

## 基于 POMs 的化合物合成与电化学性质

李娜,任聚杰,赵海燕,李亚娟,余旭东,崔敏,张聪

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

**摘要:**多金属氧酸盐(POMs)作为一类新颖、独特的无机构筑单元,可以通过调节合成条件使端氧或桥氧活化,从而得到多种化合物。为了研究 POMs 的电化学性质,选择 Keggin-型磷钼酸和 1,4-双(咪唑基)丁烷(L),通过水热法合成了一种新的基于多金属氧酸盐的无机-有机杂化化合物  $(H_2L)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ ,研究了该化合物对于亚硝酸盐的电催化活性。通过元素分析,红外、热重、X 射线单晶衍射和 X 射线粉末衍射对化合物进行表征,探讨了合成过程中反应条件(例如 pH 值)与目标化合物结构之间的关系,测试了目标化合物的电化学性能和电催化性质。X 射线单晶衍射分析表明,多酸是通过氢键与配体连接的三维结构,属于 Triclinic 晶系,空间群为 P-1;荧光分析表明,化合物的荧光主要来自配体贡献。该化合物对亚硝酸盐有较好的电催化活性,有望用于实际样品中亚硝酸盐的检测。

**关键词:**无机合成化学;多金属氧酸盐;晶体结构;电化学分析;亚硝酸盐

中图分类号:O611.4 文献标志码:A

## Electrochemical properties of new compound based on POMs

LI Na, REN Jujie, ZHAO Haiyan, LI Yajuan, YU Xudong, CUI Min, ZHANG Cong

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

**Abstract:** Polyoxometalates (POMs) are novel and unique inorganic building blocks, which can activate the terminal oxygen or bridging oxygen by adjusting the synthesis conditions, thus obtaining various compounds. In order to study the electrochemical properties of POMs, Keggin-phosphomolybdic acid and 1,4-bis(imidazolyl)butane (L) are selected to synthesize a new inorganic-organic hybrid compound  $(H_2L)_3(PMo_{12}O_{40})_2$  based on polyoxometalates by hydrothermal method. The electrocatalysis activity of the compound to nitrite is studied. The compound has been characterized by elemental analyses, IR, TG, X-ray single crystal diffractions and PXRD, and the connection between synthesis conditions (for example pH values) and compound structures is also studied. The electrochemical behavior and electro-catalysis of the target compound are studied. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that the polyoxometalates and the organic donor are linked to become 3D structure by hydrogen bonds (triclinic, P-1). And Fluorescence analysis indicates that the fluorescence of the compound mainly comes from ligand

收稿日期:2018-03-29;修回日期:2018-05-28;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(21771051);河北省教育厅科学研究计划项目(ZC2016069);河北科技大学博士启动基金(81/1181222)

第一作者简介:李娜(1986—),女,河北石家庄人,助理研究员,博士,主要从事多金属氧酸盐方面的研究。

通信作者:任聚杰教授。E-mail:jujieren@126.com

李娜,任聚杰,赵海燕,等.基于 POMs 的化合物合成与电化学性质[J].河北科技大学学报,2018,39(4):331-336.

LI Na, REN Jujie, ZHAO Haiyan, et al. Electrochemical properties of new compound based on POMs[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2018, 39(4): 331-336.

contribution. The compound exhibits remarkable catalytic activity to nitrite ions and may be actually used for the detection of nitrite.

**Keywords:** inorganic synthesis chemistry; polyoxometalate; crystal structure; electrochemical analysis; nitrite

多金属氧酸盐(简称多酸, POMs)是在一定 pH 值条件下,由前过渡金属离子的含氧酸盐经酸化、脱水而生成的。由于结构的多样性及化学和物理性质的特殊性,多金属氧酸盐广泛用于催化、医药和电化学等方面<sup>[1-11]</sup>。无机-有机杂化材料将无机化合物和有机化合物的性能优点有机地结合起来,结构稳定,具有丰富的几何构型,引起了人们在催化化学、主客体化学、光化学、电化学等方面的重视<sup>[12-15]</sup>。POMs 作为一类新颖、独特的无机构筑单元,可以通过调节合成条件使多金属氧酸盐的端氧或桥氧活化,从而得到多种多样的化合物<sup>[16]</sup>。在合成无机-有机杂化化合物方面,配体是影响结构的关键因素,柔性的含氮配体含有 N—H 键,易于形成氢键,构筑超分子结构<sup>[17-18]</sup>。因此,研究人员选择柔性含 N 配体 1,4-双(咪唑基)丁烷(L),通过水热合成法制备基于多金属氧酸盐的超分子化合物。

