

## 高精度恒温环境电化学量热系统的建立及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系的热电化学

张正华<sup>1</sup>, 方正<sup>1</sup>, 王少芬<sup>2</sup>, 毛英<sup>1</sup>, 陈坤汉<sup>2</sup>

- (1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 长沙理工大学 化学与环境工程学院, 长沙 410077)

**摘要:** 以 SRC-100 溶解反应量热仪恒温系统、温度传感器和数据采集软件, 结合 CHI660B 电化学工作站建立了控温精度为  $\pm 0.001$  K 的高精度恒温环境下电化学量热系统。采用恒电流极化方法对 5 组不同浓度的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  体系进行热电化学测试, 获得该半电池反应电极电压—电流—温差—时间 4 维数据, 根据热电化学基本方程计算得该电对偶反应“热电化学表观焓变”和绝对标度下标准氢电极焓变分别为  $-80.16$  kJ/mol 和  $87.57$  J/(K·mol)。

**关键词:** 热电化学; 焓变; 绝对标度; 溶解反应量热仪

中图分类号: O 642.3; O 646

文献标识码: A

## Establishment of electrochemistry calorimetric system with high precision temperature-constant condition and thermo-electrochemistry of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ system

ZHANG Zheng-hua<sup>1</sup>, FANG Zheng<sup>1</sup>, WANG Shao-fen<sup>2</sup>, MAO Ying<sup>1</sup>, CHEN Kun-han<sup>2</sup>

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A precision system for thermo-electrochemical measurements with controlled temperature of  $\pm 0.001$  K was set up based on the SRC-100 solution reaction isoperibol calorimeter and an electrochemical workstation. The data of electric potential and temperature difference against time for equal molar  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  couple with 5 sets of different concentrations at 298.15 K were obtained under the condition of various constant-current polarizations. According to the basic equation for thermo-electrochemistry (TEC), the thermo-electrochemical apparent enthalpy change for the studied couple and the entropy change for the standard electrode reaction on the absolute scale are determined as  $-80.16$  kJ/mol and  $87.57$  J/(K·mol), respectively, being close to those in literatures.

**Key words:** thermo-electrochemistry; entropy change; absolute scale; solution-reaction isoperibol calorimeter

热电化学方法是结合热化学和电化学测试的一种物理化学研究方法, 它同时测量过程中电压—电流—热流—时间 4 维信息, 并基于热力学、动力学及电化学原理分析实验数据。目前已有不少学者采用简单的可

逆体系对热电化学理论和实验方法进行研究<sup>[1-5]</sup>。使用测温元件测量电极表面温度变化能得到反应瞬时热效应, 并易于实现对单个电极反应的热电化学测试。但目前还没有一套能独立承担测温的热电测试仪器。以

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374077)

收稿日期: 2007-11-20; 修订日期: 2008-05-26

通讯作者: 方正, 教授, 博士; 电话: 0731-8660356; E-mail: zfang@csu.edu.cn

往自组装建立热电测试系统结构复杂, 由于温度控制欠稳定以及数据采集等问题, 使用不便<sup>[6-10]</sup>。

SRC-100 溶解反应量热仪<sup>[11-12]</sup>恒温能力为  $\pm 0.001 \text{ K}$ , 远高于普通超级恒温水浴槽  $\pm 0.1 \text{ K}$  的恒温环境, 并配有易操作的数据采集软件 SRCS-Data Acquisition, 数据能以约 4.6 个/s 的速度自动纪录温度变化。通过对 SRC-100 溶解反应量热仪的改造, 使得该仪器可用于测定电极表面温度变化, 通过与 CHI660B 电化学工作站结合, 建立了性能稳定的热电化学测试系统, 并对  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (以下简称为  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ) 体系进行热电化学测试。

### 1 热电化学理论

对半电池反应, 有<sup>[13-14]</sup>

$$Q_k - \int_0^t i \varepsilon_k(\text{SHE}) dt = \Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c) \frac{\int_0^t i dt}{zF} + \Delta_r H_p \quad (1)$$

