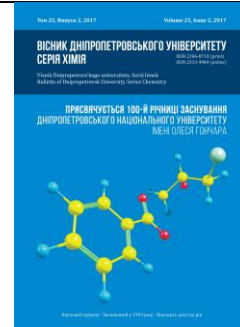




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

*p*-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.54-328

## THE PRINCIPAL PROPERTIES OF MOLIBDENUM-PHOSPHATE HETEROPOLIANIONS AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS

Veronika V. Poltavets\*,<sup>1</sup> Mohammed E. A. Al-Shwaiyat,<sup>2</sup> Tatyana A. Denisenko,<sup>1</sup> Andrii B. Vishnikin,<sup>1</sup> Ahmet M. Önal<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

<sup>2</sup>Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan

<sup>3</sup>Middle East Technical University, İnönü Bulvarı, 06531 Ankara, Turkey

Received 21 November 2017; revised 26 November 2017; accepted 18 December 2017

### Abstract

Polyoxometallates (POMs) are increasingly used as electrocatalysts for the determination of several types of species. Dawson and Keggin-type heteropoly anions are preferentially used in industry as catalysts. Properties of Dawson-type molybdophosphate heteropoly anions are discussed in the present review. Electrochemical behavior of Keggin- and Dawson-type molybdophosphate heteropoly anions has been reviewed. The oxidation-reduction potentials of electron reductions of the  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  anion in solutions with various pH and in different media are cited. Special focus is made on methods of designing of electrodes modified by POMs. The most common deposition techniques of POMs include chemisorption, electrodeposition, encapsulation in polymers or sol–gels, and formation of hybrid POM–organic species. Advantages and disadvantages of various techniques are discussed. Modified electrodes are characterized by electrochemical stability, shifting of characteristic peaks and sensitivity to pH change.

*Keywords:* molybdophosphate heteropoly anions; electrocatalysis; modified electrode

## ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДОФОСФОРНИХ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗІ

Вероніка В. Полтавець\*,<sup>1</sup> Мохамед І.А. Аль-Швейят,<sup>2</sup> Тетяна О. Денисенко,<sup>1</sup> Андрій Б. Вишнікін,<sup>1</sup> Ахмет М. Йонал<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

<sup>2</sup>Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan

<sup>3</sup>Middle East Technical University, İnönü Bulvarı, 06531 Ankara, Turkey

### Анотація

Проаналізовано результати досліджень електрохімічних властивостей і стабільності молибдофосфорних гетерополикомплесів структури Кеггіна і Доусона. Визначено характерні потенціали електронних переходів 18-МФА та їх залежність від рН у водних розчинах. Розглянуто основні методи формування електродів, модифікованих ГПК, та порівнюються їх каталітичні властивості із вихідними речовинами.

*Ключові слова:* молибдофосфорні гетерополикомплесі; каталіз; модифіковані електроди

## СВОЙСТВА МОЛИБДОФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Вероника В. Полтавец\*,<sup>1</sup> Мохаммед И. А. Аль-Швейят,<sup>2</sup> Татьяна А. Денисенко,<sup>1</sup> Андрей Б. Вишникин,<sup>1</sup> Ахмет М. Ёнал<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

<sup>2</sup>Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan

<sup>3</sup>Middle East Technical University, İnönü Bulvarı, 06531 Ankara, Turkey

### Аннотация

Проанализированы результаты исследований электрохимических свойств и стабильности молибдофосфорных гетерополикомплесов структуры Кеггина и Доусона. Определены характерные потенциалы электронных переходов 18-МФА и их зависимость от рН в водных растворах. Рассмотрены основные методы формирования электродов, модифицированных ГПК, и сравниваются их каталитические свойства с исходными веществами.

*Ключевые слова:* молибдофосфорные гетерополикомплесы; каталіз; модифицированные электроды

\*Corresponding author: tel.: +380986425835; e-mail: [verapolt@yahoo.com](mailto:verapolt@yahoo.com)

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081714

## Введение

Гетерополиокислоты на данный момент – один из самых быстро развивающихся классов неорганических соединений [1–3]. Они отличаются молекулярными свойствами, которые легко поддаются изменениям для достижения требуемых свойств и характеристик. Речь идет о молекулярном составе, размере, форме, плотности заряда, окислительно-восстановительных потенциалах, кислотности, растворимости.

