

# Keggin型钴取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)(H}_2\text{O)}^5$ 的电催化性能

王 彬, 王崇太\*, 华英杰, 刘津媛, 郑良飞

(海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158)

**摘要:** 本文用循环伏安、交流阻抗等电化学方法研究了 Keggin 型钴取代杂多阴离子  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)(H}_2\text{O)}^5$  ( $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ) 的电化学性质及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  和甲醇阳极氧化的电催化作用, 提出了  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  作为阳极媒质可能的电催化机理. 结果表明,  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  除了 2 对可逆的 W—O 骨架峰之外, 在 1.367 V/1.266 V 处还有 1 对可逆的 Co 峰, 对应于 Co(II)/Co(III) 电对的氧化还原响应. 该电极过程有质子参与, 其交换电流密度  $i_0$  为  $5.7 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 在酸性条件下 (pH 2.5),  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的阳极氧化具有明显的电催化活性, 耦合甲醇的氧化可使甲醇的氧化速率显著提高.

**关键词:** Keggin 型钴取代杂多阴离子; 过氧化氢; 甲醇; 电催化氧化

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

作者前期的工作表明<sup>[1-3]</sup>, Keggin 型铁取代杂多阴离子  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}^4$  ( $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ ) 作为阴极媒质, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  或分子  $\text{O}_2$  还原产生羟基自由基 ( $\text{HO} \cdot$ ) 具有显著的电催化活性. 以壳聚糖 (CS) 为吸附剂、甲基三甲氧硅烷为交联剂, 用溶胶-凝胶法将  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  修饰到石墨电极表面制成  $\text{PW}_{11}\text{Fe/CS/C}$  固体复合电极后,  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  依然保持在均相中的电催化活性, 用于水体有机污染物的电催化降解, 效果明显<sup>[4]</sup>. 由于  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  在 pH = 2 ~ 8 的水溶液中能稳定存在, 因此, 由  $\text{PW}_{11}\text{Fe/CS/C}$  构成的类电 Fenton 体系, 可克服传统电 Fenton 体系工作 pH 值低 (<3.5) 和催化剂 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 分离困难的缺陷, 有可能在实际水处理中获得应用.

与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电对不同,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  电对具有较高的氧化还原电位, 因此, 用  $\text{Co}^{2+}$  取代  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$  中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 得到的  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  有望作为阳极媒质, 在电催化氧化方面得到应用. 关于  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  电催化氧化性能的研究尚未见报道, 本文拟用循环伏安、交流阻抗等电化学方法研究  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  的电化学性质及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  和甲醇阳极氧化的电催化作用, 从而为  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  异相电催化剂的制备及其应用提供实验依据.

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

钨酸钠、磷酸氢二钠、丙酮、硫酸亚铁、硫酸、硝酸、硫酸氢钠、乙酸、过氧化氢、硫酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、甲醇、邻苯二甲酸氢钾缓冲液 (pH = 4.00)、混合磷酸盐缓冲液 (pH = 6.86) 等试剂均为分析纯, Keggin 型钴取代杂多酸盐  $\text{Na}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)(H}_2\text{O)}$  按参考文献<sup>[5-6]</sup>方法合成.

### 1.2 实验仪器

电化学测量均在 CHI (上海辰华, 660d) 电化学工作站上进行. 单室电解池由 GC 工作电极 ( $0.07 \text{ cm}^2$ , 每次扫描前均用  $0.05 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  抛光)、Pt 丝辅助电极和  $\text{Ag/AgCl}$  ( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ ) 参比电极组成, 测量时通  $\text{N}_2$  气除氧 (10 min), 实验温度  $25^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PW}_{11}\text{Co}$ 的电化学性质

图 1 是  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PW}_{11}\text{Co}$  和  $\text{PW}_{11}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-})$  溶液的循环伏安扫描曲线, 从图 1 中可以看到,  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  有 2 对还原氧化峰和 1 对氧化还原峰 (曲线 a), 峰电位分别为  $-0.610 \text{ V}/-0.542 \text{ V}$ 、 $-0.745 \text{ V}/-0.694 \text{ V}$  和  $1.367 \text{ V}/1.266 \text{ V}$ . 前者归属于 W—O

骨架的还原氧化响应(曲线 b),后者则是  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的氧化还原响应. 因此,  $\text{Co}^{2+}$  被  $\text{PW}_{11}$  络合后,  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对仍然具有较高的氧化还原电位. 根据峰电位差值( $\sim 100 \text{ mV}$ )判断,  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的氧化还原反应具有准可逆性质<sup>[7]</sup>.

