

2011-11-28

Electrochemical Properties of Tungstogermanate and Electrocatalysis of H₂O₂ on GeW₁₁Co/P-oPD/GC Electrode

Li-Li ZHU

Jian-Ying QU

Jue WANG

Hao-Yue FENG

Recommended Citation

Li-Li ZHU, Jian-Ying QU, Jue WANG, Hao-Yue FENG. Electrochemical Properties of Tungstogermanate and Electrocatalysis of H₂O₂ on GeW₁₁Co/P-oPD/GC Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(4): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2863

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss4/10>

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.

锆钨酸盐的电化学性能及 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极对过氧化氢的电催化还原

朱莉莉, 屈建莹*, 王 珏, 冯昊玥

(河南大学 化学化工学院, 环境与分析科学研究所, 河南 开封 475004)

摘要: 研究了杂多酸-钴取代三聚 Keggin 结构锆钨酸盐 ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{CoO}_{38})_3]^{10-}$) 的电化学性能. 实验表明, 在玻碳 (GC) 电极上, 锆钨酸盐循环伏安曲线呈现 2 对可逆的氧化还原峰, 峰电位差分别为 31 mV 和 35 mV, 各对应于 2 电子 4 质子和 2 电子 3 质子电极反应, 其过程受表面吸附控制. 经过电聚合将 GeW_{11}Co 修饰于聚邻苯二胺 (P-oPD/GC) 电极表面, 制得 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极. 该电极对过氧化氢 (H_2O_2) 的还原有良好的电催化作用, 且制作简便, 性能稳定, 响应快速.

关键词: 杂多酸; 聚邻苯二胺; 化学修饰电极; 电催化还原; 过氧化氢

中图分类号: O646

文献标识码: A

杂多酸是由不同含氧酸缩合、强度均匀的质子酸, 因其具有确定的主阴离子结构、磁性、优越的电催化性能和良好的生物相容性等而倍受关注. 杂多酸修饰电极在电催化^[1-2]、生命分析^[3-4]、燃料电池^[5-6]、环境保护^[7]、电致变色^[8-9]等领域有广泛的应用前景. Gao 等^[9]采用层层自组装制备了含 P_2W_{15} 杂多酸簇和聚烯丙胺超薄多层膜修饰电极, 该膜呈现电致变色效应, 且因缺位杂多酸的存在, 使其具有合适的响应时间和较低的能耗. 施源德等^[10]由层层自组装制备了磷钼钒杂多酸/聚酰胺-胺多层复合膜修饰氧化铟锡 (ITO) 电极, 不仅稳定性好, 且对亚硝酸盐、溴酸盐的还原以及抗坏血酸的氧化有良好的催化活性. Salimi 等^[11]制得的 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2] \text{Br}_2$ 、 $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 、单壁碳纳米管修饰玻碳电极, 对于过氧化氢、溴酸根之还原极为灵敏, 其检出下限分别为 1.1 nmol/L、1 nmol/L. 目前, 杂多酸修饰电极主要集中于研制新型杂多酸及其化合物修饰电极^[8,10]乃至相关新的制备方法^[11-13]等方面. 有关磷钨酸、磷钼酸、硅钼酸及其化合物的修饰电极已有很多报道^[9-11,14-17], 而涉及锆钨酸及其化合物的修饰电极却鲜见披露.

本文探索了钴取代的三聚 Keggin 结构锆钨杂多酸盐 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{CoO}_{38})_3]^{10-}$ (简

称 GeW_{11}Co) 的电化学特性, 并将它电聚合在聚邻苯二胺 (P-oPD)/玻碳 (GC) 电极表面, 制得了 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极, 研究该电极电催化 H_2O_2 还原的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

锆钨杂多酸 (河南省钼钨化学与化工重点实验室提供), 合成方法参见文献^[18]. 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

CHI 650 电化学工作站 (美国, CHI); 三电极系统: GC 电极或修饰 GC 电极为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极; HI 221 型数字酸度计 (意大利, HANA).

