

2013-10-28

Electrocatalytic Properties of the Keggin-Type Co(II)-Substituted Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)}(\text{H}_2\text{O})^{5-}$

Bin WANG

Chong-tai WANG

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;
wct581@sina.com

Ying-jie HUA

Jin-yuan LIU

Liang-fei ZHENG

Recommended Citation

Bin WANG, Chong-tai WANG, Ying-jie HUA, Jin-yuan LIU, Liang-fei ZHENG. Electrocatalytic Properties of the Keggin-Type Co(II)-Substituted Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)}(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19(5): 488-492.

DOI: 10.61558/2993-074X.2141

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2013)05-0488-05

Keggin型钴取代杂多阴离子 $PW_{11}O_{39}Co(II)(H_2O)^5$ 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 $PW_{11}O_{39}Co(II)(H_2O)^5$ ($PW_{11}Co$) 的电化学性质及其对 H_2O_2 和甲醇阳极氧化的电催化作用, 提出了 $PW_{11}Co$ 作为阳极媒质可能的电催化机理. 结果表明, $PW_{11}Co$ 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 $5.7 \times 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$. 在酸性条件下 (pH 2.5), $PW_{11}Co$ 对 H_2O_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^[1-3], Keggin 型铁取代杂多阴离子 $PW_{11}O_{39}Fe(III)(H_2O)^+$ ($PW_{11}Fe$) 作为阴极媒质, 对 H_2O_2 或分子 O_2 还原产生羟基自由基 ($HO \cdot$) 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 $PW_{11}Fe$ 修饰到石墨电极表面制成 $PW_{11}Fe/CS/C$ 固体复合电极后, $PW_{11}Fe$ 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^[4]. 由于 $PW_{11}Fe$ 在 pH = 2 ~ 8 的水溶液中能稳定存在, 因此, 由 $PW_{11}Fe/CS/C$ 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 (Fe^{3+}) 分离困难的缺陷, 有可能在实际水处理中获得应用.

与 Fe^{2+}/Fe^{3+} 电对不同, Co^{2+}/Co^{3+} 电对具有较高的氧化还原电位, 因此, 用 Co^{2+} 取代 $PW_{11}Fe$ 中的 Fe^{3+} , 得到的 $PW_{11}Co$ 有望作为阳极媒质, 在电催化氧化方面得到应用. 关于 $PW_{11}Co$ 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 $PW_{11}Co$ 的电化学性质及其对 H_2O_2 和甲醇阳极氧化的电催化作用, 从而为 $PW_{11}Co$ 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 $Na_3PW_{11}O_{39}Co(II)(H_2O)$ 按参考文献^[5-6]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 ($0.07 cm^2$, 每次扫描前均用 $0.05 \mu m Al_2O_3$ 抛光)、Pt 丝辅助电极和 $Ag/AgCl(3 mol \cdot L^{-1} KCl)$ 参比电极组成, 测量时通 N_2 气除氧 (10 min), 实验温度 25 °C.

2 结果与讨论

2.1 $PW_{11}Co$ 的电化学性质

图 1 是 $1.0 mmol \cdot L^{-1} PW_{11}Co$ 和 $PW_{11}(PW_{11}O_{39}^{7-})$ 溶液的循环伏安扫描曲线, 从图 1 中可以看到, $PW_{11}Co$ 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 V/-0.542 V、-0.745 V/-0.694 V 和 1.367 V/1.266 V. 前者归属于 W—O

收稿日期: 2012-12-25, 修订日期: 2013-03-20 * 通讯作者, Tel: (86-98)32888491, E-mail: wct581@sina.com

国家自然科学基金项目 (No. 20963003; No. 21161007)、海南省国际科技合作重点项目 (No. 2012-GH004) 及海南省高等学校重点科研项目 (No. Hjkj2012-15) 资助

骨架的还原氧化响应(曲线 b),后者则是 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 电对的氧化还原响应. 因此, Co^{2+} 被 PW_{11} 络合后, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 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, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 电对的氧化还原反应具有准可逆性质^[7].

