵金属催化剂的依赖, 是降低电解水成本的有效手段。POMs 由于拥有良好的催化性能、可定制的结构和形貌, 可用于 OER 和 HER 催化剂的制备。在 POMs 多阴离子上有选择性地结合一些有利于 OER 的阳离子 (Ni 离子、Co 离子)^[2], 可降低这些非贵金属催化剂的 OER 过电位。例如, 含有 Co 离子的 Ba[Co-POM] 和 Cs[Co-POM], 其 OER 过电位在 1 mol/L H₂SO₄ 中仅为 88 和 196 mV^[3]。POMs 也可以作为合成 OER 催化剂的前驱体, 例如, Zhang Guangjin 课题组以 H₃PMo₁₂O₄₀ 为前驱体制得氮掺杂石墨负载的 Co 和 Mo₂C 的复合物 (Co-Mo₂C@NC), 在中性或碱性条件下, OER 过电位在 10 mA/cm² 时降低到 440 mV^[4]。

利用 POMs 制备高效 HER 电催化剂, 也得到较好的效果。通过引入各类导电碳材料 (炭黑^[5]、碳纳米管^[6]和石墨烯^[7-8]等) 和金属等基底材料, 显著改善 POMs 不导电的问题。例如, 环状 POMs (P₈W₄₈) 通过静电作用吸附于还原氧化石墨烯 (rGO), 得到 P₈W₄₈/rGO 纳米复合材料^[9]。由于

POMs 与 rGO 间的强作用力, 影响了 P_8W_{48} 的电子结构, 使得其作为质子碱的碱性增大, 电子转移和质子化过程更易进行。与单独的 P_8W_{48} 相比, P_8W_{48}/rGO 的产氢过电位明显降低。清华大学魏永革课题组利用 $NiMo_6O_{24}$ 中的多阴离子参与 Cu 的成核, 诱导产生更高比表面积的 Cu 晶体, 并且 $NiMo_6O_{24}$ 作为质子酸提供氢离子参与质子的传递, 得到的 $NiMo_6O_{24}@Cu/TNA$ 复合物对 H 的吸附活性位点明显增加。与多孔泡沫铜相比, $NiMo_6O_{24}@Cu/TNA$ 的 HER 过电位降低了 130 mV^[10]。以 POMs 为基础合成的多酸基金属有机骨架材料 (POMOFs) 也被广泛应用于电催化中^[11-13], POMs 在 MOF 中以配位节点或客体分子的形式存在, 从而使电催化剂获得了高分散性的、更丰富的活性位点。例如, $(TBA)_3[PMo^V_8Mo^VI_4O_{36}(OH)_4Zn_4][C_6H_3(COO)_3]_{4/3} \cdot 6H_2O$ 作为 HER 电催化剂时, 在溶液 pH 为 1 时, 其 HER 起始电位比 Pt 电极上低 222 mV^[14]。此外, POMs 还可作为前驱体制备 HER 催化剂。以 POMs 的配位化合物 $[Zn(bimbp)_2]_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 2H_2O$ 为前驱体, 通过煅烧得到一种氮掺杂石墨烯负载的碳化钼复合物 ($MoCx@C-1$), 在电流密度为 10 mA/cm² 时, HER 过电位为 79 mV^[15]。而通过热解 POMOFs/ GO 复合物得到的 $MoO_2@PC-RGO$ 催化剂^[16], 其中高分散的 MoO_2 颗粒、掺杂磷的多孔碳与还原氧化石墨烯之间的协同作用, 使其在酸性介质中具有较好的析氢反应活性。

1.2 “时空分离”技术于氢能的储存和利用

传统的电解水在电解过程中, 氢和氧是同时生成的, 氢/氧会通过隔膜渗透混合从而引发安全隐患。离子交换膜的存在虽然可以减缓这一问题, 但是其昂贵的价格增加了成本。另一方面, 电解池中的高压气体和阳极氧化过程的中间产物也会加剧膜的老化降解, 进一步增加电解成本。而且, 由于阳极和阴极室的气体压力必须通过稳定的电源输入保持平衡, 很难直接利用风能和太阳能等不稳定的可再生能源直接为离子膜电解池供电。利用具有电化学活性的变价中心作为“质子耦合电子缓冲对”, 可以实现制氢和制氧的“分时、分地”进行, 从而避免了氢/氧的混合难题。该技术尤其适合与风能、太阳能等间歇性可再生能源发电技术合并制取氢气, 有望成为未来可再生能源储存、转化、利用的重要环节, 近年来已经成为全球研究的一个新兴领域之一。

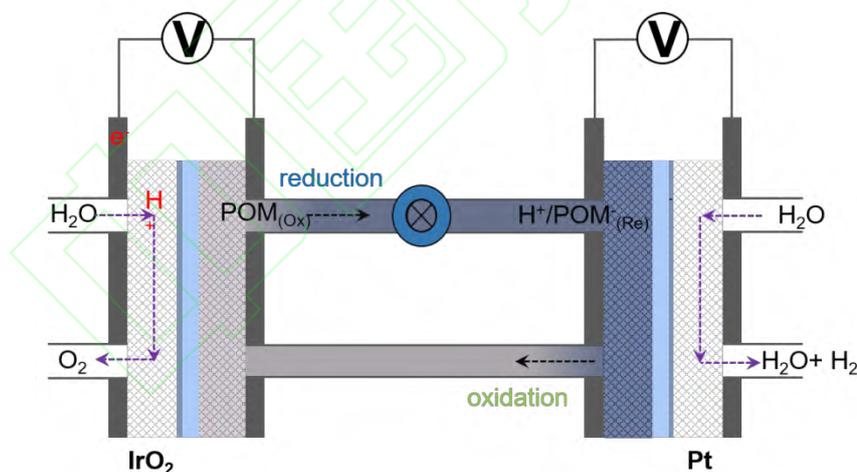


图2 采用流动电池装置采用 POMs 为电子耦合质子缓冲对的模式一型“时空分离”电解水
Fig.2 Flow cell device for model one of decoupled water splitting with POMs as electron-coupled-proton buffer