1.2 杂多酸修饰电极制备

将 GC 电极用 1.0、0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 粉依次抛光, 分别用硝酸 (50%) 溶液、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗各 3 min. 二次蒸馏水冲洗, 自然晾干, 备用.

P-oPD/GC 电极: 将 GC 电极放在 $\text{pH} = 0.5$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺 (o-phenylenediamine, o-PD) 的 H_2SO_4 溶液中, 于 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 电位区间循环扫描 15 周次, 即得.

$\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极: 将 $\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极放在 $\text{pH} = 0.5$ 、 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锗钨杂多酸的 H_2SO_4 溶液中, 于 $-0.2 \sim -0.6 \text{ V}$ 电位区间内循环扫描 100 周次, 即成。

2 结果与讨论

2.1 锗钨杂多酸溶液的电化学性质

1) 底液选择

图 1 示出锗钨杂多酸分别在 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 和 HCl 溶液中, GC 电极上锗钨杂多酸的循环伏安曲线。

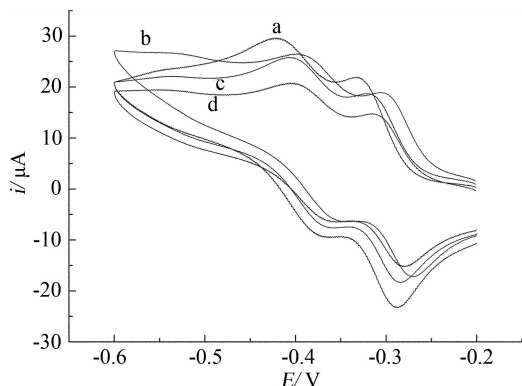


图 1 锗钨杂多酸在 $\text{pH} = 0.5$ 不同类酸溶液中于 GC 电极上的循环伏安曲线

a. H_2SO_4 , b. HNO_3 , c. HClO_4 , d. HCl

Fig. 1 Cyclic voltammograms of GC electrode for $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{CoO}_{38})_3]^{10-}$ in different acids at $\text{pH} 0.5$ (a ~ d: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , and HCl , ν : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

实验表明, 测试过程以 H_2SO_4 溶液效果最佳。这是因为, 高浓度 HCl 和 HClO_4 易挥发, 而 HNO_3 易光解。相比之下, H_2SO_4 最为稳定, 故以下实验均选取 H_2SO_4 溶液。在 H_2SO_4 溶液中, 锗钨杂多酸于 GC 电极上 CV 扫描峰电流随溶液 pH 值的变化为, 在 pH 从 0.1 至 0.5, 峰电流逐渐升高; $\text{pH} 0.5 \sim 0.8$ 范围内, 峰电流随 pH 增加反而下降; 当 $\text{pH} > 3$ 时, 曲线峰形变差, 这可能是由于须有大量的质子参与该电极反应, 因而适合在强酸环境中。据此, 本文选择溶液 pH 值为 0.5。

在 $\text{pH} 0.5$ 的杂多酸溶液中, 分别加入 5.0 mg Na_2SO_4 或 5.0 mg K_2SO_4 电解质, 从循环伏安扫描结果看, 加入电解质有一定的增敏效果, 且以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 增敏效果最佳。

如上, 底液选择即用 $\text{pH} = 0.5$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

2) 锗钨杂多酸的电化学性能

GC 电极上锗钨杂多酸在 $\text{pH} = 0.5$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线如图 2 所示。图中, 在 $-0.2 \sim -0.6 \text{ V}$ 电位范围内呈现 2 对氧化还原峰, 峰电位差 $\Delta E_1 = 31 \text{ mV}$, $\Delta E_2 = 35 \text{ mV}$ 。分别对应锗钨杂多酸 W 的 2 步 2 电子氧化还原过程。