改变溶液 pH 值, 在  $0.85 \sim 1.45 \text{ V}$  的电位范围内对  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液进行循环伏安扫描的结果表明,  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的伏安响应峰形与溶液的 pH 有关. 如图 2 所示, 随着溶液 pH 值的增大,  $\text{Co(II)/Co}$

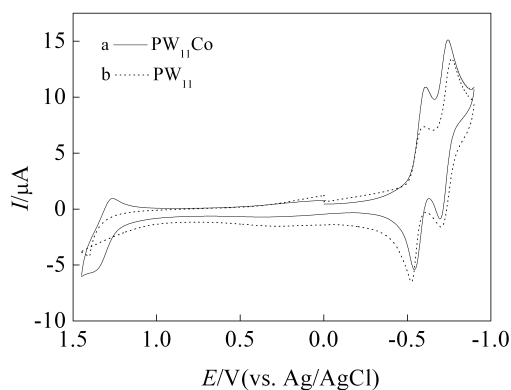


图 1  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  (a,  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{PW}_{11}$  (b,  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的循环伏安曲线, 支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5), 扫描速率:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  (a,  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and  $\text{PW}_{11}$  (b,  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5), scan rate:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

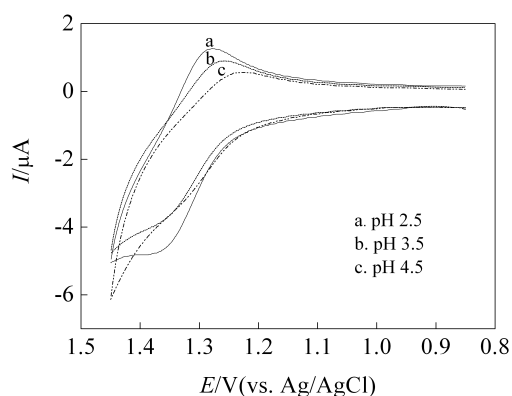
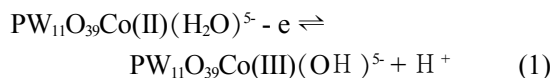


图 2 溶液 pH 对  $\text{Co(II)/Co(III)}$  伏安响应的影响  
[ $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ] =  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 扫描速率:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2 Influence of the solution pH on the voltammetric response of the  $\text{Co(II)/Co(III)}$  couple  
[ $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ] =  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; scan rate:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(III) 电对进行氧化还原反应的峰电位负移, 表明有质子参与电极反应(反应 1):



显然, 溶液 pH 值增大, 有利于  $\text{Co(II)}$  的氧化而不利  $\text{Co(III)}$  的还原, 因而导致峰电位负移.

在交流伏安扫描曲线中也可以清楚地观察到  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的氧化还原响应(见图 3A), 其峰电位约为  $1.281 \text{ V}$ , 与循环伏安的结果一致. 交流阻抗谱显示(图 3B), 在该电位下  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的氧化还原响应在高频区为 1 个半圆, 电极过程受电子转移控制; 在低频区是 1 条沃伯格直线, 此时电极过程受扩散控制. 由阻抗谱可知,  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对进行异相电荷传递的阻力  $R_a$  约为  $4500 \Omega$ , 据下

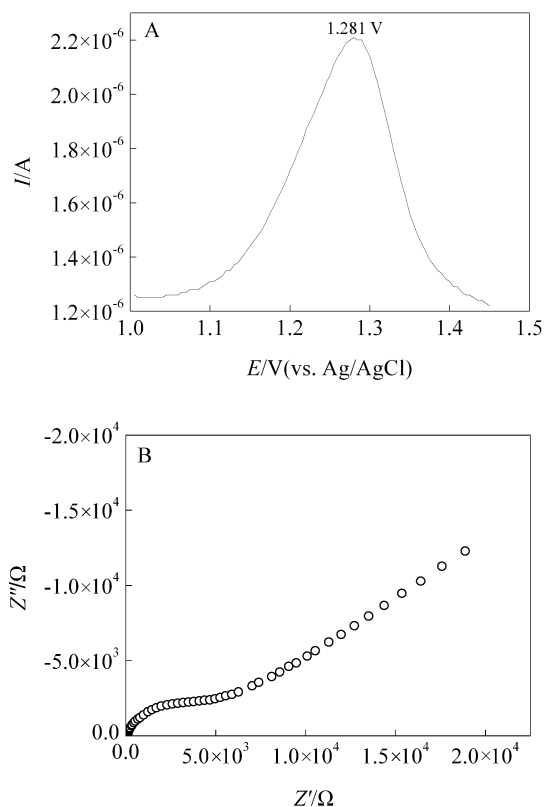


图 3  $\text{Co(II)/Co(III)}$  电对的交流伏安响应曲线(A,  $\Delta E = 25 \text{ mV}$ ,  $\omega = 100 \text{ Hz}$ ) 和交流阻抗谱(B,  $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ,  $E_p = 1.281 \text{ V}$ )  
[ $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ] =  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5)