Гетерополиокислоты построены из металл-кислородных октаэдров  $MO_6$  как основных структурных единиц. Они содержат один или несколько гетероатомов X, которые обычно расположены в центре аниона. Октаэдры  $MO_6$  соединяются в прочный каркас гетерополианиона. Между структурными единицами имеются пустоты, в которых и размещаются гетероатомы.

Среди огромного количества полученных и изученных структур гетерополианионов (ГПА) в катализе используется ограниченное их количество. В основном ГПА структур Кеггина и Доусона,  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  и  $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$  соответственно, где X-центральный атом ( $Si^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $As^V$ ), x – степень его окисления, M – Mo или W, которые могут быть частично заменены другими металлами.

## Молибдофосфорные ГПК структуры Кеггина

Катализаторы на основе гетерополианионов со структурой Кеггина – одни из самых изученных и применяемых в промышленности [4–8]. Их особенностью является стабильность структуры при различных окислительно-восстановительных состояниях, а следовательно, обратимость этих состояний и возможность многоэлектронных переходов. Так же структуры Кеггина обладают достаточно высокой прочностью и стабильностью в процессах гидратации–дегидратации, растворимы как в воде, так и в органических растворителях, термически устойчивы.

В области наших интересов гетерогенные катализаторы на основе  $P_2Mo_{12}O_{40}^{3-}$  аниона (12-МФА). Электрохимические свойства ГПА структуры Кеггина в растворе зависят от кислотности среды и природы растворителя. В водных растворах 12-молибдофосфаты легко подвергаются гидролизу, особенно в нейтральной и щелочной среде, поэтому проводились исследования с целью

стабилизировать ГПА. В работе [4] пришли к выводу, что 12-МФА стабилизируются в аква-органическом растворителе (50%) с добавлением кислоты. Эффект стабилизации 12-МФА добавлением 1,4-диоксана или тетрагидрофурана подтверждается пятью обратимыми двухэлектронными катодными волнами на циклической вольтамперограмме (ЦВА). pH раствора влияет на потенциалы регистрируемых волн, что связано с протонированием. Так же следует учитывать существование и взаимопереходы  $\alpha$  и  $\beta$  изомеров 12-МФА. Изомеры отличаются потенциалами волн на ЦВА. Авторами [9] было установлено, что нестабильной является  $\beta$ -форма, со временем переходящая в  $\alpha$ -форму. Время перехода связано с природой органического растворителя.

## Молибдофосфорные ГПК структуры Доусона

В последнее время особое внимание обратили на себя гетерополианионы структуры Доусона в качестве электрокатализаторов. Они также отличаются стабильной структурой, но электронная емкость их значительно больше.

ГПА структуры Доусона образуется из двух фрагментов структуры Кеггина, соединенных прямо друг с другом  $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$ . Для молибдофосфатов структура Доусона является хиральной вследствие небольшого смещения атомов Mo относительно друг друга в двух фрагментах  $XMo_9$  и может быть использована в ассиметрическом синтезе как катализатор [1].

В водном растворе анионы  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  (18-МФА) достаточно устойчивы в слабокислой среде, могут существовать в нейтральной и щелочной среде. Исследований химических и электрохимических свойств 18-МФА в водной среде не так много, но некоторые сведения можно рассматривать как общепринятые. Для циклической вольтамперограммы 18-МФА характерны четыре волны электронных переходов. Первые три являются обратимыми двухэлектронными переходами, последнюю волну считают четырехэлектронным переходом. При pH 0,3 потенциалы полуволн соответствующих переходов +0,460 В, +0,350 В, +0,183 В, –0,450 В. С ростом pH потенциалы переходов сдвигаются в более отрицательную область (59 мВ/pH). Первая

волна становится независимой от pH при pH 4, вторая – при pH 8 [10; 11].

18-МФК один из самых эффективных гетерогенных электрокатализаторов, а также перспективен в разработке сенсорных устройств. Модифицированные ГПА электроды не только упрощают электрохимическое исследование, но одновременно являются разработкой прикладного характера. Основной задачей является стабилизация ГПК в большом диапазоне pH.

### Основные методы формирования электродов, модифицированных ГПК

Существует большое количество методов осаждения ГПК на электроды [12]. Охарактеризуем самые распространенные из них.