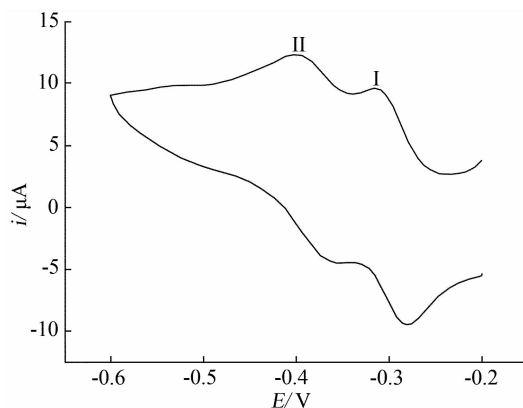
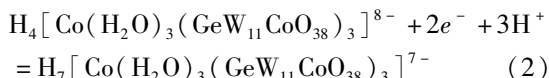
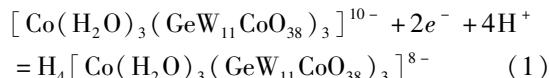


图 2 GC 电极上锗钨杂多酸的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of GC electrode for $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{CoO}_{38})_3]^{10-}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at $\text{pH} = 0.5$ (ν : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

图 3 给出在 $\text{pH} 0.1 \sim 1.0$ 范围内, W 的 2 个特征峰 (峰 I 和 II) 的还原峰电位与 pH 呈线性关系, 其斜率分别为 132 、 $112 \text{ mV}/\text{pH}$, 说明该 2 步 2 电子氧化还原分别伴随着 4 和 3 个质子参与。可见该电极反应含有大量质子参与, 据此推断电极反应可能的机理:



3) 扫速影响

图 4 示出不同扫速下锗钨杂多酸的循环伏安曲线 (A)。从图看出, 扫描速率增大峰电流增高, 峰电位基本不变。在 $20 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内, 曲线峰电流与扫描速率呈线性关系 (B), 若以还原峰 II 为例, 其线性方程: $i_p(\mu\text{A}) = -63.26 + 13.53\nu$, 相关系数 $R = 0.9960$, 说明该电极过程受吸附控制。

2.2 P-oPD/GC 电极的电化学性质

图 5 示出 GC (a)、P-oPD/GC (b) 电极在 $\text{pH} =$

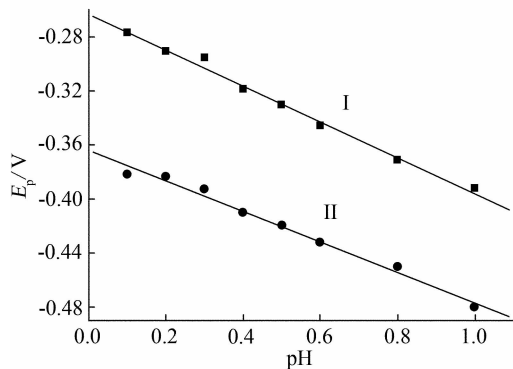


图3 锆钨杂多酸特征峰(I,II,图2)峰电位随溶液 pH 的变化曲线

Fig. 3 The dependence of E_{pc} on pH(I and II correspond to the two characteristic peaks as indicated in Fig. 2)