在水的理论电解电压窗口内引入质子耦合电子缓冲对, 可以实现“时空分离”电解水制氢。如图 1 模式一和图 2 所示, 格拉斯哥大学 Lee Cronin 课题组发现将磷钼酸 ($H_3O^+[H_2PMo_{12}O_{40}]$) 作为质子耦合电子缓冲电对^[17]引入电解水中, OER 和 HER 分别伴随磷钼酸的还原和氧化进行。由于电解水的决速步 OER 可与 HER 分步进行, 使得产氢过程不必受限制于 OER 过程, 从而大大提升了实际产氢速率。而模式二中, 如果质子耦合电子缓冲电对的氧化还原峰低于标准析氢电位, 还可进一步实现活性氢能的储存。例如, Lee Cronin 课题组发现 $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ^[18]和 Dawson 型 $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ ^[19]的高还原态的还原峰电位小于 0 V (vs. NHE)。在这两种 POMs 被电化学还原时, 水中的 H 以氢离子的形式被

其耦合, 储存于 POMs 溶液中。由于溶液电极电势小于 HER 标准电极电势, 在需要时直接往存储 H 的 POMs 溶液中加入一些 HER 过电位较低的催化剂 Pt, 无需额外施加电压即可快速产氢。其中, Dawson 型 $\text{Li}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 最高可逆地接受 18 个电子, 每升 POM 溶液中理论上最多可储存大约 9 g 氢气。而提高溶液浓度, 其储氢能力明显提高, 可达到与低温液态储氢相近的容量。由此表明 POMs 不仅可用于制氢, 在储氢方面也有巨大的潜能。

2. 电化学储能体系

POMs 具有电子结构和电化学氧化还原的可调控性, 使其能在电化学储能体系中, 如二次电池、超级电容器和液流电池等领域有独特的作用。

2.1 二次电池

作为一种清洁、高效的储能装置, 锂/钠离子二次电池是综合缓解能源和环境问题的一种重要技术途径, 在新能源体系中占据重要地位。传统的锂/钠离子电池正极材料主要是基于锂/钠离子的嵌入/脱出以及中心过渡金属的变价实现氧化/还原反应, 并通过配位结构来稳定材料。但受晶体结构的影响, 这类材料的锂/钠离子的扩散系数一般较小, 理论上就已经限制其功率密度, 无法满足动力电池对高功率特性的需求。提高材料功率密度的一个重要方向是电极材料的纳米化。电极材料在纳米化后增加了其与电解液的接触面积、缩短了离子的扩散路径、提高了离子和电子的传导效率, 从而极大地提高了电极材料的电化学性能。然而增加表面积的同时会引起材料首次效率下降, 并增加了安全隐患。因此, 开发具有新储能机制的电极材料是该领域的重要挑战之一。POMs 开放式的结构适合较大直径的金属阳离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等)在其团簇分子表面快速传输, 将其作为储能材料具有天然的优势; 其次, 单个 POM 团簇处于纳米尺寸(约 1 nm), 且在发生可逆的多电子氧化还原反应时依然能够保持其团簇结构的稳定, 从而实现稳定的高能量密度和高功率密度。就储能机理而言, 这种基于多核团簇的反应机制也不同于传统过渡金属氧化物, 是一种基于新型反应机理的能量转换方式。厦门大学董全峰教授课题组近年来首次开发出 $\text{Li}_7[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{CO}_3)]$ 团簇材料作为具有较高电压的锂离子电池正极材料, 表现出不同于传统“嵌入/脱出”的反应机理, 具有较高的电子电导率 ($1.12 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$)、离子扩散系数 ($1.4 \times 10^{-10} \sim 2.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) 和稳定性。该材料表现出非常高的功率密度和安全性, 是一类新型的极具应用潜力的正极材料^[20]。POMs 还可作为高性能负极材料, 例如 $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 作为钠离子电池的负极材料时, 钠离子进入 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 多阴离子之间或 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 的缺陷时, V^{5+} 通过电化学反应转变成了 V^{4+} 。在放电电压为 0.4 V vs. (Na/Na^+) 时, 电池容量为 276 mAh/g, 并且循环稳定性较好^[21]。