式中  $i$  为电流;  $\Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c)$  为热电化学表观摩尔焓变;  $\varepsilon_k(\text{SHE})$  为氢标电极电势;  $\Delta_r H_p$  为因极化产生的焓变, 电流趋于零时取零; 下标  $k$  是指阴极或者阳极。反应热  $Q_k$  由下式获得

$$Q_k = K \int_0^t \Delta T dt \quad (2)$$

式中  $\Delta T$  为电极过程中电极表面的温度变化。将式(2)代入式(1), 有:

$$k \int_0^t \Delta T dt - \int_0^t i \varepsilon_k(\text{SHE}) dt = \Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c) \frac{\int_0^t i dt}{zF} + \Delta_r H_p \quad (3)$$

在微小电流下, 有近似式:

$$\frac{K \int_0^t \Delta T dt}{\int_0^t i dt} - \frac{\int_0^t i \varepsilon_k(\text{SHE}) dt}{\int_0^t i dt} = \frac{\Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c)}{zF} \quad (4)$$

令  $Y = \frac{\int_0^t i \varepsilon_k(\text{SHE}) dt}{\int_0^t i dt}$ ,  $X = \frac{\int_0^t \Delta T dt}{\int_0^t i dt}$ , 由线性拟合得  $k$

值, 再外推到  $\int_0^t i dt \rightarrow 0$ , 可获得  $\Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c)$ 。令  $c \rightarrow 0$ , 由下式得出单电子转移时标准氢电极反应绝对标度下的焓变  $\Delta_{1/2r} S_{\text{H}^+/\text{H}_2}^*$

$$\Delta_{1/2r} H_{m,k}^0(c \rightarrow 0) = \Delta_{1/2r} H_{m,k}^0 + zT \Delta_{1/2r} S_{\text{H}^+/\text{H}_2}^* \quad (5)$$

### 2 实验

采用电导率  $0.3 \mu\text{s}/\text{cm}$  的去离子水将等摩尔分析纯  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  配制成 5 种浓度的溶液, 加入  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KCl}$  作支持电解质。

将溶解反应量热仪热敏电阻取出贴在工作铂电极表面, 用环氧树脂固定制成工作电极, 该热敏电阻与仪器中另外 3 个精密电阻组成电桥。反应热效应通过热敏电阻阻值变化, 转化为电势信号并由软件 SRCS-Data Acquisition 采集。实验恒温环境由 SRC-100 配套的超级恒温水浴提供, 控温精度为  $\pm 0.001 \text{ K}$  (在 3 min 内稳定控温可达  $\pm 0.0004 \text{ K}$ )。电解槽采用自制 H 型电解槽, 它保持电解液与水浴本体较好的热传导, 以保证电解液温度稳定, 使得每次电极过程有相同的起始条件。辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。

启动量热仪使其恒温水浴温度充分稳定, 实验开始前调节测温电桥电位, 使仪器信号处于零点, 对不同浓度  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系进行低电流下的恒电流扫描, 数据采集软件分别记录电化学过程的电势和热电势信号。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 电极表面温度变化与输出电势间的关系

调节水浴温度, 标定电极表面温度变化与输出电势之间的关系。记录时间 200 s, 以此时间内输出平均电势作为该温度下的输出热电势。以 25 为零点, 分别计算出不同温差下对应的电势差, 结果如图 1 所示。

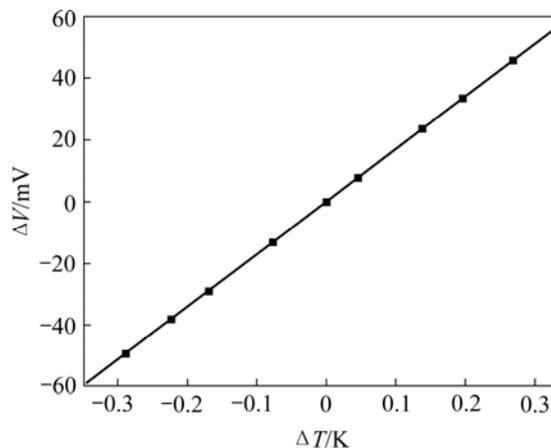


图 1 温度变化与电桥输出电势的关系

Fig.1 Relationship between temperature change of platinum electrode and potential output of bridge