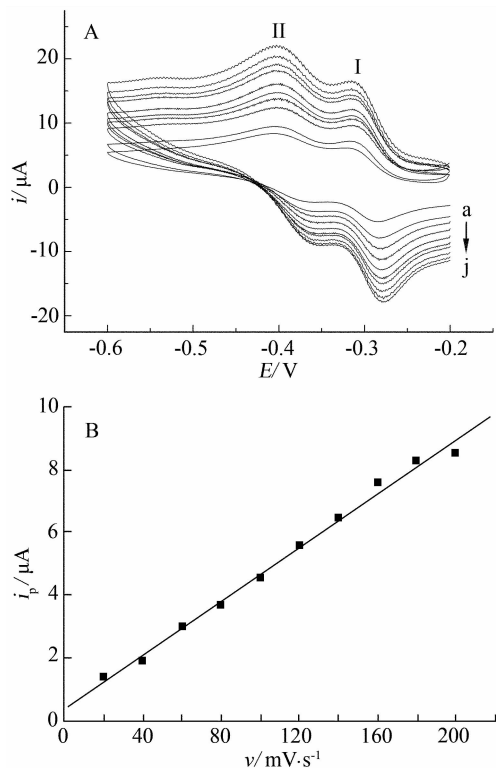


图4 GC 电极上锆钨杂多酸不同扫速下的循环伏安曲线(A)及还原峰 II 电流随扫速变化曲线(B) 电解液: pH=0.5, 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄, v: 20 ~ 200 mV · s⁻¹

Fig. 4 Cyclic voltammograms of $[Co(H_2O)_3(\alpha-GeW_{11}CoO_{38})_3]^{10-}$ in pH=0.5, 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ solution at GC electrode with different scan rates (A), and variations of peak II currents with scan rates (B) $v(a \sim j)/mV \cdot s^{-1}$: 20 ~ 200

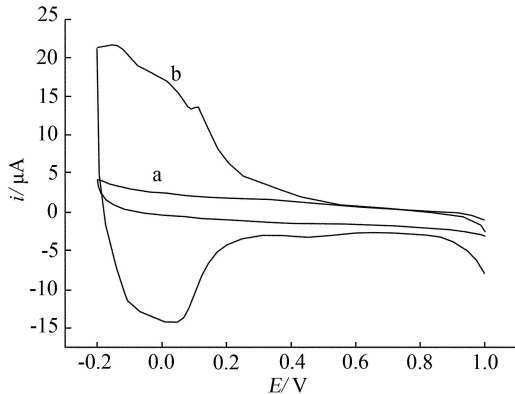


图5 GC(a)和 P-oPD/GC(b)电极的循环伏安曲线 pH = 0.5, 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄, v: 100 mV · s⁻¹

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the blank GC (a) and P-oPD/GC(b) electrodes in 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ solution at pH=0.5 (v: 100 mV · s⁻¹)

0.5、0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 由图可知, 邻苯二胺已电聚合于 GC 基底表面.

2.3 GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极的电化学性质

图 6 示出 GC(a)、P-oPD/GC(b) 及 GeW₁₁Co/P-oPD/GC(c) 电极在 pH = 0.5、0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 由图可知, 锆钨杂多酸已电聚合于 P-oPD/GC 基底表面, 且在锆钨杂多酸的电活性范围内 P-oPD 没有表现出电化学活性; 比起空白 GC 电极, 锆钨杂多酸更容易电聚合到 P-oPD/GC 电极上来, 这可能是因为在本实验条件下, P-oPD 的氨基荷正电, 促进荷负电的 GeW₁₁Co 在其基底表面的电聚合; GeW₁₁Co 修饰到 GC 电极上后, 其电化学性质没有改变, 但它的 2 对氧化还原峰电位略有负移, 这也许是受到已电聚合在玻碳基底上的邻苯二胺的影响.

1) GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极电催化还原 H₂O₂ 实验表明, GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极在 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ 溶液 (pH 0.5) 中, 循环伏安扫描出现 2 对氧化还原峰. 向空白底液中加入一定浓度的 H₂O₂ 后, 其还原峰峰电流明显上升, 而氧化峰电流下降, 如图 7 所示. 表明, 该电极对 H₂O₂ 的还原有良好的电催化作用. 如与 GC 和 P-oPD/GC 电极比较, GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极对