发展新型高比能的电池体系也是目前的研究热点, 比如锂-硫电池和锂-空气电池等。锂-硫电池是一种基于硫材料可逆转换反应机理的高比能电化学储能体系, 其理论质量比能量和体积比能量分别高达 2600 Wh/kg 和 2800 Wh/L, 因此受到越来越多研究者的关注, 并被认为是未来高性能锂二次电池的一个重要方向。但是, 目前的锂-硫电池存在着活性物质可利用率低、循环寿命不长等问题。这主要是由于电池电极过程比较复杂, 涉及多电子交换、多相态转变等, 在循环过程中形成不稳定的高阶 Li_2S_n 组分, 导致了严重的溶解损失和“穿梭效应”。如图 3 所示, 银取代的 Keggin 结构 $\text{K}_3[\text{H}_3\text{Ag}^1\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 拥有路易斯酸和路易斯碱的功能, 可以实现可逆的含硫电极的氧化还原反应^[22]。其中, $\{\text{Ag}^1\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\}^{3-}$ 吸附 Li_2S_n , Ag^+ 作为路易斯酸位点可进一步吸附 S。将 $\text{K}_3[\text{H}_3\text{Ag}^1\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 作为锂-硫电池的正极材料, 可得到较高的 S 利用率, 比容量高达 1 580 mAh/g。还有报导指出 POMs 可作为锂-硫电池复合膜的添加剂, 由于 POMs 聚阴离子和聚硫化物阴离子之间的库伦排斥作用, 从而阻止多硫化物的穿梭^[23]。

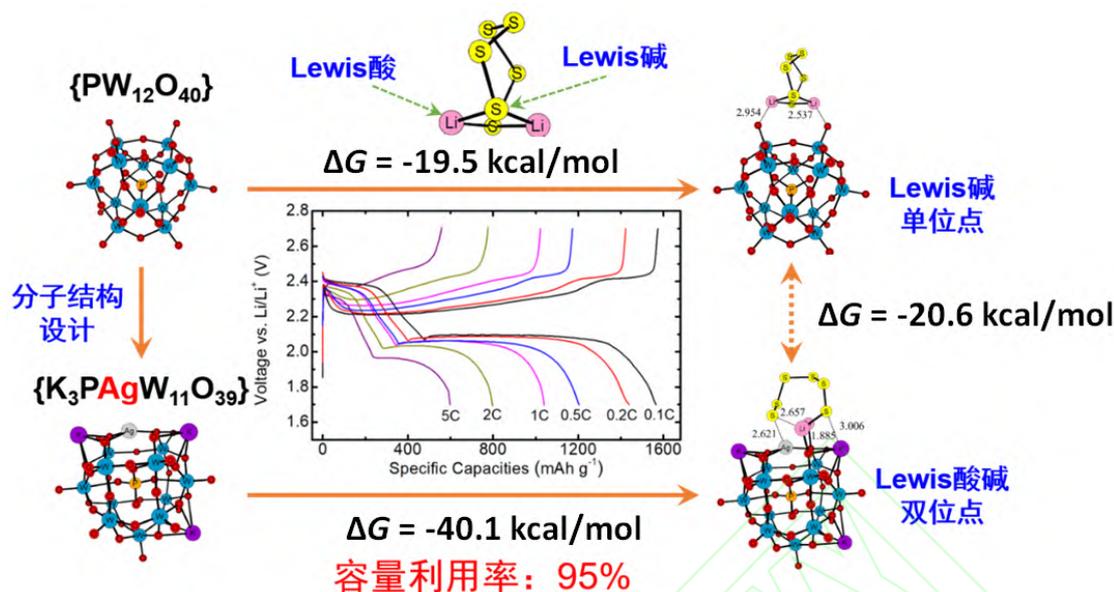


图3 基于 Keggin 结构多酸材料的设计原理示意图, 及其应用于锂硫电池正极电催化剂中的电化学性能表征^[22]
Fig.3 Schematic diagram of Keggin type POMs molecular cluster design principle and its electrochemical performance as cathode electrocatalyst for lithium-sulfur battery^[22]

锂空气电池是一种用锂作负极, 以空气中的氧气作为正极反应物的电池, 理论比能量为 5.21 kWh/kg (包括氧气质量) 或 11.14 kWh/kg (不包括氧气)。目前的锂-空气电池存在着有效容量低、倍率不高、充放电过电位过高且循环寿命不长等问题。因此, 开发适合锂-空气电池的氧生成 (OER) /氧还原反应 (ORR) 双效催化剂, 对于提高锂-空气电池的性能具有重要意义。Homewood 等发现 α -SiW₁₂O₄₀⁵⁻能在热力学上将 O₂ 还原成 Li₂O₂^[24], 并且 $[\alpha$ -SiW₁₂O₄₀]^{4-/5-}电对具有高的电催化活性和高的 W-O 键强度。因此在同等条件下, 其结构和性能的衰竭程度显著低于其他电催化剂, 从而提高锂-空气电池的循环周期、放电容量和电压。此外, 还可将带负电荷的杂多钨酸盐 K_{12.5}Na_{1.5}[NaP₅W₃₀O₁₁₀] (P₅W₃₀) 团簇和氧化石墨烯 (GO) 通过逐层自组装的方法与质子化聚乙胺 (PEI) 形成聚氧钨酸盐/石墨烯 (POTs/Go) 纳米复合多层材料^[6]。由于 P₅W₃₀ 的催化作用, 氧气还原反应 (ORR) 的起始电位升高了 80 mV, 减小了反应所需的过电位, 从而提高了空气电池的性能。