由图1可知,  $\Delta T$  与  $V$  呈很好的线性关系, 即

$$\Delta V = 170.200\Delta T - 6.92 \times 10^{-3} \quad (6)$$

### 3.2 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 体系热电化学测试

图2所示为浓度0.2 mol/L  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系热电势  $\Delta\theta-t$  曲线和电极电势  $V-t$  曲线, 其他浓度时的曲线也示于图中。图3所示为不同浓度下  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系  $KX$  和  $Y$  与  $\int_0^t idt$  的关系。

由上所述, 可得  $K$  值(见表1)。将各浓度下  $K$  值代入式(4), 获得不同浓度下  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$ 。以  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  对浓度  $c$  作图, 结果如图4所示。由图可知, 不同浓度时的  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  与浓度  $c$  呈线性关系, 当外推到  $c \rightarrow 0$ , 得到  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c \rightarrow 0) = -80.16$  kJ/mol。

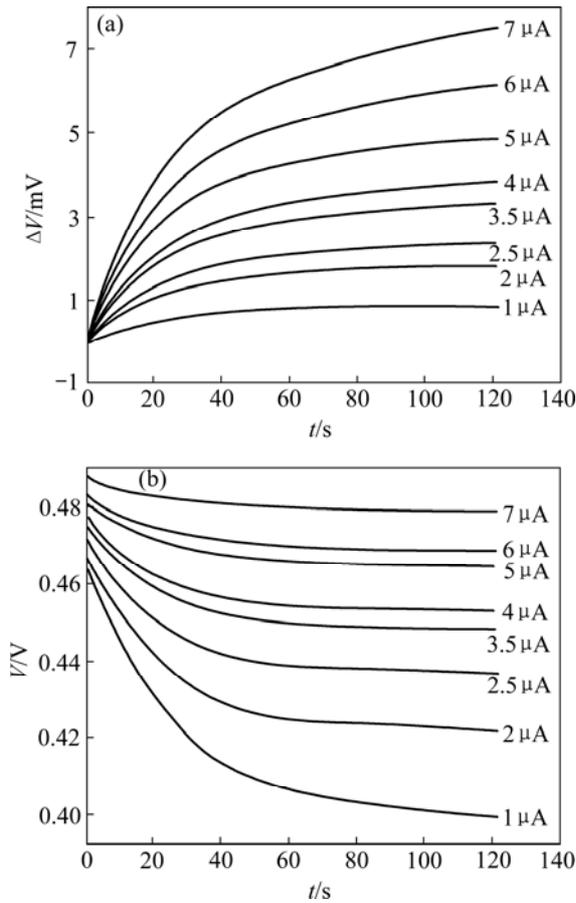


图2 0.2 mol/L  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系在不同恒流下热信号与时间的关系及极化电势与时间的关系

Fig.2 Relationships between heat signal and time(a) and potential and time(b) at different currents for 0.2 mol/L  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  system