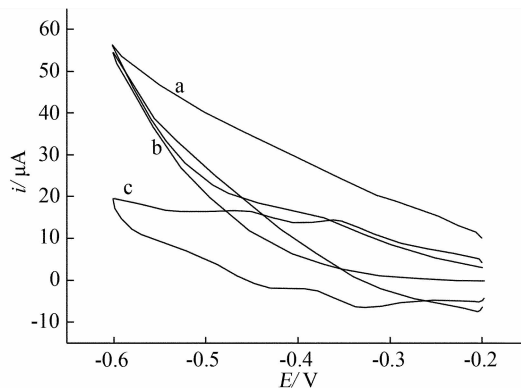


图6 GC(a)、P-oPD/GC(b)和 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ (c)电极的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the blank GC(a), P-oPD/GC(b) and $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ (c) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at $\text{pH} = 0.5$ ($v: 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

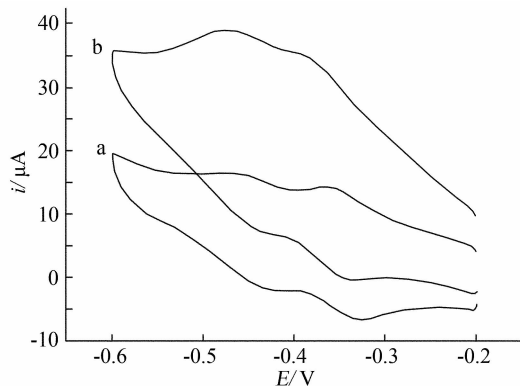


图7 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极电催化 H_2O_2 的循环伏安曲线($v: 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 7 Electro-catalysis of H_2O_2 at $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ (c) electrode ($v: 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

a. $\text{pH} = 0.5, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$;

b. $\text{pH} = 0.5, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

H_2O_2 的电催化还原作用最强。

2) 峰电流和扫描速率的关系

图8给出在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液($\text{pH} 0.5$)中, $20 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 区间内, $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极循环伏安曲线(A), 其峰电流与扫描呈线性(B)。以还原峰 II 为例, 其线性方程: $i_p (\mu\text{A}) = 0.3493 + 4.291 \times 10^{-2} v$, 相关系数 $R = 0.9963$ 。说明该电极过程受吸附控制, 且与锗钨杂多酸溶液中的结果一致。

3) 响应时间

图9给出在恒定电位 -0.45 V 下, $\text{GeW}_{11}\text{Co}/$

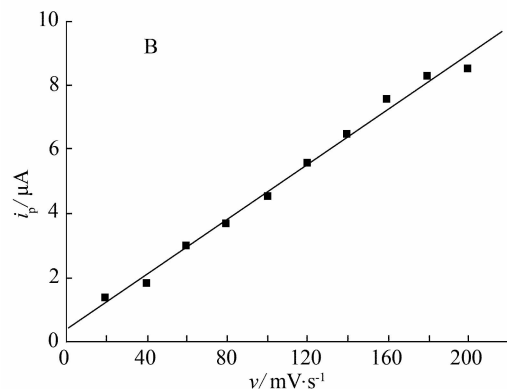
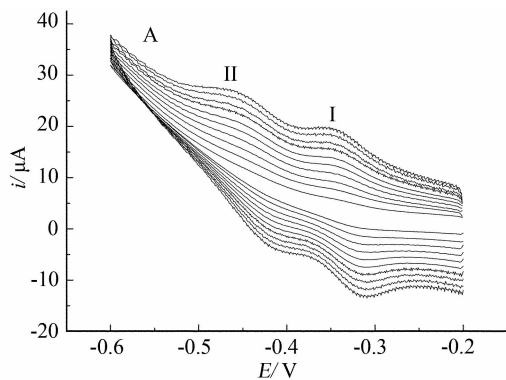


图8 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极在不同扫速下的循环伏安曲线(A)及还原峰 II 电流与扫描速率曲线(B) 电解液: $\text{pH} = 0.5, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 扫描速率(由里向外): $20 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ electrode with different scan rates (from inside to outside); $20 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions at $\text{pH} = 0.5$ (A), and variations of peak II currents with scan rates (B)