2.2 超级电容器

超级电容器是一种利用双层电容和赝电容机制实现大功率充放电的储能体系。通过在具有双层电容行为的碳材料超级电容器中加入具有高可逆氧化还原性的 POMs, 可以显著增加赝电容的贡献。例如, Gleb Yushin 团队采用多金属氧酸盐 (H₃PMo₁₂O₄₀·6H₂O, PMo₁₂)-碳作为超级电容器的正极材料, 以质子离子液体作为电解质, 获得了高达 90% 的比电容和优异的循环稳定性^[25]。同时磷钨酸 (H₃PW₁₂O₄₀, PW₁₂) 和活性炭 (AC) 混合电极可以制备出在较高充放电电压窗口的水相超级电容器。PW₁₂ 优异的氧化还原性贡献了较多的赝电容, 使得整个电容器的电容量明显增加 (254 F/g), 并且在 3 万次循环后依然维持 98% 的电容^[26]。除此之外, 将磷钼酸和磷钨酸均匀地修饰在还原氧化石墨烯表面可以得到还原氧化石墨烯与多金属氧酸盐的复合材料 rGO-PMo₁₂ 和 rGO-PW₁₂, 将 rGO-PMo₁₂ 和 rGO-PW₁₂ 组成非对称电池可以在宽电压窗口 1.6 V 下达到 658 W/kg 的功率密度和 39 Wh/kg 的能量密度^[27]。

2.3 液流电池

液流电池是一种以液相电对发生氧化还原反应进行储能的电化学体系, 具有布局灵活、循环寿命长、响应时间短、电极反应简单等优点。因此液相电对的电化学性质 (如可逆电子反应数目、电位以及溶解度等) 对液流电池的性能具有重要的影响。POMs 具有可逆多电子氧化还原能力以及可调节的分子结构特性, 从而可以实现有针对的改变电子反应数目、电位、甚至材料的溶解度。例如, 2017

年北航空间与环境学院相艳课题组创造性地构建了一种以 Keggin 型钨钼酸 ($H_6[CoW_{12}O_{40}]$) 同时作为正负极电化学活性电对的液流电池^[28]。当正负极体积比为 4:1、电解液浓度为 0.8 mol/L 时, 该液流电池取得了媲美商业化全钒液流电池的工作性能: 在 25 mA/cm² 的电流密度下可达到 99% 的库伦效率、86% 的能量效率和 15.4 Wh/L 的能量密度, 并表现出了稳定的循环性能。类似可以构筑基于同一多酸材料的对称型液流电池体系: 在液流电池的两边均通入含 $Li_3PMo_{12}O_{40}$ 溶液, 充电时正极中的 $PMo_{12}O_{40}^{4-}$ 转化为 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, 负极中的 $PMo_{12}O_{40}^{4-}$ 转化为 $PMo_{12}O_{40}^{5-}$, 获得 68% 的库伦效率、44% 的能量效率^[29]。而 Lee Cronin 课题组提出基于 $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ 的“电子/质子耦合电对”与 HBr/Br_2 正极电对配对开发的高能量密度液流电池体系, 如图 4 所示, 其体积能量密度高达 220 Wh/L (为钒液流电池体系的能量密度的 5 倍), 且理论能量密度可接近 1000 Wh/L^[19]。

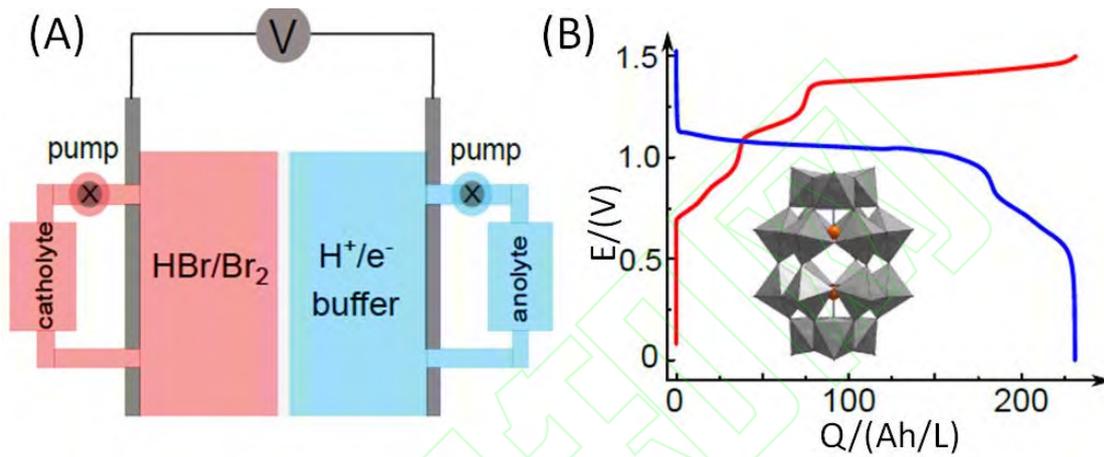


图 4 基于 $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ 多酸团簇的采用 $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ 和 HBr/Br_2 作为正负极溶液的液流电池结构模型 (A) 和 0.5 mol/L $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ 溶液的充放电曲线 (B)^[19]
 Fig.4 The redox flow battery construction of $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ POM anolyte and HBr/Br_2 catholyte(A) and the related charge-discharge curve at 0.5 mol/L of $Li_6[P_2W_{18}O_{62}]$ (B)^[19]