改变溶液 pH 值, 在 $0.85 \sim 1.45 \text{ V}$ 的电位范围内对 PW_{11}Co 溶液进行循环伏安扫描的结果表明, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 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, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}$

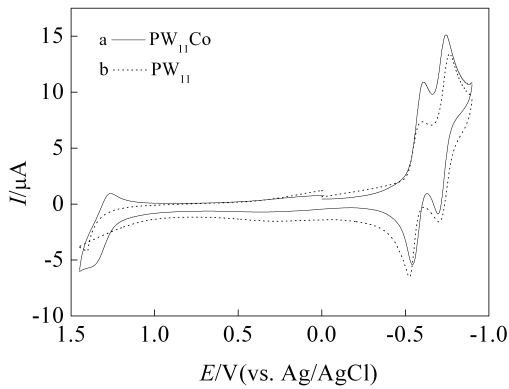


图 1 PW_{11}Co (a, $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 PW_{11} (b, $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的循环伏安曲线, 支持电解质: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 2.5), 扫描速率: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of PW_{11}Co (a, $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and 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: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

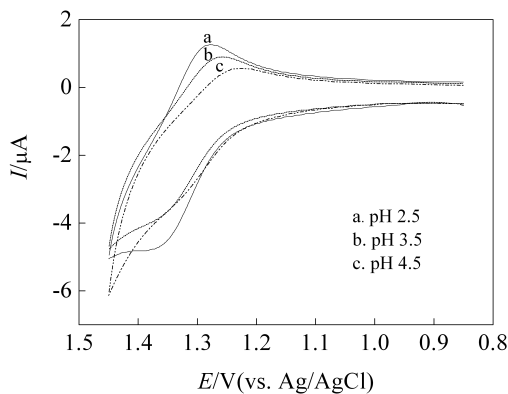
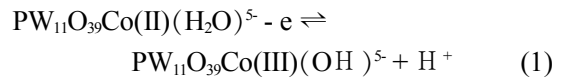


图 2 溶液 pH 对 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 伏安响应的影响
[PW_{11}Co] = $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 支持电解质: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 扫描速率: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 2 Influence of the solution pH on the voltammetric response of the $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ couple
[PW_{11}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 $\text{Co}(\text{II})$ 的氧化而不利 $\text{Co}(\text{III})$ 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 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 电对的氧化还原响应(见图 3A), 其峰电位约为 1.281 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 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 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, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 电对进行异相电荷传递的阻力 R_a 约为 4500Ω , 据下

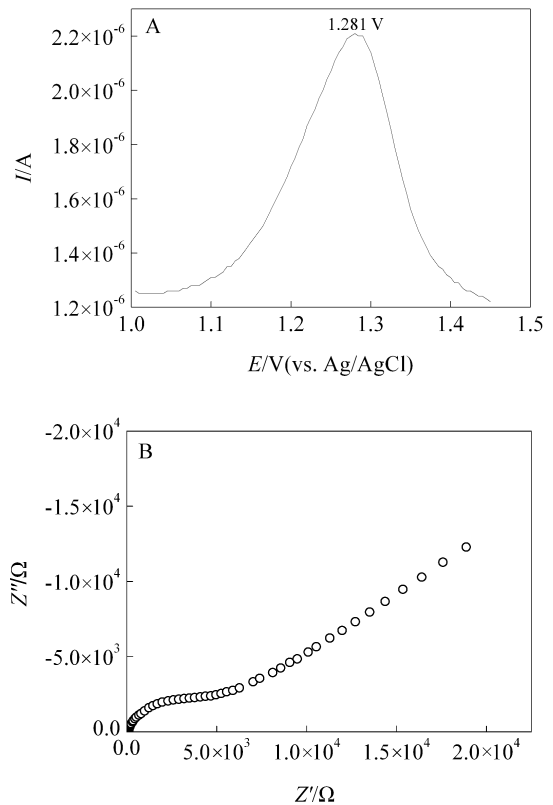


图 3 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 电对的交流伏安响应曲线(A, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, $\omega = 100 \text{ Hz}$) 和交流阻抗谱(B, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $E_p = 1.281 \text{ V}$)

[PW_{11}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 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ couple
[PW_{11}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^[7]:

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

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 PW_{11}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^[8], 利用这种可逆性质, 通过改变扫描速率可估算 PW_{11}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