P-oPD/GC 电极在含不同浓度 H_2O_2 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液($\text{pH} 0.5$)中的 $i \sim t$ 曲线。由图可见, 该电极对 H_2O_2 有高灵敏、快速的响应, 达到 95% 稳态电流的响应时间仅小于 10 s。

4) 稳定性

在上述电解液中加入一定浓度的 H_2O_2 对 $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ 电极作连续循环扫描 30 周次, 其峰电位不变, 峰电流仅下降 3.9%, 表明该电极具有较高的稳定性。

5) 线性范围及检出限

该电极 i_{pc} 与 H_2O_2 浓度 $1.9 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 呈现良好的线性关系, 线性方程 $i_{pc} (\mu\text{A}) = 2.984 + 227.9C$, 相关系数 $R = 0.9926$, 检出限 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 结论

由钴取代的三聚 Keggin 结构锗钨杂多酸制成

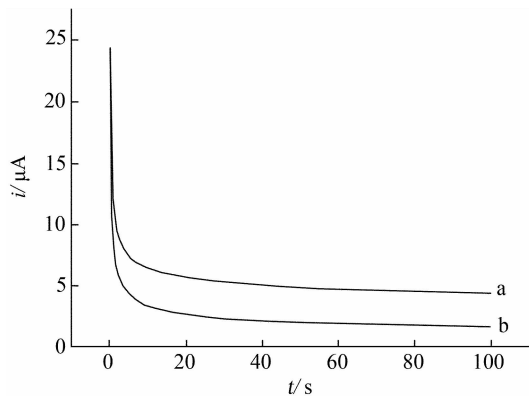


图9 GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极在不同浓度 H₂O₂ 的 $i \sim t$ 曲线

电解液: pH=0.5、0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄,
 $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: a. 0.14; b. 7.1

Fig. 9 $i \sim t$ curves of GeW₁₁Co/P-oPD/GC electrode in 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ + H₂SO₄ solutions containing 0.14 mmol · L⁻¹ H₂O₂ (a) and 7.1 mmol · L⁻¹ H₂O₂ (b) at pH=0.5 (ν :100 mV · s⁻¹)

的 GeW₁₁Co/P-oPD/GC 电极对 H₂O₂ 还原具有良好的电催化作用。 i_{pc} 与 H₂O₂ 浓度 ($1.9 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 呈现良好的线性关系,检出限 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到 95% 稳态电流时的响应时间小于 10 s。

参考文献 (References):