Fig. 3 AC voltammogram (A,  $\Delta E = 25 \text{ mV}$ ,  $\omega = 100 \text{ Hz}$ ) and AC impedance spectrum (B,  $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ,  $E_p = 1.281 \text{ V}$ ) of the  $\text{Co(II)/Co(III)}$  couple  
[ $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ] =  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5)

列关系<sup>[7]</sup>:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (2)$$

可估算 Co(II)/Co(III)电对在玻碳电极上的交换电流密度  $i_0$  为  $5.7 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

对于  $\text{PW}_{11}\text{Co}$ , 虽然 Co(II)/Co(III)电对的氧化还原反应为准可逆过程, 但其 W—O 骨架的还原氧化过程却是可逆的<sup>[8]</sup>, 利用这种可逆性质, 通过改变扫描速率可估算  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  的扩散系数  $D_0$ . 从图 4A 可以看到, W—O 骨架还原氧化的峰电流随扫描速率增加而升高, 峰电位基本不变. 取第 2 个还原峰电流(扣除非法拉第电流)对扫描速率的平方

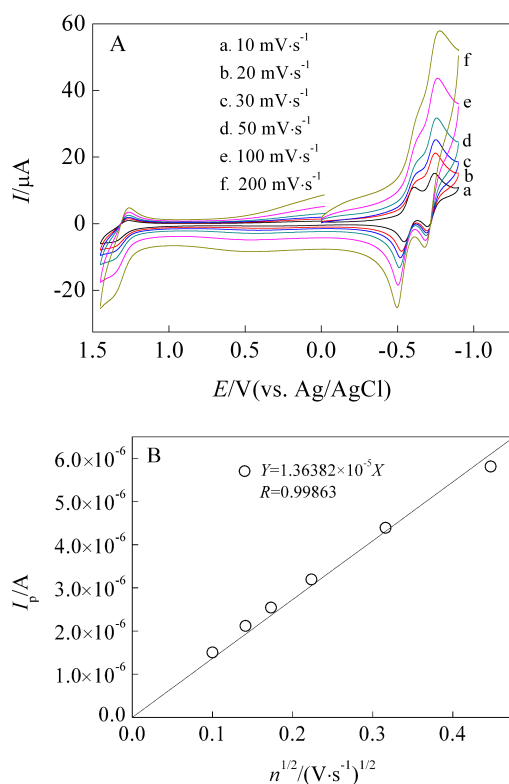


图 4  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液在不同扫速下的循环伏安曲线(A)和第 2 个 W—O 骨架还原峰电流与扫描速度平方根的关系 (B): a. 10; b. 20; c. 30; d. 50; e. 100; f.  $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5)

Fig. 4 Cyclic voltammograms in  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{PW}_{11}\text{Co}$  solution at different scan rates (A) and relationship of the second peak current of the W—O reduction with the square root of the potential scan rates (B): a. 10; b. 20; c. 30; d. 50; e. 100; f.  $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.5)

根作图, 得到一条通过原点的直线(图 4B). 据 298K 能斯特反应峰电流的关系式<sup>[7]</sup>:

$$I_p = 0.4463 nFA C_0 \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

结合直线斜率( $1.36382 \times 10^{-5}$ ), 估算  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  的扩散系数  $D_0$  为  $1.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}$ .

## 2.2 $\text{PW}_{11}\text{Co}$ 电催化氧化 $\text{H}_2\text{O}_2$

为了考察  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  电氧化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化活性, 作者分别对加入  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  前后的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液进行了循环伏安扫描, 结果如图 5 所示. 作为比较, 同时扫描了  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液. 从图中可以看到,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在玻碳电极上氧化的速率很慢(曲线 a), 但在  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  存在下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化速率显著增大(曲线 b), 氧化峰电流的电位恰好对应于 Co(II)/Co(III)电对的氧化峰电位(曲线 c), 表明  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化产生了电催化作用, 催化过程用反应式表示如下:

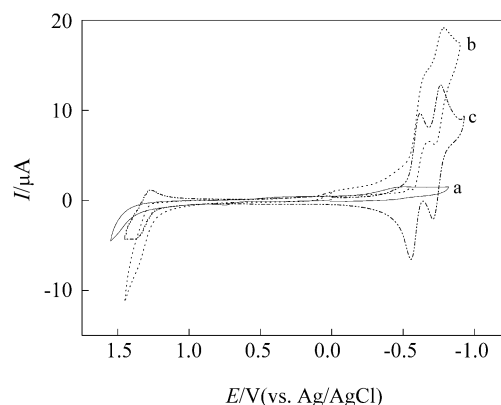
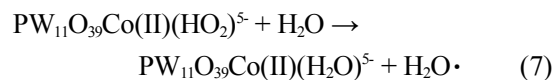
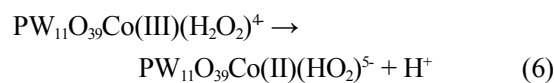
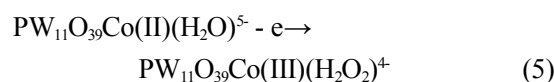
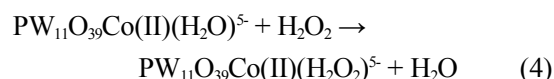


图 5  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化的电催化作用: a.  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ; b. a +  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$ ; c.  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$  支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5), 扫描速率:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Electrocatalysis of  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation: (a)  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ; (b) a +  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$ ; (c)  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$  Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5), scan rate  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度, 可以看到催化电流随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加而增大(图 6)。

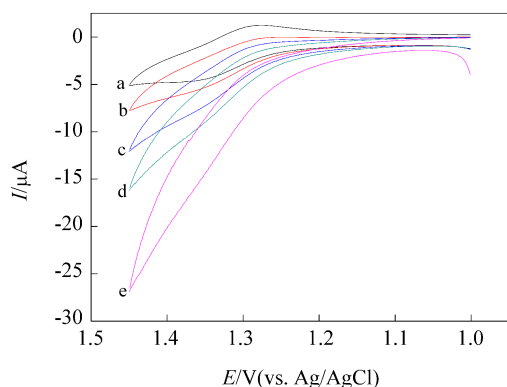


图 6  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  电催化作用的影响: a.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; b.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; d.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; e.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $[\text{PW}_{11}\text{Co}]$ :  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5); 扫描速率  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

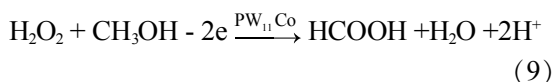
Fig. 6 Influence of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the electrocatalysis of  $\text{PW}_{11}\text{Co}$ : a.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; b.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; d.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; e.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $[\text{PW}_{11}\text{Co}] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5); Scan rate  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

### 2.3 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$ 电催化氧化 $\text{CH}_3\text{OH}$

上述研究表明,  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化具有明显的电催化活性。  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化产生的自由基  $\text{HO}_2\cdot$  具有强氧化性, 可用于甲醇的氧化。图 7 是  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下甲醇溶液的循环伏安扫描曲线。作为比较, 甲醇溶液、甲醇 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液、 $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液、甲醇 +  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  溶液的循环伏安曲线也示其中。从图 7 中可以看到, 甲醇直接在玻碳电极上阳极氧化的速率很慢 (曲线 a), 但在  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  共同存在下, 甲醇氧化的速率显著提高(曲线 f), 氧化电流比甲醇与  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  单独共存时明显增大 (曲线 b 和 d), 表明  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的阳极电催化效应可以耦合到甲醇的氧化上, 使甲醇的氧化速率提高, 即



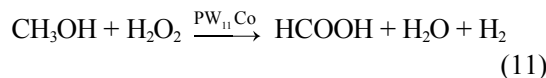
综合反应(3) ~ (8), 阳极净反应为:



阴极反应:



总反应:



反应(11)揭示了  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  作为阳极媒质在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下电催化氧化甲醇的本质。