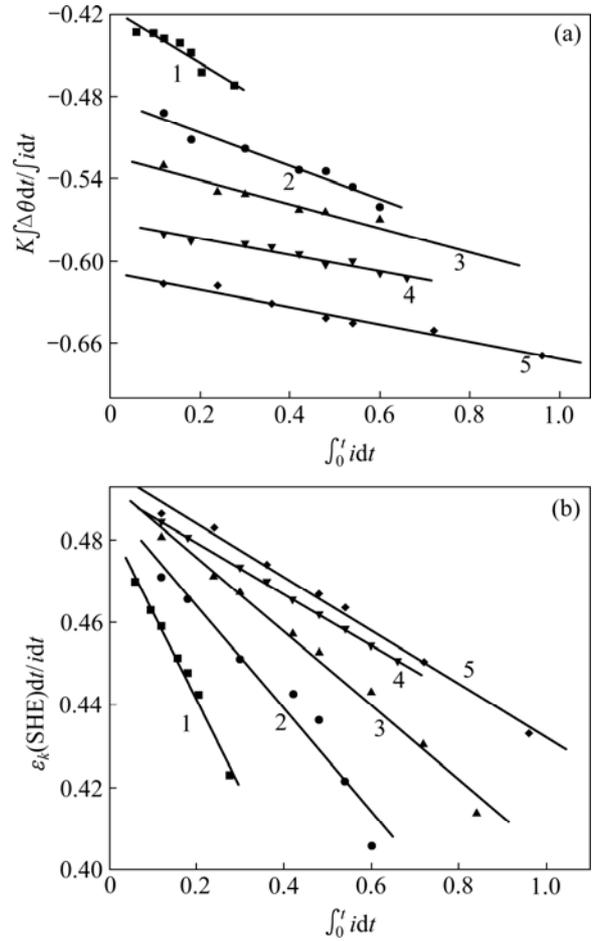


图3 不同浓度下  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系的  $KX$ (a) 及  $Y$ (b) 与  $\int_0^t idt$  的关系

Fig.3 Plots of  $KX$  vs  $\int_0^t idt$  (a) and  $Y$  vs  $\int_0^t idt$  (b) for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  system with various concentrations: 1—0.075 mol/L; 2—0.15 mol/L; 3—0.20 mol/L; 4—0.25 mol/L; 5—0.3 mol/L

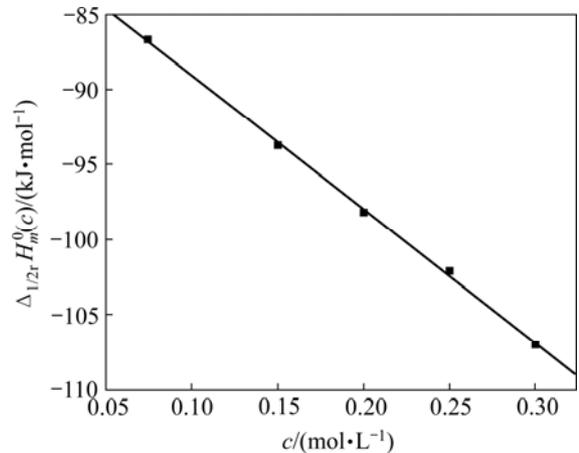


图4  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  与浓度  $c$  的关系

Fig.4 Relationship between  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  and concentration  $c$  for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  system

表 1  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系的  $X, Y, K, \Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  与浓度的关系

Table 1 Changes in  $X, Y, K$  and  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)$  with concentration  $c$

$c/$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$X_{j-0}/$ ( $\text{V}\cdot\text{A}^{-1}$ )	$Y_{j-0}/$ V	$K/$ A	$\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0(c)/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$c = 0$				-80.16
0.075	0.732	0.484	-0.566	-86.67
0.15	0.675	0.489	-0.715	-93.75
0.20	0.698	0.494	-0.750	-98.17
0.25	0.724	0.491	-0.783	-102.07
0.30	0.814	0.497	-0.751	-106.96

由文献[15]提供的  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0$  值, 结合式(5)求出绝对标度标氢电极熵变为  $87.57 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ , 与  $87.8 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ [16]吻合。

## 4 结论

1) 建立了以 SRC-100 为主体的热电化学测试系统, 并对等摩尔浓度  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  进行测定。

2) 测得  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  体系在  $298.15 \text{ K}$  下的  $\Delta_{1/2r}H_{m,k}^0$  为  $-80.16 \text{ J}/\text{mol}$ , 绝对标度下标氢电极熵变为  $87.57 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