- [1] Pan D W, Chen J H, Tao W Y, et al. Phosphopolyoxomolybdate absorbed on lipid membranes/carbon nanotube electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 579(1): 77-82.
- [2] Ma H Y, Shi S L, Zhang Z J, et al. An thin film of the di-decatungstosilicate with a tetra-ruthenium (IV)-oxo core and its electrochemical properties [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 648(2): 128-133.
- [3] Zhang H L (张海丽), Liu H C (柳华春), Yan H Y (闫红云), et al. Preparation of polyaniline film doped TiO₂-MoO₃ supported silicotungstate electrode electrocatalytic response of ascorbic acid [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2007, 35(2): 211-215.
- [4] Jin L T (金利通), Liu T (刘彤), Zhou M S (周满水), et al. Determination of catecholamines by catalytic oxidation at 1:12 molybdophosphate CME in liquid chromatography [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese (高等学校化学学报), 1993, 14(7): 914-917.
- [5] Lv Y Z (吕艳卓), Han F (韩飞), Liu C P (刘长鹏), et al. Promotion effect of heteropoly acids modified electrode to methanol electrochemical oxidation [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese (高等学校化学学报), 2004, 25(10): 1909-1911.
- [6] Wei J (魏杰), Yang H (杨红), Yang Y G (杨玉光), et al. Electrochemical behavior of phosphomolybdic acid modifide platinum electrode and its electrocatalysis effect to methanol oxidation [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2003, 19(9): 945-949.
- [7] Wang S F (王升富), Du D (牡丹), Zou Q C (邹其超), Super molecular film of phosphomolybdic anions-L-cysteine self-assembled modified electrode and its electrocatalytic reduction to nitrite [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2002, 30(2): 178-182.
- [8] Bi L H, Zhou W H, Jiang J G, et al. Synthesis, characterization of magnesium-substituted tungstoarsenate, [As₂W₁₅Mg₃O₆₂]¹⁸⁻, and its electrochromism [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 624(1/2): 269-274.
- [9] Gao G G, Xu L, Wang W J, et al. Electrochromic multi-layer films based on trilacunary Dawson-type polyoxometalate [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(5): 1101-1106.
- [10] Shi Y D (施源德), Lin S (林深), Xu H H (徐慧红), et al. Preparation and its electrocatalytic properties of multilayered composite films containing molybdovanadophosphate and poly(amidoamine) dendrimer [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese (高等学校化学学报), 2010, 31(6): 1200-1205.
- [11] Salimi A, Karoni A, Hallaj R, et al. Immobilization of [Cu(bpy)₂]Br₂ complex onto a glassy carbon electrode modified with α -SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ and single walled carbon nanotubes: Application to nanomolar detection of hydrogen peroxide and bromate [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 635(1): 63-70.
- [12] Wang L, Feng Z G, Cai H N, A general strategy for the preparation of polyoxometalate coordination polymer modified electrodes via an ionic liquid route and their electrocatalytic activities [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 636(1/2): 36-39.
- [13] Zhou M, Guo L P, Lin F Y, et al. Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode [J]. Analytica Chimica Ac-

- ta, 2007, 587(1): 124-131.
- [14] Liang Y, He P, Ma Y J, et al. A novel bacterial cellulose-based carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(5): 1018-1021.
- [15] Huang B Q, Wang L, Shi K, et al. A new strategy for the fabrication of the phosphor polyoxomolybdate modified electrode from ionic liquid solutions and its electrocatalytic activities [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 615(1): 19-24.
- [16] Shan Y P, Yang G C, Jia Y T, et al. ITO electrode modified with chitosan nanofibers loading polyoxometalate by one step self-assembly method and its electrocatalysis [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9): 2224-2228.
- [17] Ma H Y, Dong T, Wang F P, et al. A multifunctional organic-inorganic multilayer film based on tris(1,10-phenanthroline) ruthenium and polyoxometalate [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(23): 4965-4970.
- [18] Chen L J, Shi D Y, Zhao J W, et al. Three transition-metal substituted polyoxotungstates containing Keggin fragments: from trimer to one-dimensional chain to two-dimensional sheet [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1913-1923.

Electrochemical Properties of Tungstogermanate and Electrocatalysis Reduction of H_2O_2 on $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ Electrode

ZHU Li-li, QU Jian-ying*, WANG Jue, FENG Hao-yue

(*Institute of Environmental and Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China*)

Abstract: The electrochemical properties of Co-substituted trimeric tungstogermanate (GeW_{11}Co) containing Keggin fragments were studied. Cyclic voltammograms revealed two couples of reversible redox peaks on glassy carbon (GC) electrode in acid solutions. They corresponded to two-electron reductions accompanying by the additions of four protons and three protons, respectively, both were controlled by adsorption. The differences in the peak potentials of 2-electron-4-proton and 2-electron-3-proton reactions were 31 mV and 35 mV, respectively. Furthermore, the tungstogermanate modified GC electrode with functionalization by poly(o-phenylenediamine) (P-oPD) was prepared readily by electropolymerization. The $\text{GeW}_{11}\text{Co}/\text{P-oPD}/\text{GC}$ electrode could electrocatalyze the reduction of hydrogen peroxide, which showed good stability and quick response.

Key words: polyoxometalate; poly(o-phenylenediamine); chemically modified electrode; electrocatalytic reduction; hydrogen peroxide