3. 碳源燃料的电化学转化和利用

将在室温常压下难以直接高效利用的碳源 (CO_2 和生物质等), 通过电化学方法转化成可被直接利用的燃料, 如一氧化碳、甲烷、甲酸、甲醇等高价值的物质, 是一种可持续的新能源利用过程, 但催化剂对产物选择性较差、电解法拉第效率较低、电解过电位较高、电解能耗较高等是目前面临的主要问题。ZhangJie 团队利用电沉积技术得到纳米银/Keggin 型多金属钨酸盐复合物 $Ag-[PMo_{12}O_{40}]^{n-}$ ($Ag-PMo$), 通过调控催化剂的形貌, 增大电催化活性面积, 有效地提高电化学还原 CO_2 的性能; 并且 CO_2 或 $CO_2^{\cdot-}$ 与 POM 或还原态的 POM 发生了路易斯酸-碱反应, 从而降低电化学还原 CO_2 的过电位, 将法拉第效率提高至 90%^[30]。除此之外, 还可以将还原态的 POMs 和金属卟啉组装成结构和化学性稳定的 POMOF: $[PMo_8^V Mo_4^VI O_{40} Zn_4]_2 [M-TCPP][H_2O][1.5TBAOH]$ ($M = Co, Fe, Ni, Zn$)^[31]。富电子的 POM 大环共轭 π 电子系统和金属卟啉的连接在电场中会形成定向的电子运输通路, 有利于提高电子迁移率, 利用其进行电化学还原 CO_2 的法拉第效率高达 94%。

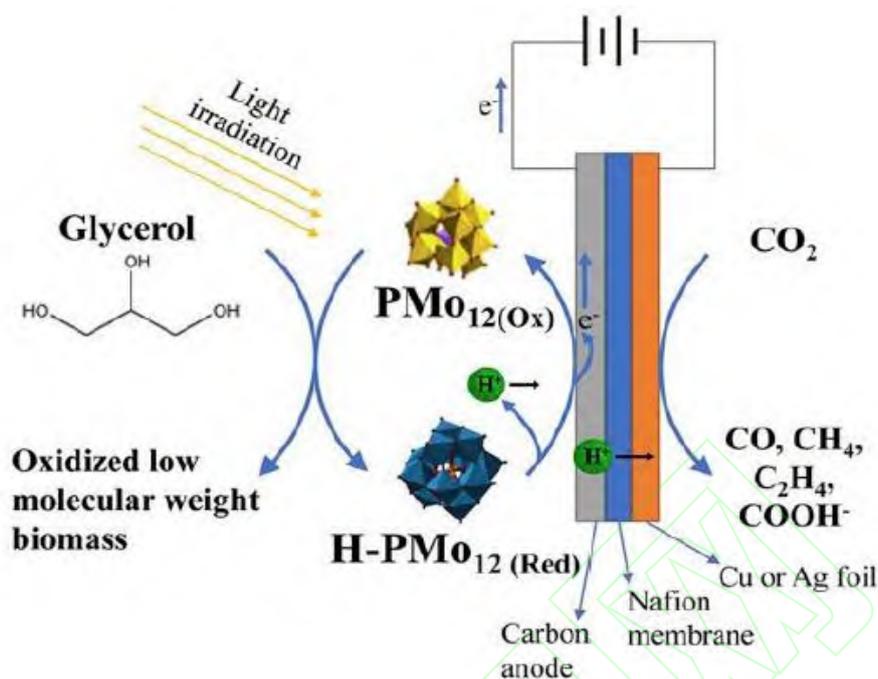


图5 阳极 POMs 氧化还原可再生的 CO_2 电化学还原体系^[35]
 Fig. 5 Schematic illustration of POMs redox regeneration in the CO_2 electro-reduction^[35]

传统的对生物质的转化和利用往往需要在高温或高压下进行，如生物质热解和气化，启动时间长、能量转化率低。POMs 具有催化氧化特性，可氧化降解多种生物质^[32-33]、甘油^[34]等物质。如图 5 所示，可将阳极 POMs 氧化甘油和阴极电化学还原 CO_2 这两个过程在同一个电解池中实现^[35]：光照下，在阳极溶液中氧化态磷钼酸氧化甘油后得到的还原态磷钼酸，在石墨阳极上发生电化学氧化重新回到氧化态；同时 CO_2 在阴极发生电化学还原制备含碳化学燃料。由于还原态 POMs 的电氧化过程取代了传统电化学还原 CO_2 中的阳极 OER，使得电解所需的电势低于酸性 OER 过程；同时避免了采用碱性 OER 中电解过程不稳定（碱性溶液易吸收 CO_2 ，pH 降低）的缺点。

4. 染料敏化太阳能体系

POMs 材料由于具有优异的电子收集效率、光敏性、氧化还原的活性和良好的催化活性等特性，在染料敏化太阳能电池（dye-sensitized solar cells, DSSCs）的光阳极、光敏剂、氧化还原电解质和对电极等方面均表现出独特的性能^[36]。例如，在 DSSCs 的光阳极中负载适当的 POMs 可以有效的减少界面上发生的电子复合^[37]，有效地增加电极的导电性，并且延长电子寿命。2009 年 Yoon 等首次采用了磷钨酸（ PW_{12} ）与 TiO_2 结合的方法^[38]，提高了界面电子转移效率，从磷钨酸和染料到 TiO_2 的互补电子传输避免了大多数的反向电子和空穴传递反应，增强了 DSSCs 的性能。2010 年 Xu Lin 课题组使用阴阳离子作用制备了一系列正电性 TiO_2 组成的多层薄膜胶体与 POMs 阴离子组成的复合材料^[39]。如图 6（a）所示，加入 POMs 的二氧化钛光阳极具有更好的光电响应性能。POMs 具有高电子密度，在接收大量电子时不改变结构。在光电响应中同样有非常高的应用前景。2016 年，WangEnbo 课题组制备了基于 Keplerate 型 POMs $\{\text{Mo}_{132}\}$ 的光阳极^[40]，如图 6（b）所示， $\{\text{Mo}_{132}\}$ 可以接受来自 TiO_2 的电子，得益于此 5% $\{\text{Mo}_{132}\}/\text{TiO}_2$ 的光电流响应强度是纯 TiO_2 的 4 倍。在实际的 DSSCs 组装中，电极的制作工艺同样是值得注意的。逐层自组装（LBL）的方法是制备新型光阳极的有效手段^[41]。三维原子力显微镜（AFM）测试显示了该方法制备的光阳极中颗粒分布均匀且平整，基于该薄膜材料的光阳极相对于未处理的光阳极效率提升了 53%。另外，采用合成 POMs 基 MOFs 材料前驱体的策略，经过煅烧可以得到高分散的 POM 纳米粒子。 CoW_{12} 可以嵌入到 MIL-101 的纳米孔中防止 POMs 分子的团聚。经过煅烧，MOF 框架的存在保持了 POMs 的高分散性，负载在 TiO_2 纳米粒子上后，有利于电