Химическая адсорбция – очень доступный метод осаждения вещества. Анионы структуры Кеггина и Доусона хорошо хемосорбируются на углероде, платине, полипирроле. Недостатком является то, что формируется монослой, поэтому требуется подложка с большой площадью поверхности [13–16].

Электроосаждение в потенциостатическом или гальваностатическом режиме так же является достаточно распространенным методом иммобилизации ГПА в электрод. На аноде можно осаждать монослой и более толстый слой ГПА. Если электроосаждение проводят в присутствии полимера, то получают гибриды, характеризующиеся химическими и электрохимическими свойствами отличными от свойств первоначальных материалов. Таким образом формируются более стабильные электроды [17–22].

Метод инкапсуляции основан на включении ГПК в полимер или гель. Обычно ГПК смешивают с полимером или соль-гелем и осаждают смесь на твердую подложку. Для повышения электропроводности в смесь добавляют углеродный порошок или наночастицы металла. Наиболее используемыми в этом методе материалами являются винилпиридин, полианилин, полипиррол [23; 24].

Для получения пленки с монослоем ГПК применяется полимеризация в пленках Лэнгмюра-Блоджетта [25; 26].

Новый метод создания многослойного электрода слой за слоем был предложен в

1991 году. Метод достаточно простой и состоит в поочередной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов. Благодаря контролю за осаждением каждого слоя можно контролировать толщину пленки [27; 28].

Создание гибридов ГПК с органическими агентами по существу является методом создания нового материала. ГПА объединяются с органическими и органометаллическими частицами, в результате чего новое вещество приобретает стабильность при более высоких pH, характерные для данного ГПА потенциалы электронных переходов смещаются в сравнении с исходным материалом [29–31].

### Выводы

Каталитические свойства молибдо-фосфорных оксометаллатов структуры Кеггина достаточно изучены и электроды, модифицированные 12-МФА, широко применяются в промышленности. В последнее время особое внимание уделяется изучению и применению молибдофосфатов структуры Доусона. Они, как и структуры Кеггина, отличаются стабильностью структуры, но электронная емкость значительно больше, что делает их очень привлекательным материалом для создания электрокатализаторов или применения в сенсорных устройствах. Основное направление исследований 18-МФК связано с разработкой электродов, модифицированных ГПА. Метод осаждения ГПА оказывает значительное влияние на электрохимические свойства катализатора, его стабильность и чувствительность к pH. В некоторых случаях модифицированный ГПА электрод по существу ведет себя как новый материал и проявляет свойства отличные от исходных веществ.

### Библиографические ссылки

- [1] Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополикислотами / И.В. Кожевников // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, N 9. – С. 1417–1443. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003304>
- [2] Sadakane M. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts / M. Sadakane, E. Steckhan // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. – P.219–237. <https://doi.org/10.1021/cr960403a>
- [3] Herrman S. Polyoxometalate – conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured / S. Herrmann, C. Ritchie, C. Streb // Dalton Trans. – 2015. – Vol. 44. – P.7092–7105. <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT04276K>