高浓度的亚硝酸盐对于人体是有害的,对其检测非常重要,检测方法主要包括光谱法、色谱法和电化学方法,而电化学方法是一种比较简单、易于操作的方法。例如:BOUSSEMA 等<sup>[19]</sup>合成了 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 传感器,并作为催化剂来检测亚硝酸盐,这种传感器表现出了很好的选择性和抗干扰性;ZHANG 等<sup>[20]</sup>通过层层自组装方法合成了基于钒取代的磷钼酸和金纳米粒子的薄膜传感器,结果表明其可以用于实际水样品中亚硝酸盐的检测。KAKHKI 等<sup>[21]</sup>合成了一种由  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  和尼罗蓝组成的化合物,并应用于亚硝酸盐的还原反应,其表现出了很高的电催化活性;BOUSSEMA 等<sup>[22]</sup>报道了 2 个基于 Dawson 型多酸的有机-无机杂化化合物,并与多壁碳纳米管复合制备了电化学传感器,结果表明,多酸基的电化学传感器表现出了很好的稳定性,15 天以后测试仍然保持了最初的活性。

笔者选择 Keggin-型磷钼酸和 1,4-双(咪唑基)丁烷,通过水热法获得了一种新型的杂化化合物  $(\text{H}_2\text{L})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ ,研究了该化合物对于亚硝酸盐的电催化活性。

## 1 实验方法

### 1.1 主要仪器与试剂

2400 CHN 元素分析仪,德国珀金埃尔默股份有限公司提供;170SX FT-IR 红外光谱仪,美国尼高力仪器公司提供;STA449C 热重分析仪,德国耐驰仪器公司提供;F-7000 FL 分光光度计,日本日立公司提供;CHI-660A 型电化学工作站,上海辰华仪器公司提供;SMART APEX-CCD 单晶衍射仪,德国布鲁克公司提供。

所有化学试剂均为分析纯试剂;1,4-双(咪唑基)丁烷,济南恒华科技有限公司提供; $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , NaOH, 石墨粉,均为国药集团化学试剂有限公司提供。

### 1.2 合成方法

将化合物 L(0.1 mmol, 0.011 g),  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.017 g) 和  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.1 mmol, 0.018 g)溶于 10 mL 去离子水中,用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 3.65。将溶液置于 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,放置于干燥箱中,反应温度为 160 °C,放置 5 天后将温度降至室温,得到绿色晶体,用去离子水洗涤,室温干燥,计算产率为 53%(基于化合物 L)。元素分析:理论值为 C 8.53, H 1.14, N 3.97。计算值为 C 8.61, H 1.25, N 3.89。

### 1.3 碳糊电极的合成

将 0.01 g 多酸和 0.1 g 石墨粉混合,在玛瑙研钵中研磨 30 min,然后加入 0.1 mL 液体石蜡,搅拌,将混合物装入玻璃管(直径 1.5 mm)中,玻璃管尾部用铜棒作为导线。

### 1.4 晶体结构的测定

挑选大小合适的晶体黏于玻璃丝上,在 293 K 下收集衍射数据。使用 SHELXLTL 软件包解析化合物的晶体结构,采用最小二乘法精修<sup>[23]</sup>。得到的化合物的晶体学数据见表 1,化合物的氢键见表 2。

表 1 晶体学数据

Tab.1 Crystal data

项 目	晶体学数据	项 目	晶体学数据
化学式	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Mo <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>40</sub> P	$\beta/(\circ)$	70.950(10)
相对分子质量	2 110.65	$\gamma/(\circ)$	71.849(10)
晶体颜色	绿色	$V/\text{\AA}^3$	2 250.6(4)
晶系	三斜	$Z$	1
空间群	P-1	$F(0\ 0\ 0)$	1 990
$a/\text{\AA}$	11.843 0(12)	$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.378
$b/\text{\AA}$	12.127 1(13)	$R_1/wR_2[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.120\ 9, wR_2=0.187\ 1$
$c/\text{\AA}$	17.776 9(19)	$R_1/wR_2(\text{all data})$	$R_1=0.432\ 5, wR_2=0.374\ 8$
$\alpha/(\circ)$	74.091 (2)		

注: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ ;  $wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$ 。