子的传输^[42]。

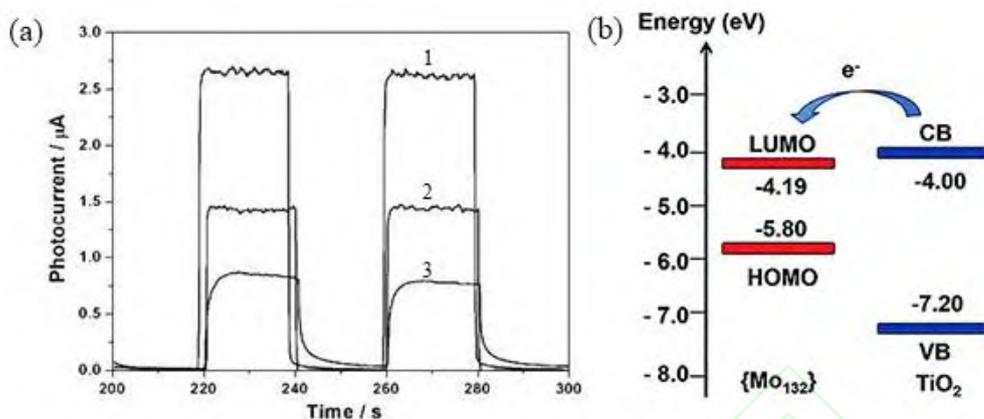


图 6 (a) 1: (PW₁₂/TiO₂)₃ 薄膜; 2: (PSS/TiO₂)₃ 薄膜; 3: (P₂Mo₁₈/TiO₂)₃ 薄膜的光电响应^[39], (b): TiO₂ 和 {Mo₁₃₂} 的电子转移机理示意图^[40]
Fig.6 (a) Photoelectric response of 1: (PW₁₂/TiO₂)₃ film; 2: (PSS/TiO₂)₃ film; 3: (P₂Mo₁₈/TiO₂)₃ film^[39]. (b) The scheme of the electron transfer mechanism between TiO₂ and {Mo₁₃₂}^[40]

将 POMs 应用到 DSSCs 中作为光敏剂或增感剂, 还可以有效地调控太阳能电池的吸光范围。2013 年, WangEnbo 课题组首次提出了使用 POMs 作为纯无机光敏剂的概念, 合成了一种 PW₁₁RhCOOH 光敏剂, 通过能级匹配和电池性能测试论述了 POMs 材料作为增感剂的可行性^[19]。2015 年该课题组系统的研究了 D-A 型 POMs(PW₉Co₃)的能级, 将其与染料 N719 混合作为增感剂后, 并逐层组装成 DSSC, 由于 POMs 的最低未占分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO) 能级与光敏剂的高度一致, 通过 POMs 增感剂和光敏剂的协同作用, 该电池的光电转换效率显著提升达到了 8.53%^[43]。另外多种 POMs 光敏剂已经应用于 p 型的 DSSC^[44]。

在 DSSCs 中电极和电解质界面发生的电荷转移是影响 DSSC 的光电转换效率的关键因素。POMs 优异的氧化还原性质使得其成为 DSSC 电解质的优异选择^[45]。2006 年 Anandan 等人将 PW₁₂ 浸渍到了聚偏二氟乙烯中, 与 I₃⁻/I⁻电对一起作为电解质应用在聚合物电解质中。加入 PW₁₂ 可以作为强电子受体, 优化从染料到电解质的电子传输过程, 促进电池光电转换效率的提升^[46]。2014 年, WangEnbo 课题组将 POMs 和配合物氧化还原电对 Cu-phen 结合, 使 Cu(I/II)电对的氧化还原电势向正向移动, 抑制了电子和空穴的结合, 明显提升了光电转化效率^[25]。近期, K₆Co^{II}W₁₂O₄₀ 和 K₅Co^{III}W₁₂O₄₀ 作为纯无机氧化还原电对的研究也被报道。其中过渡金属 Co 的引入使体系可以进行一系列快速的氧化还原过程, 是一种高效的 DSSC 氧化还原 POMs 电对^[47]。

对电极是 DSSC 的重要组成部分, 可以将电解质的氧化还原对循环起来进而还原染料并再生^[48-49]。POMs 良好的催化性能使得 POMs 广泛应用于 DSSC 的对电极。Pt 是对电极中非常高效稳定的选择, 使用 POMs 结合 Pt 的手段可以减少 Pt 的用量, 并且明显提高电极材料的催化性能和稳定性。2012 年 WangEnbo 课题组使用金属取代的 POMs 将 Pt 稳定在电极上, 对对电极进行了改性, 这一设计思路降低了铂电极的成本, 且获得了相较 Pt 电极更高的开路电压、短路电流及光电转化效率^[50]。