- [4] Itabashi E. Medium Effects on the Redox Properties of 12-Molybdophosphate and 12-Molibdosilicate / E. Itabashi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – Vol. 60. – P. 1333–1336. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1333>
- [5] Electrochemical Detection of  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , and  $\text{IO}_3^-$  at a Phosphomolybdic Acid Linked 3-Aminopropyl-Trimethoxysilane Modified Electrode / Md. A. Rahman, M. S. Won, P. H. Wei, Y. B. Shim // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol. 18, N 10. – P. 993–1000. <https://doi.org/10.1002/elan.200603489>
- [6] The Electrochemical Behavior of Keggin Polyoxometalate Modified / Z. Han, Y. Zhao, J. Peng [et al.] // *Electroanalysis*. – 2005. – Vol. 17, N 12. – P. 1097–1102. <https://doi.org/10.1002/elan.200403220>
- [7] Chen Sh.-M. Characterization and Electrocatalytic Properties of Composite / Sh.-M. Chen, Y. H. Fa // *Electroanalysis*. – 2005. – Vol. 17, N 7. – P. 579–587. <https://doi.org/10.1002/elan.200403105>
- [8] POM-Graphene Nanocomposite Modified Electrode for Electrocatalytic Detection of Ascorbic Acid / W. Zhang, D. Du, D. Gunaratne [et al.] // *Electroanalysis*. – 2014. – Vol. 26 – P. 178–183. <https://doi.org/10.1002/elan.201300343>
- [9] Himeno S. Voltammetric characterization of alpha and beta-dodecamolybdophosphates in aqueous organic solutions / S. Himeno, T. Osakai, A. Saito // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1989. – Vol. 62, N 4. – P. 1335–1337. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1335>
- [10] Papaconstantinou E. Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18-molybdodiphosphates / E. Papaconstantinou, M.T. Pope // *Inorg. Chem.* – 1967. – Vol. 6 – P. 1152–1155. <https://doi.org/10.1021/ic50052a019>
- [11] Keita B. New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions / B. Keita, L. Nadjo, R. Contant // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 443, N 2 – P. 168–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00505-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00505-6)
- [12] Ammam M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing / M. Ammam // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1 – P. 6291–6312. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01663C>
- [13] Kuhn A. Adsorption of Monolayers of  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  and Deposition of Multiple Layers of  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  on Electrode Surfaces / A. Kuhn, F.C. Anson // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12, N 22. – P. 5481–5488. <https://doi.org/10.1021/la960461r>
- [14] Adsorption of polyanions on nanostructured polypyrrole submonolayer grafted on semiconducting transparent support / D. Martel, H. Nguyen Cong, M. Molinari [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 43, N 10. – P. 3486–3490. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2267-5>
- [15] Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode / M. Zhou, L. P. Guo, F. Y. Lin, H. X. Liu // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 587, N 1. – P. 124–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.017>
- [16] Facile Synthesis of Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide / R. Liu, S. Li, X. Yu [et al.] // *Small*. – 2012. – Vol. 8, N 9. – P. 1398–1406. <https://doi.org/10.1002/sml.201102298>
- [17] Electrodeposition of films from the tetrameric complex anion  $[(\text{HOAs})_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{46}]^{4-}$  / B. Keita, R. Contant, E. Abdeljalil [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2, N 5. – P. 295–300. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00027-8)
- [18] Keita B. New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis / B. Keita, L. Nadjo // *Mater. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 22, N 1–2. – P. 77–103. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90032-1)
- [19] Keita B. Oxometalate-clay-modified electrodes: Pillaring of layered double hydroxide anion-exchanging clays by metatungstate / B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1991. – Vol. 314, N 1–2. – P. 345–352. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85449-Y](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85449-Y)
- [20] Keita B. Surface functionalization of electrodes with oxometalates entrapped in polymeric matrices: Evidence for a microenvironment effect / B. Keita, L. Nadjo // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1988. – Vol. 240, N 1–2. – P. 325–332. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80334-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80334-6)
- [21] Controlled potential electrodeposition of a microcrystalline thin film of the charge transfer material tetrathiafulvalene-polyoxometalate of approximate composition  $(\text{TTF})_5.3(\text{Bu}_4\text{N})_0.7[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  / Q. Li, C. Zhao, A. M. Bond [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, N 14. – P. 5398–5407. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03011B>
- [22] Hexa- and Dodecanuclear Polyoxomolybdate Cyclic Compounds: Application toward the Facile Synthesis of Nanoparticles and Film Electrodeposition / A. Dolbecq, J. D. Compain, P. Mialane [et al.] // *Chemistry*. – 2009. – Vol. 15, N 3. – P. 733–741. <https://doi.org/10.1002/chem.200800719>
- [23] Assembly of polyoxometalates on carbon nanotubes paste electrode and its catalytic behaviors / J. Qu, X. Zou, B. Liu, S. Dong // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 599, N 1. – P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.072>
- [24] Effects of Solvent and Doping Acid on the Morphology of Polyaniline Prepared with the Ice-Templating Method / H. Y. Ma, Y. W. Li, S. X. Yang [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114, N 20. – P. 9264–9269. <https://doi.org/10.1021/jp101525q>
- [25] Goldenberg L. M. Electrochemical properties of Langmuir-Blodgett films / L. M. Goldenberg // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – Vol. 379. – P. 3 – 19. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87120-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87120-5)
- [26] Smart High- $\kappa$  Nanodielectrics Using Solid Supported Polyoxometalate-Rich Nanostructures / C. Musumeci, M. H. Rosnes, F. Giannazzo [et al.] // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, N 12. – P. 9992–9999. <https://doi.org/10.1021/nn2037797>
- [27] Multilayer Assemblies of Tungstodiphosphate Anions on 1,7-Diaminoheptane Modified Glassy Carbon Electrode and the Electrocatalytic Reduction to Iodate / J. Liu, L. Cheng, B. Liu, S. Dong // *Electroanalysis*. – 2001. – Vol. 13, N 12. – P. 993–998. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200108\)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200108)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W)
- [28] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites / G. Decher // *Science*. – 1997. – Vol. 277. – P. 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>
- [29] Ammam M. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and