表 2 化合物的氢键

Tab.2 Hydrogen bonds of the compound

D—H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	键角/ $(\circ)$
N(2)—H(2) ...O(17)	2.98(6)	147
N(2)—H(2) ...O(17)	2.91(7)	104
N(4)—H(4) ...O(20)	2.84(7)	146
N(6)—H(6) ...O(36)	3.08(6)	118
C(1)—H(1) ...O(32)	3.02(9)	175
C(3)—H(3) ...O(37)	3.15(8)	136
C(5)—H(5) ...O(40)	3.02(10)	112

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响因素

实验表明,反应体系的 pH 值是影响化合物结构的主要因素。当调节初始反应溶液的 pH 值为 3.65 时可以得到目标化合物,pH 值低于或高于 3.65,都得不到目标化合物。

### 2.2 化合物的结构

单晶衍射表明,化合物为 Triclinic 晶系,空间群为 P-1,晶胞参数为  $a=11.843\ 0(12)\text{\AA}$ ,  $\alpha=74.091(2)^\circ$ ,  $b=12.127\ 1(13)\text{\AA}$ ,  $\beta=70.950(10)^\circ$ ,  $c=17.776\ 9(19)\text{\AA}$ ,  $\gamma=71.849(10)^\circ$ 。化合物中含有 3 个质子化的配体和 2 个 Keggin 型杂多阴离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (见图 1 a), $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的结构为经典的 Keggin 型多酸结构,1 个 $\{\text{PO}_4\}$ 四面体包裹在由 12 个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体形成的笼子的中心。价键计算表明,P 为正五价氧化态,Mo 为正六价氧化态,配体 L 质子化,来平衡整个分子的电荷。

多酸 P—O 键长为 1.54, 1.54, 1.58 和 1.60  $\text{\AA}$ 。Mo—O 范围为 1.60~2.48  $\text{\AA}$ ,最短的 Mo—O 键为 Mo(9)—O(36),键长为 1.60  $\text{\AA}$ ;最长的 Mo—O 键为 Mo(2)—O(1),键长为 2.48  $\text{\AA}$ 。该数据表明,MoO<sub>6</sub>多面体为变形的六面体。多酸阴离子与配体之间通过氢键 C—H...O 和 N—H...O 连接成一维链,相邻的一维链之间通过氢键 N—H...O 和 C—H...O 与配体连接二维层状结构,最后层与层之间通过氢键形成 3D 超分子结构: N(2)—H(2)...O(17), N(2)—H(2)...O(17), N(4)—H(4)...O(20), N(6)—H(6)...O(36), C(1)—H(1)...O(32), C(3)—H(3)...O(37), C(5)—H(5)...O(40)(见图 1 b))。

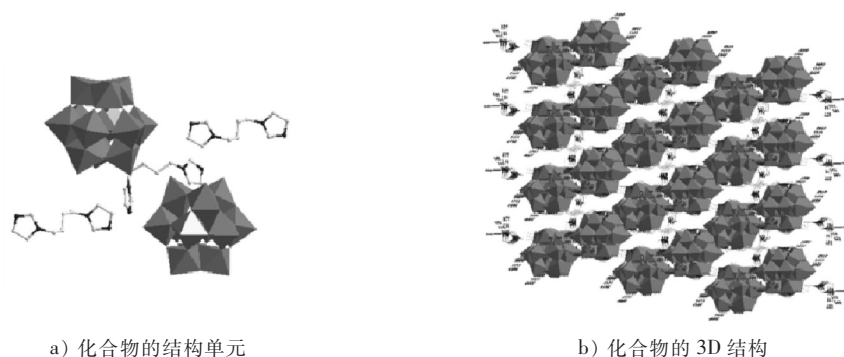


图1 化合物的结构单元和3D结构

Fig.1 Unit and 3D superstructure of the compound

### 2.3 X射线粉末衍射

化合物的粉末衍射结果见图2。由图2可以看出,化合物的粉末衍射数据与模拟的数据可以很好地吻合,表明得到的化合物是纯相的。

### 2.4 红外光谱

通过实验得知,化合物的红外光谱在  $734, 814, 874$  和  $953 \text{ cm}^{-1}$  处的峰分别为 Mo-Ot, Mo-Ob-Mo, Mo-Oc-Mo 和 P-Oa 振动峰,在  $1\ 000 \sim 1\ 600 \text{ cm}^{-1}$  属于有机配体<sup>[24-25]</sup>。

### 2.5 热重分析

为了测试化合物的热稳定性,进行了热重分析测试(TG),见图3。由图3可知,化合物一步失重,在  $742 \text{ }^\circ\text{C}$  整个结构坍塌。