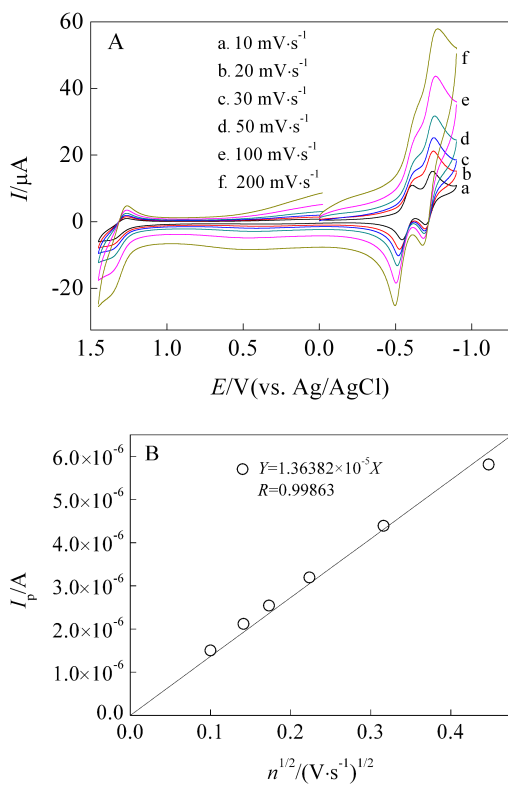


图 4 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$ 溶液在不同扫速下的循环伏安曲线(A)和第 2 个 W—O 骨架还原峰电流与扫描速度平方根的关系 (B); a. 10; b. 20; c. 30; d. 50; e. 100; f. $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 支持电解质: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 2.5)

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^[7]:

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

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

2.2 PW_{11}Co 电催化氧化 H_2O_2

为了考察 PW_{11}Co 电氧化 H_2O_2 的催化活性, 作者分别对加入 PW_{11}Co 前后的 H_2O_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 PW_{11}Co 溶液. 从图中可以看到, H_2O_2 在玻碳电极上氧化的速率很慢(曲线 a), 但在 PW_{11}Co 存在下, H_2O_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 PW_{11}Co 对 H_2O_2 的氧化产生了电催化作用, 催化过程用反应式表示如下:

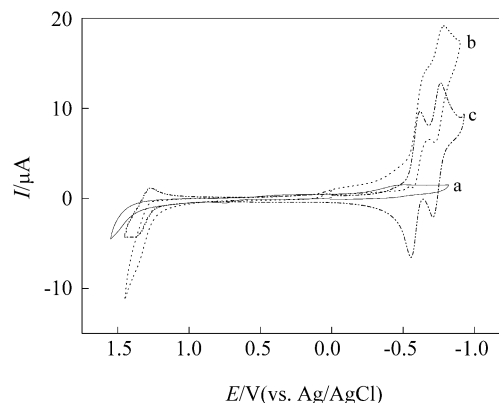
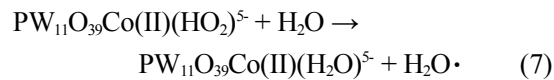
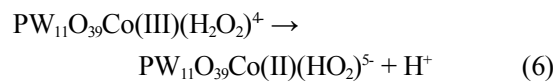
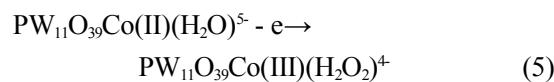
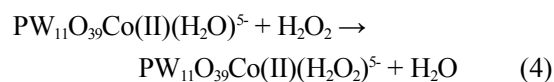


图 5 PW_{11}Co 对 H_2O_2 氧化的电催化作用: a. $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$; b. a + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$; c. $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PW}_{11}\text{Co}$ 支持电解质: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$ (pH 2.5), 扫描速率: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Electrocatalysis of PW_{11}Co towards H_2O_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 H_2O_2 浓度, 可以看到催化电流随 H_2O_2 浓度的增加而增大(图 6).

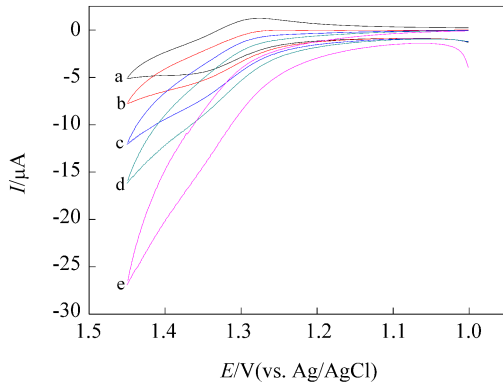


图 6 H_2O_2 浓度对 $PW_{11}Co$ 电催化作用的影响: a. $[H_2O_2] = 0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; b. $[H_2O_2] = 0.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; c. $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; d. $[H_2O_2] = 2.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; e. $[H_2O_2] = 3.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ $[PW_{11}Co]: 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; 支持电解质: $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2SO_4 + NaHSO_4$ (pH 2.5); 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

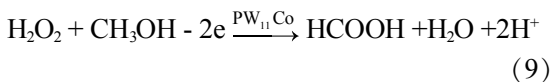
Fig. 6 Influence of the H_2O_2 concentration on the electrocatalysis of $PW_{11}Co$: a. $[H_2O_2] = 0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; b. $[H_2O_2] = 0.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; c. $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; d. $[H_2O_2] = 2.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; e. $[H_2O_2] = 3.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ $[PW_{11}Co] = 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; Supporting electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2SO_4 + NaHSO_4$ (pH 2.5); Scan rate $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