- the Dawson type ion  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  immobilized on glassy carbon / M. Ammam, E. B. Easton // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56, N 7. – P. 2771–2966. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.072>
- [30] Wang R. Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic–inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction / R. Wang, D. Jia, Y. Cao // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 72, N 1. – P. 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.011>
- [31] Ammam M. Advanced  $NO_x$  gas sensing based on novel hybrid organic–inorganic semiconducting nanomaterial formed between pyrrole and Dawson type polyoxoanion  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  / M. Ammam, E. B. Easton // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 7886–7891. <https://doi.org/10.1039/C1JM11244A>
- ## References
- [1] Kozhevnikov, I. V. (1987). [Advances in catalysis by heteropolyacids]. *Uspehi himii – Russ. Chem. Rev.*, 56(9), 811–825. (in Russian) <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003304>
- [2] Sadakane, M., Steckhan, E. (1998). Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem. Rev.*, 98, 219–237. <https://doi.org/10.1021/cr960403a>
- [3] Herrman, S., Ritchie, C., Streb, C. (2015). Polyoxometalate – conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured. *Dalton Trans.*, 44, 7092–7105. <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT04276K>
- [4] Itabashi, E. (1987). Medium effects on the redoxproperties of 12-molybdophosphate and 12-molibdosilicate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1333–1336. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1333>
- [5] Rahman, Md. A., Won, M. S., Wei, P. H., Shim, Y. B. (2006). Electrochemical detection of  $ClO_3^-$ ,  $BrO_3^-$  and  $JO_3^-$ . *Electroanalysis*, 18 (10), 993–1000. <https://doi.org/10.1002/elan.200603489>
- [6] Han, Z., Zhao, Y., Peng, J., Feng, Y., Yin, J., Liu, Q. (2005). The electrochemical behavior of Keggin polyoxometalate modified. *Electroanalysis*, 17(12), 1097–1102. <https://doi.org/10.1002/elan.200403220>
- [7] Chen, Sh., Fa, Y. H. (2005). Characterization and electrocatalytic properties of composite *Electroanalysis*, 17(7), 579–587. <https://doi.org/10.1002/elan.200403105>
- [8] Zhang, W., Du, D., Gunaratne, D., Colby, R, Lin, Y., Laskin, J. (2014). POM-Graphene Nanocomposite Modified Electrode for Electrocatalytic Detection of Ascorbic Acid. *Electroanalysis*, 26, 178–183. <https://doi.org/10.1002/elan.201300343>
- [9] Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. (1989). Voltammetric characterization of alpha and beta-dodecamolybdophosphates in aqueous organic solutions. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 62(4), 1335–1337. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1335>
- [10] Papaconstantinou, E., Pope, M. T. (1967). Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18-molybdodiphosphates. *Inorg. Chem.*, 6, 1152–1155. <https://doi.org/10.1021/ic50052a019>
- [11] Keita, B., Nadjo, L., Contant, R. (1998). New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions. *J. Electroanal. Chem.*, 443, 168–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00505-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00505-6)
- [12] Ammam, M. (2013). Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mater. Chem. A*, 1, 6291–6312. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01663C>
- [13] Kuhn, A., Anson, F. C. (1996). Adsorption of monolayers of  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  and deposition of multiple layers of  $Os(bpy)_3^{2+}$ – $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  on electrode surfaces. *Langmuir*, 12(22), 5481–5488. <https://doi.org/10.1021/la960461r>
- [14] Martel, D., Nguyen, H. C., Molinari, M., Ebothé, J. (2008). Adsorption of polyanions on nanostructured polypyrrole submonolayer grafted on semiconducting transparent support. *J. Mater. Sci.*, 43(10), 3486–3490. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2267-5>
- [15] Zhou, M., Guo, L. P., Lin, F. Y., Liu, H. X. (2007). Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode. *Anal. Chim. Acta.*, 587(1), 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.017>
- [16] Liu, R., Li, S., Yu, X., Zhang, G., Zhang, S., Yao, J., Keita, B., Nadjo, L., Zhi, L. (2012). Facile synthesis of Au-nanoparticle / polyoxometalate / graphene tricomponent nanohybrids: an enzyme-free electrochemical biosensor for hydrogen peroxide. *Small*, 8(9), 1398–1406. <https://doi.org/10.1002/sml.201102298>
- [17] Keita, B., Contant, R., Abdeljalil, E., Girard, F., Nadjo, L. (2000). Electrodeposition of films from the tetrameric complex anion  $[(HOAs)_4Mo_{12}O_{46}]^{4-}$ . *Electrochem. Commun.*, 2(7), 295–300. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00027-8)
- [18] Keita, B., Nadjo, L. (1989). New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis. *Mater. Chem., Phys.*, 22(1–2), 77–103. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90032-1)
- [19] Keita, B., Belhouari, A., Nadjo, L. (1991). Oxometalate-clay-modified electrodes: Pillaring of layered double hydroxide anion-exchanging clays by metatungstate. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 314 (1–2), 345–352. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85449-Y](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85449-Y)
- [20] Keita, B., Nadjo, L. (1988). Surface functionalization of electrodes with oxometalates entrapped in polymeric matrices: Evidence for a microenvironment effect. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 240(1–2), 325–332. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80334-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80334-6)
- [21] Li, Q., Zhao, C., Bond, A. M., Boas, J. F., Wedd, A. G., Moubarakia, B., Murraya, K. S. (2011). Controlled potential electrodeposition of a microcrystalline thin film of the charge transfer material tetrathiafulvalene–polyoxometalate of approximate composition  $(TTF)_5.3(Bu_4N)_{0.7}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$ . *J. Mater. Chem.*, 21(14), 5398–5407. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03011B>
- [22] Dolbecq, A., Compain, J. D., Mialane, P., Marrot, J., Sécheresse, F., Keita, B., Holzle, L. R. B., Miserque, Nadjo, L. (2009). Hexa- and dodecanuclear polyoxomolybdate cyclic compounds: application toward the facile synthesis of nanoparticles and film electrodeposition. *Chemistry*, 15(3), 733–741. <https://doi.org/10.1002/chem.200800719>
- [23] Qu, J., Zou, X, Liu, B., Dong, S. (2007). Assembly of polyoxometalates on carbon nanotubes paste electrode and its catalytic behaviors. *Anal. Chim. Acta.*, 599(1), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.072>
- [24] Ma, H. Y., Li, Y. W., Yang, S. X., Cao, F., Gong, J., Deng, Y. L. (2010). Effects of solvent and doping acid on the