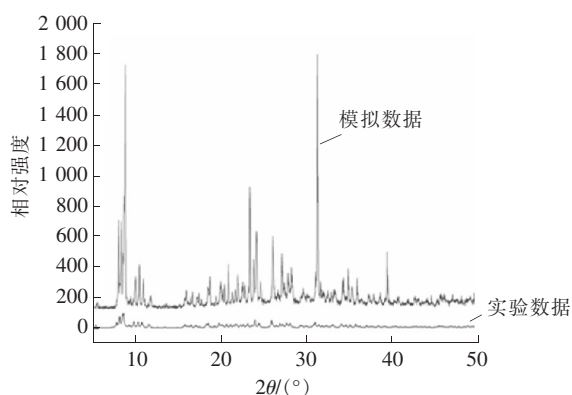


图2 化合物的粉末衍射

Fig.2 XRD of the compound

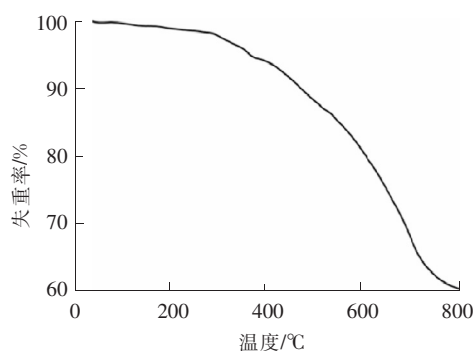


图3 化合物的TG

Fig.3 TG of the compound

### 2.6 固体荧光分析

化合物的固体荧光测试是在室温下进行的,并且其发射峰位置与配体相同,强度降低,表明化合物的特征峰主要来自于配体贡献,其强度降低的原因可能是因为配体与多酸之间的电荷发生了转移<sup>[26-27]</sup>,见图4。

### 2.7 电化学测试

化合物的电化学分析采用的是化合物修饰的碳糊电极 1-CPE,电化学测试条件是在  $0.5 \text{ mol/L}$  的 HAc-NaAc 缓冲溶液(pH 值为 5)中进行的,电压为  $-0.1 \sim 1.0 \text{ V}$ ,出现了 3 个可逆的氧化还原峰(I-I', II-II', III-III'),  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  (扫描速率为  $100 \text{ mV/s}$ ) 分别为  $-22.5$  (I-I'),  $221$  (II-II') 和  $350$  (III-III') mV,分别对应的是  $\text{PMo}_{12}$  中 Mo 的 1 个连续的两电子过

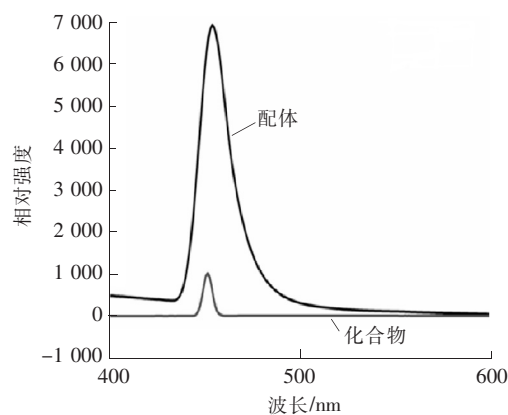


图4 化合物和配体的荧光对比

Fig.4 Solid-state emission spectrum of the compound and the ligand

程和 2 个连续的一电子过程。随着扫描速率从 0.02 V/s 到 0.3 V/s 的改变(见图 5),氧化峰向更正的方向移动,还原峰向更负的方向移动,表明氧化还原过程是表面控制过程<sup>[28]</sup>。

众所周知,POMs 可以催化还原亚硝酸盐<sup>[29]</sup>。笔者也研究了化合物对于亚硝酸盐的电催化性质,该反应是在 0.5 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中进行的,1-CPE 循环伏安图见图 6。从图 6 中可以看出,随着亚硝酸盐的增加,氧化峰减小,还原峰增大,表明化合物对于亚硝酸盐的还原表现出了很好的催化活性<sup>[30]</sup>。