2.3 $PW_{11}Co/H_2O_2$ 电催化氧化 CH_3OH

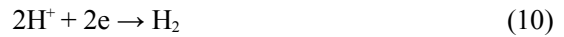
上述研究表明, $PW_{11}Co$ 对 H_2O_2 的氧化具有明显的电催化活性. H_2O_2 氧化产生的自由基 $HO_2 \cdot$ 具有强氧化性, 可用于甲醇的氧化. 图 7 是 $PW_{11}Co$ 和 H_2O_2 存在下甲醇溶液的循环伏安扫描曲线. 作为比较, 甲醇溶液、甲醇 + H_2O_2 溶液、 $PW_{11}Co$ 溶液、甲醇 + $PW_{11}Co$ 溶液和 $H_2O_2 + PW_{11}Co$ 溶液的循环伏安曲线也示其中. 从图 7 中可以看到, 甲醇直接在玻碳电极上阳极氧化的速率很慢 (曲线 a), 但在 $PW_{11}Co$ 和 H_2O_2 共同存在下, 甲醇氧化的速率显著提高(曲线 f), 氧化电流比甲醇与 H_2O_2 或 $PW_{11}Co$ 单独共存时明显增大 (曲线 b 和 d), 表明 $PW_{11}Co$ 对 H_2O_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



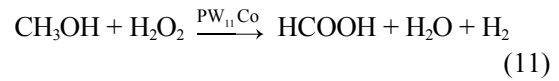
综合反应(3) ~ (8), 阳极净反应为:



阴极反应:



总反应:



反应(11)揭示了 $PW_{11}Co$ 作为阳极媒质在 H_2O_2 存在下电催化氧化甲醇的本质.

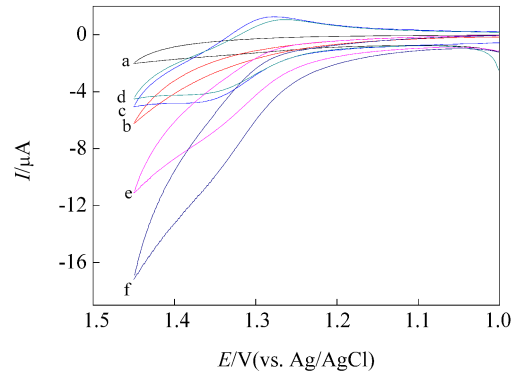


图 7 H_2O_2 存在下 $PW_{11}Co$ 对甲醇阳极氧化的电催化作用: a. CH_3OH ; b. $CH_3OH + H_2O_2$; c. $PW_{11}Co$; d. $CH_3OH + PW_{11}Co$; e. $PW_{11}Co + H_2O_2$; f. $PW_{11}Co + H_2O_2 + CH_3OH$; $[CH_3OH] = 25 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $[PW_{11}Co] = 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 支持电解质: $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2SO_4 + NaHSO_4$ (pH 2.5); 扫描速率: $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

Fig. 7 Electro-catalysis of $PW_{11}Co$ towards CH_3OH anodic oxidation in the presence of H_2O_2 : a. CH_3OH ; b. $CH_3OH + H_2O_2$; c. $PW_{11}Co$; d. $CH_3OH + PW_{11}Co$; e. $PW_{11}Co + H_2O_2$; f. $PW_{11}Co + H_2O_2 + CH_3OH$; $[CH_3OH] = 25 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $[PW_{11}Co] = 1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ Supporting electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2SO_4 + NaHSO_4$ (pH 2.5); scan rate: $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

3 结 论

$PW_{11}Co$ 作为阳极媒质对 H_2O_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 $HO_2 \cdot$ 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

- PW₁₁O₃₉Fe(III)(H₂O)⁴⁺ and H₂O₂ 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 PW₁₁O₃₉Fe(III)(H₂O)⁴⁺ 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 PW₁₁O₃₉Fe(III)(H₂O)⁴⁺ [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 PW₁₁O₃₉Fe(III)(H₂O)⁴⁺ 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 H₂O₂ reduction[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2012, 18(2): 174-180.

Electrocatalytic Properties of the Keggin-Type Co(II)-Substituted Heteropolyanion PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻

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 PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻(PW₁₁Co), as well as the electrocatalytic properties of PW₁₁Co towards the anodic oxidations of H₂O₂ and CH₃OH were studied using the electrochemical methods such as cyclic voltammetry and AC impedance spectroscopy in this paper. An electrocatalytic mechanism of PW₁₁Co as an anodic medium was also proposed. It was found that PW₁₁Co 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*₀) of 5.7×10⁻⁶ A·cm⁻². In particular, the couple exhibited a high electrocatalytic activity towards the anodic oxidation of H₂O₂ 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