- morphology of polyaniline prepared with the ice-templating method. *J. Phys. Chem. C*, 114(20), 9264–9269. <https://doi.org/10.1021/jp101525q>
- [25] Goldenberg, L. M. (1994). Electrochemical properties of Langmuir-Blodgett films. *J. Electroanal. Chem.*, 379, 3–19. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87120-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87120-5)
- [26] Musumeci, C., Rosnes, M. H., Giannazzo, F., Symes, M. D., Cronin, L., Pignataro, B. (2011). Smart high-κ nanodielectrics using solid supported polyoxometalate-rich nanostructures. *ACS Nano*, 5(12), 9992–9999. <https://doi.org/10.1021/nn2037797>
- [27] Liu, J., Cheng, L., Liu, B., Dong, S. (2001). Multilayer assemblies of tungstodiphosphate anions on 1,7-diaminoheptane modified glassy carbon electrode and the electrocatalytic reduction to iodate. *Electroanalysis*, 13(12), 993–998. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200108\)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200108)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W)
- [28] Decher, G. (1997). fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277, 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>
- [29] Ammam, M., Easton, E. B. (2011). Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  immobilized on glassy carbon. *Electrochim. Acta*, 56(7), 2771–2966. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.072>
- [30] Wang, R., Jia, D., Cao, Y. (2012). Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic-inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction. *Electrochim. Acta*, 72(1), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.011>
- [31] Ammam, M., Easton, E. B. (2011). Advanced  $NO_x$  gas sensing based on novel hybrid organic-inorganic semiconducting nanomaterial formed between pyrrole and Dawson type polyoxoanion  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ . *J. Mater. Chem.*, 21, 7886–7891. <https://doi.org/10.1039/C1JM11244>