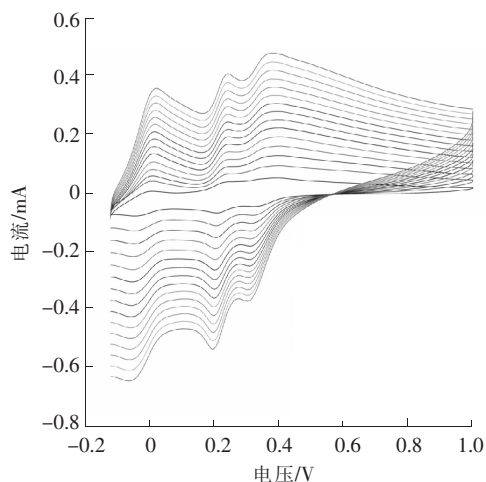


图 5 1-CPE 的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of the 1-CPE

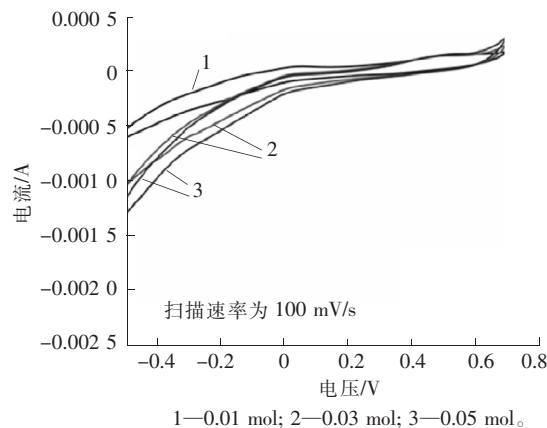


图 6 1-CPE 在不同含量亚硝酸盐溶液中的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of the 1-CPE in aqueous solution under different  $\text{NO}_2^-$  concentrations

### 3 结 语

多金属氧酸盐可以发生可逆的多电子氧化还原反应,并且保持结构不变,是一种很好的电极修饰材料。通过水热方法合成了新的化合物 $(\text{H}_2\text{L})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$  ( $\text{L}=1,4$ -双(咪唑基)丁烷),配体与多酸阴离子之间通过氢键连接成 3D 超分子结构。实验表明,影响化合物形成的主要因素是 pH 值,化合物对于亚硝酸盐的还原有较好的催化活性。本研究为亚硝酸盐的检测提供了很好的理论依据,不足之处是没有定量地研究目标化合物的电催化性质。今后将进一步设计合成多酸与碳材料、纳米颗粒复合的电化学传感器,用来检测小分子污染物。

### 参考文献/References:

- [1] HASENKNOPF B. Polyoxometalates: Introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications[J]. *Frontiers in Bioscience*, 2005, 10(1): 275-287.
- [2] DAY P, KURMOO M, MALLAH T, et al. Structure and properties of tris[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalenium]tetrachlorocopper (II) hydrate,  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : First evidence for coexistence of localized and conduction electrons in a metallic charge-transfer salt[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10722-10729.
- [3] MIZUNO N, YAMAGUCHI K, KAMATA K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates coordination [J]. *Chemistry Reviews*, 2005, 249(17): 1944-1956.
- [4] DOLBECQ A, DUMAS E, MAYER CÉDRIC R, et al. Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds from structural diversity to applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 41(52): 6009-6048.
- [5] MARTIN L, TUMER S S, DAY P, et al. Crystal chemistry and physical properties of superconducting and semiconducting charge transfer salts of the type  $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{AIMIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{PhCN}$  ( $\text{AI}=\text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4, \text{K}$ ;  $\text{MIII}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$ ;  $\text{BEDT-TTF}=\text{bis}(\text{ethylenedithio})\text{tetrathiafulvalene}$ )[J]. *Chem Commun*, 1997, 15: 1367-1368.
- [6] KOBAYASHI H, TOMITA H, NAITO T, et al. New BETS conductors with magnetic anions (BETS = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(2): 368-377.
- [7] GEISER U, SCHLUETER J A, WANG Hua, et al. Superconductivity at 5.2 K in an electron donor radical salt of bis(ethylenedithio)