5. 展 望

综上所述, 多金属氧酸盐因其独特、多样的结构类型而成为构筑新型分子功能材料的重要构筑单元, 其主要优势在于: 1)溶解于水或极性有机溶剂后可保持固态时所具有的多阴离子结构; 2)具有不同的电荷、形状和尺寸, 有利于实现分子设计和组装, 便于合成出不同的分子聚集体和功能配合物; 3)可将自身的一些特性引入到杂化后的功能材料中, 如催化、氧化还原性、磁性及光电性质等, 得到多种功能兼备的、具有协同效应的新型杂化材料。有关功能性多酸簇 POMs 新型能源电化学相关材料的研究才刚刚开始, 但已在能源电化学方面表现出巨大的潜力, 对这类材料的深入研究将开辟能源电化学转化、储存和利用的新领域、丰富和发展能源电化学理论。

参考文献:

- [1] 张博庭. 创新公益加市场的水电电价机制[J]. 中国电力企业管理, 2017, 13: 22-25.
- [2] LUO W, HU J, DIAO H, et al. Robust polyoxometalate/nickel foam composite electrodes for sustained electrochemical oxygen evolution at high pH[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(18): 4941-4944.
- [3] BLASCOAM, SORIANOLJ, CARBO J J, et al. Polyoxometalate electrocatalysts based on earth-abundant metals for efficient water oxidation in acidic media[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 10: 24.
- [4] WANG M, DIPAZIR S, LU P, et al. Synthesis of polyoxometalates derived bifunctional catalyst towards efficient overall water splitting in neutral and alkaline medium[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 774-781.
- [5] KEITA B, KORTZ U, HOLZLE R B, et al. Efficient hydrogen-evolving cathodes based on proton and electron reservoir behaviors of the phosphotungstate $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{3-}$ and the Co(II)-containing silicotungstates $[Co_6(H_2O)_{30}\{Co_9C_{12}(OH)_3(H_2O)_9(\beta-SiW_8O_{31})_3\}]^{5-}$ and $[Co_3(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}OH)_2]^{2-}$ [J]. *Langmuir*, 2007, 23(19): 9531-9534.
- [6] TOMA F M, SARTOREL A, IURLO M, et al. Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 826.
- [7] JIANG M, ZHU D, CAI J, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution and oxygen reduction on polyoxotungstates/graphene nanocomposite multilayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(26): 14371-14378.
- [8] ENSAFI A A, HEYDARISE, JAFARIA M, et al. Polyoxometalate-decorated graphene nanosheets and carbon nanotubes, powerful electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Carbon*, 2016, 99: 398-406.
- [9] LIU R, ZHANG G, CAO H, et al. Enhanced proton and electron reservoir abilities of polyoxometalate grafted on graphene for high-performance hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3): 1012-1023.
- [10] ZANG D, HUANG Y, LI Q, et al. Cu dendrites induced by the Anderson-type polyoxometalate $NiMo_6O_{24}$ as a promising electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 163-171.
- [11] LEI C, MAO JG, SUN YQ, et al. A novel organic-inorganic hybrid based on an 8-electron-reduced Keggin polymolybdate capped by tetrahedral, trigonal bipyramidal, and octahedral zinc: synthesis and crystal structure of $(CH_3NH_3)(H_2bipy)[Zn_4(bipy)_3(H_2O)_2Mo^V_8Mo^VI_4O_{36}(PO_4)] \cdot 4H_2O$ [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(6): 1964-1968.
- [12] DOLBECQ A, MELLOTDC, MIALNE P, et al. Hybrid 2D and 3D frameworks based on ϵ -Keggin polyoxometallates: experiment and simulation[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005(15): 3009-3018.
- [13] ALBELO M R, RUIZA R, LEWIS D W, et al. Zeolitic polyoxometalates metal organic frameworks (Z-POMOF) with imidazole ligands and ϵ -Keggin ions as building blocks; computational evaluation of hypothetical polymorphs and a synthesis approach[J]. *PCCP*, 2010, 12(30): 8632-8639.
- [14] NOHRA B, EL M H, RODRIGUEZ L M, et al. Polyoxometalate-based metal organic frameworks (POMOFs): structural trends, energetics, and high electrocatalytic efficiency for hydrogen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(34): 13363-13374.
- [15] YANG X, FENG X, TAN H, et al. N-Doped graphene-coated molybdenum carbide nanoparticles as highly efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3947-3954.
- [16] TANG Y J, GAO M R, LIU C H, et al. Porous molybdenum-based hybrid catalysts for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(44): 12928-12932.
- [17] SYMES M D, CRONIN L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 403.
- [18] RAUSCH B, SYMES M D, CHISHOLM G, et al. Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting[J]. *Science*, 2014, 345(6202): 1326-1330.
- [19] CHEN JJ, SYMES M D, CRONIN L. Highly reduced and protonated aqueous solutions of $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ for on-demand hydrogen generation and energy storage[J]. *Nature chemistry*, 2018, 10(10): 1042.
- [20] CHEN J J, SYMES M D, FAN S C, et al. High performance polyoxometalate based cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4649-4654.
- [21] HARTUNG S, BUCHER N, CHEN HY, et al. Vanadium-based polyoxometalate as new material for sodium-ion battery anodes[J]. *J Power Sources*, 2015, 288: 270-277.
- [22] YE J C, CHEN J J, YUAN R M, et al. Strategies to explore and develop reversible redox reactions of Li-S in electrode architectures using silver-polyoxometalate clusters[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(8): 3134-3138.
- [23] YAO W, LIU L, WU X, et al. Polyoxometalates/active carbon thin separator for improving cycle performance of lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 35911-35918.
- [24] HOMEWOOD T, FRITH J T, VIVEK J P, et al. Using polyoxometalates to enhance the capacity of lithium-oxygen batteries[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(69): 9599-9602.
- [25] HU C, ZHAO E, NITTA N, et al. Aqueous solutions of acidic ionic liquids for enhanced stability of polyoxometalate-carbon supercapacitor electrodes[J]. *J Power Sources*, 2016, 326: 569-574.
- [26] SUAREZGJ, RUIZ V, GOMEZ P. Hybrid energy storage: high voltage aqueous supercapacitors based on activated carbon-phosphotungstate hybrid materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(4): 1014-1021.
- [27] DUBAL D P, CHODANKAR N R, VINU A, et al. Asymmetric supercapacitors based on reduced graphene oxide with different polyoxometalates as positive and negative electrodes[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(13): 2742-2750.
- [28] LIU Y, LU S, WANG H, et al. An aqueous redox flow battery with a tungsten-cobalt heteropolyacid as the electrolyte for both the anode and cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1601224.
- [29] CHEN J J, BARTEAU M A. Molybdenum polyoxometalates as active species for energy storage in non-aqueous media[J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 13: 255-261.
- [30] GUO SX, LI F, CHEN L, et al. Polyoxometalate-promoted electrocatalytic CO_2 reduction at nanostructured silver in dimethylformamide[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(15): 12690-12697.
- [31] WANG YR, HUANG Q, HE CT, et al. Oriented electron transmission in polyoxometalate-metalloporphyrin organic framework for highly selective electroreduction of CO_2 [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4466.
- [32] SIK K Y, CHANG H M, KADLA J F. Polyoxometalate (POM) oxidation of milled wood lignin (MWL)[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2007, 27(3-4): 225-241.
- [33] LIU W, MU W, LIU M, et al. Solar-induced direct biomass-to-electricity hybrid fuel cell using polyoxometalates as photocatalyst and charge carrier[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3208.