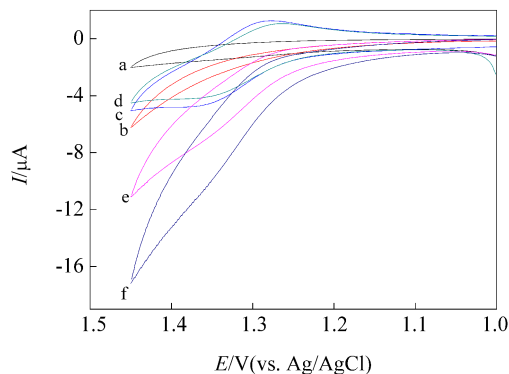


图 7  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  对甲醇阳极氧化的电催化作用: a.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; b.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; c.  $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ; d.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{PW}_{11}\text{Co}$ ; e.  $\text{PW}_{11}\text{Co} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; f.  $\text{PW}_{11}\text{Co} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ;  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{PW}_{11}\text{Co}] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  支持电解质:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5); 扫描速率:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 7 Electrocatalysis of  $\text{PW}_{11}\text{Co}$  towards  $\text{CH}_3\text{OH}$  anodic oxidation in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ : a.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; b.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; c.  $\text{PW}_{11}\text{Co}$ ; d.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{PW}_{11}\text{Co}$ ; e.  $\text{PW}_{11}\text{Co} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; f.  $\text{PW}_{11}\text{Co} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ;  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{PW}_{11}\text{Co}] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Supporting electrolyte:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$  (pH 2.5); scan rate:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

## 3 结 论

$\text{PW}_{11}\text{Co}$  作为阳极媒质对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的阳极氧化具有明显的电催化活性, 催化氧化产生的过氧氢自由基  $\text{HO}_2\cdot$  通过耦合反应可显著提高甲醇的阳极氧化速率, 因此有望应用于甲醇燃料电池。

## 参考文献(References):

- [1] Wang C T, Hua Y J, Li G R, et al. Indirect cathodic electrocatalytic degradation of dimethylphthalate with

- PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Fe(III)(H<sub>2</sub>O)<sup>4+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in neutral aqueous medium [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(16): 5100-5105.
- [2] Wang C T, Hua Y J, Tong Y X. A novel Electro-Fenton-Like system using PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Fe(III)(H<sub>2</sub>O)<sup>4+</sup> as an electrocatalyst for wastewater treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6755-6760.
- [3] Hua Y J(华英杰), Wang C T(王崇太), Tong Y X(童叶翔), et al. Electrocatalytic degradation of nitrobenzene with Keggin-type PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Fe(III)(H<sub>2</sub>O)<sup>4+</sup> [J]. *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2009, 67(23): 2650-2654.
- [4] Hua Y J, Wang C T, Duan H, et al. Fabrication, characterization and electrocatalytic properties of a solid modified electrode based on PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Fe(III)(H<sub>2</sub>O)<sup>4+</sup> and chitosan [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 99-104.
- [5] Brevard C, Schimpf R, Tourné G F, et al. Tungsten-183 NMR: A complete and unequivocal assignment of the tungsten-tungsten connectivities in heteropolytungstates via two-dimensional 183W NMR techniques[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1983, 105(24): 7059-7063.
- [6] Zonnevijlle F, Tourné C M, Tourné G F. Preparation and characterization of iron(III)- and rhodium(III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron(III) dimers [J]. *Inorganic Chemistry*, 1982, 21(7): 2751-2757.
- [7] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical method, principle and application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986.
- [8] Liu X L(刘希龙), Wu C Y(吴春燕), Zhou F(周方), et al. Electrochemical properties of the Keggin-type lacunary heteropolysilicate anion and its electrocatalysis for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Electrochemistry*(电化学), 2012, 18(2): 174-180.

## Electrocatalytic Properties of the Keggin-Type Co(II)-Substituted Heteropolyanion PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co(II)(H<sub>2</sub>O)<sup>5-</sup>

WANG Bin, WANG Chong-tai\*, HUA Ying-jie, LIU Jin-yuan, ZHENG Liang-fei  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**Abstract:** The electrochemical properties of the Keggin-type Co(II)-substituted heteropolyanion PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co(II)(H<sub>2</sub>O)<sup>5-</sup> (PW<sub>11</sub>Co), as well as the electrocatalytic properties of PW<sub>11</sub>Co towards the anodic oxidations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH were studied using the electrochemical methods such as cyclic voltammetry and AC impedance spectroscopy in this paper. An electrocatalytic mechanism of PW<sub>11</sub>Co as an anodic medium was also proposed. It was found that PW<sub>11</sub>Co showed a pair of pseudo-reversible redox peaks at the potentials of 1.367 V/1.266 V, corresponding to the redox responses of the Co(II)/Co(III) couple, apart from two pairs of reversible W—O skeleton redox peaks. A proton was involved in the electrode process of the Co(II)/Co(III) couple with an exchange current density (*i*<sub>0</sub>) of 5.7×10<sup>-6</sup> A·cm<sup>-2</sup>. In particular, the couple exhibited a high electrocatalytic activity towards the anodic oxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an acidic solution of pH 2.5, which can be coupled to catalyze the methanol oxidation.

**Key words:** Keggin-type Co-substituted heteropolyanion; hydrogen peroxide; methanol; electrocatalytic oxidation