- tetrathiafulvalene(BEDT-TTF) with the novel polyfluorinated organic anion  $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$  [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(41): 9996-9997.
- [8] FU Hai, LI Yangguang, LU Ying, et al. Polyoxometalate-based metal-organic frameworks assembled under the ionothermal conditions [J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(2): 458-465.
- [9] KEITA B, NADIO L. New aspects of the electrochemistry of heteropolyacids(part IV): Acidity dependent cyclic voltammetric behaviour of phosphotungstic and silicotungstic heteropolyanions in water and N,N-dimethylformamide [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 227(1/2): 77-98.
- [10] WU Yilei, SHI Rufeifei, WU Yilin, et al. Complexation of polyoxometalates with cyclodextrins [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(12): 4111-4118.
- [11] WANG Xiuli, LI Na, TIAN Aixiang, et al. The unprecedented application of flexible bis(pyridyl-tetrazole) ligands to construct helix/loop subunits to modify polyoxometalate anions [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(14): 7118-7129.
- [12] MIRAS H, YAN Jun, LONG Deliang, et al. Engineering polyoxometalates with emergent properties [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(22): 7403-7430.
- [13] OHUHARA T, MIZUNO N, MISONO M. Catalysis by heteropoly compounds; Recent developments [J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 222(1/2): 63-77.
- [14] PLAULT L, HAUSELER A, NLATE S, et al. Synthesis of dendritic polyoxometalate complexes assembled by ionic bonding and their function as recoverable and reusable oxidation catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(12): 2924-2928.
- [15] MIZUNO N, MISONO M. Heterogeneous catalysis [J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 199-217.
- [16] YANG Minho, KIM D S, LEE T J, et al. Polyoxometalate-grafted graphene nanohybrid for electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 468: 51-56.
- [17] TIAN Aixiang, YING Jun, PENG Jun, et al. Tuning the dimensionality of the coordination polymer based on polyoxometalate by changing the spacer length of ligands [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(10): 3717-3724.
- [18] WANG Xiuli, GAO Qiang, TIAN Aixiang, et al. Inserting  $(-\text{CH}_2)_n$  ( $n=2,3,4$ ) spacers into the reactant mercaptomethyltetrazole ligand for tuning the multinuclear  $\text{Ag}(\text{I})$  clusters in Keggin-based compounds [J]. *Cryst Growth Des*, 2012, 12(5): 2346-2354.
- [19] BOUSSEMA F, HADDAD R, GHANDOUR Y, et al. Polyoxometalate  $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ /carbon nanocomposites for sensitive amperometric detection of nitrite [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 402-408.
- [20] ZHANG Li, LI Shaobin, ZHANG Zhuanfang, et al. Facile fabrication of reduced graphene oxide and Keggin-type polyoxometalates nanocomposite film for high performance electrocatalytic oxidation of nitrite [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 807: 97-103.
- [21] KAKHKI S, SHAMS E, BARSAN M M. Fabrication of carbon paste electrode containing a new inorganic-organic hybrid based on  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  polyoxoanion and Nile blue and its electrocatalytic activity toward nitrite reduction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 704(9): 80-85.
- [22] BOUSSEMA F, GROSS A J, HMIDA F, et al. Dawson-type polyoxometalate nanoclusters confined in a carbon nanotube matrix as efficient redox mediators for enzymatic glucose biofuel cell anodes and glucose biosensors [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 109: 20-26.
- [23] SHELDRIK G M. SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [24] DAI Limei, YOU Wansheng, WANG Enbo, et al. Two novel one-dimensional  $\alpha$ -Keggin-based coordination polymers with argentophilic  $\{\text{Ag}_3\}^{3+}/\{\text{Ag}_4\}^{4+}$  clusters [J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(5): 2110-2116.
- [25] WANG Xiuli, CHEN Baokuan, LIU Guocheng. Hydrothermal syntheses and structural characterization of two new supramolecular compounds:  $(\text{H}_2\text{bbi})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  and  $(\text{H}_2\text{bbi})_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [bbi = 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(imidazole)] [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(1): 61-67.
- [26] NIU Jingyang, ZHANG Xiaoqing, YANG Donghui, et al. Organodiphosphonate functionalized lanthanopolyoxomolybdate cages [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2012, 18: 6759-6762.
- [27] XIAO Lina, QIN Yujiao, SHI Shuyun, et al. Syntheses and structural characterization of four new organic-inorganic hybrid compounds based on bicapped Keggin polyoxometalate  $\{\text{PMo}_{12}\text{Sb}_2\text{O}_{40}\}$  [J]. *Polyhedron*, 2012, 38(1): 113-120.
- [28] WANG Xiuli, LI Jing, TIAN Aixiang, et al. Assembly of three NiII-bis(triazole) complexes by exerting the linkage and template roles of keggian anions [J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(8): 3456-3462.
- [29] KEITA B, BELOUARI A, NADIO L, et al. Electrocatalysis by polyoxometalate/polymer systems: Reduction of nitrite and nitric oxide [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 381(1): 243-250.
- [30] WANG Xiuli, HAN Zhengbo, WANG Enbo, et al. A bifunctional electrocatalyst containing tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) and 12-molybdophosphate bulk-modified carbon paste electrode [J]. *Electroanalysis*, 2010, 15(18): 1460-1464.