- [34] TAO M, ZHANG D, DENG X, et al. Lewis-acid-promoted catalytic cascade conversion of glycerol to lactic acid by polyoxometalates[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(16): 3332-3335.
- [35] YANG L, LIU W, ZHANG Z, et al. Low energy electro-reduction of carbon dioxide coupling with anodic glycerol oxidation catalyzed by chemical regenerative phosphomolybdic acids[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 420: 99-107.
- [36] CHEN L, CHEN WL, WANG XL, et al. Polyoxometalates in dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 260-284.
- [37] HUANG S Y, SCHLICHTHORL G, NOZIK A J, et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(14): 2576-2582.
- [38] PARAYIL S K, LEE Y M, YOON M. Photoelectrochemical solar cell properties of heteropolytungstic acid-incorporated TiO₂ nanodisc thin films[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(6): 1211-1216.
- [39] SUN Z, XU L, GUO W, et al. Enhanced photoelectrochemical performance of nanocomposite film fabricated by self-assembly of titanium dioxide and polyoxometalates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 5211-5216.
- [40] Xu S, WANG Y, ZHAO Y, et al. Keplerate-type polyoxometalate/semiconductor composite electrodes with light-enhanced conductivity towards highly efficient photoelectronic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 14025-14032.
- [41] WANG SM, LIU L, CHEN WL, et al. Polyoxometalate/TiO₂ interfacial layer with the function of accelerating electron transfer and retarding recombination for dye-sensitized solar cells[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53(1): 150-156.
- [42] ZHENG X, CHEN W, CHEN L, et al. A strategy for breaking polyoxometalate-based MOFs to obtain high loading amounts of nanosized polyoxometalate clusters to improve the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(37): 8871-8878.
- [43] LI JS, SANG XJ, CHEN WL, et al. Enhanced visible photovoltaic response of TiO₂ thin film with an all-inorganic donor-acceptor type polyoxometalate[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(24): 13714-13721.
- [44] GUO X W, LI J S, SANG X J, et al. Three Keggin-type transition metal-substituted polyoxometalates as pure inorganic photosensitizers for p-type dye-sensitized solar cells[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(10): 3234-3238.
- [45] QIN JS, DU DY, GUAN W, et al. Ultrastable polymolybdate-based metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for hydrogen generation from water[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(22): 7169-7177.
- [46] ANANDAN S, PITCHUMANU S, MUTHURAAMAN B, et al. Heteropolyacid-impregnated PVDF as a solid polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90(12): 1715-1720.
- [47] YUAN CC, Wang SM, Chen WL, et al. The research of employing polyoxometalates as pure-inorganic electron-transfer mediators on dye-sensitized solar cells[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, 46: 89-93.
- [48] TANG Q, WANG X, YANG P, et al. A solar cell that is triggered by sun and rain[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(17): 5243-5246.
- [49] FANG X, MA T, GUAN G, et al. Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 570(2): 257-263.
- [50] GUO SS, QIN C, LI YG, et al. A long-term stable Pt counter electrode modified by POM-based multilayer film for high conversion efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(8): 2227-2230.