## REFERENCES

- [1] REITA T. The electrochemical Peltier effect observed with electrode reactions of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redox couples at a gold electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 1975, 65(1): 263-273.
- [2] BOUDEVILLE P. Thermometric determination of electrochemical Peltier heat (thermal effect associated with electron transfer) of some redox couples[J]. *Inorg Chim Acta*, 1994, 226(1/2): 69-78.
- [3] DECKER F, FRACASTORO-DECKER M, CELLA N, VARGAS H. Acoustic detection of the electrochemical Peltier effect[J]. *Electrochim Acta*, 1990, 35(1): 25-26.
- [4] DONEPUDI V S, CONWAY B E. Electrochemical calorimetry of individual electrode processes: application to the reactions in the zinc bromine battery[J]. *Electroanal Chem*, 1984, 131: 1447-1453.
- [5] HIRONORI N, TOSHIYUKI N, YASUHIKO I. The single electrode Peltier heats of  $\text{Li}/\text{Li}^+, \text{H}_2/\text{H}^-$  and  $\text{Li}^+/\text{Pd-Li}$  couples in molten  $\text{LiCl-KCl}$  systems[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 4987-4991.
- [6] REITA T. An experimental study of the electrochemical Peltier heat[J]. *J Electroanal Chem*, 1973, 45(3): 500-503.
- [7] GRAVES B B. Differential voltammetric scanning thermometry of tenth formal formaldehyde solution in formal perchloric acid thermo-electro-chemical study for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  electrode in  $\text{HClO}_4$  solution[J]. *Anal Chem*, 1972, 44(6): 993-1002.
- [8] BOUDEVILLE P, TALLEC A. Electrochemistry and calorimetry: Determination of electrochemical Peltier heat[J]. *Thermochim Acta*, 1988, 126(15): 221-234.
- [9] WANG Hui-xiang, WANG Dian-zuo, LI Bai-dan, SUN Shui-yu. Improved methods to determine the electrochemical Peltier heat using a thermistor ( $\beta$ ): Improved heat-sensor electrodes and lumped-heat-capacity analysis[J]. *J Electroanal Chem*, 1995, 392(1): 13-19.
- [10] JIANG Zhi-yu, ZHANG Jie, DONG Liang-jun, ZHUANG Ji-hua. Determination of the entropy change of the electrode reaction by an AC electrochemical-thermal method[J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 469(1): 1-10.
- [11] 汪存信, 宋昭华, 熊文高, 屈松生. 具体恒定温度环境的反应热量的研制[J]. *物理化学学报*, 1991, 7(5): 586-588.  
WANG Chun-xin, SONG Zhao-hua, XIAO Wen-gao, QU Song-sheng. Development of isoperibol reaction calorimeter[J]. *Acta Physico-Chim Sin*, 1991, 7(5): 586-588.
- [12] YU Hua-guang, LIU Yi, TAN Zhi-cheng, DONG Jia-xing. A solution reaction isoperibol calorimeter and standard molar enthalpies of formation of  $\text{Ln}(\text{hq})_2\text{Ac}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ )[J]. *Thermochim Acta*, 2003, 401: 217-224.
- [13] FANG Z, ZHANG H Z, ZHANG P M. Basic equations for thermoelectrochemistry and the entropy change of the standard hydrogen electrode reaction[J]. *Acta Metall Sin*, 1996, 9: 189-191.
- [14] FANG Z, ZHANG Q R, ZHANG H Z. Thermoelectrochemistry and its application to metallurgical research[J]. *J Mater Sci Technol*, 2001, 17(1): 20-24.
- [15] DEAN J A. LANGE'S handbook of chemistry thirteenth edition[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1985: 1481-1482.
- [16] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 53-54.  
HUANG Zi-qing. Introduction to theory of electrolyte solution[M]. Beijing: Science Press, 1983: 53-54.

(编辑 龙怀中)