

1998-05-28

Investigation of Pb/Pb²⁺ and Polypyrrole Electrodes by Use of ac Electrochemical $\diamond$ thermal Method

Jihua Zhuang

jie Zhang

Liangjun Dong

Hong Xie

Zhiyu Jiang

Recommended Citation

Jihua Zhuang, jie Zhang, Liangjun Dong, Hong Xie, Zhiyu Jiang. Investigation of Pb/Pb²⁺ and Polypyrrole Electrodes by Use of ac Electrochemical $\diamond$ thermal Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.2693

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss2/13>

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.

Pb/Pb²⁺和聚吡咯电极的交流电化学热研究^①

庄继华 张 洁 董良俊 谢 虹 江志裕*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 利用交流电化学热方法测定了 Br⁻/Br₂ 和 Pb/Pb²⁺ 电极的电极反应熵变. 在动电位情况下利用该方法研究了聚吡咯电极反应. 结果表明经碱溶液处理后聚吡咯电极的电化学活性明显下降, 但从交流电化学热性质看, 它还部分保留了原先聚吡咯电极的电极反应特性.

关键词 交流电化学热方法, Br⁻/Br₂ 电极, Pb/Pb²⁺ 电极, 聚吡咯电极

电极反应的热效应是电极过程的重要物理化学特性之一. 该热效应由电极反应熵变产生的 Peltier 热、极化热和焦耳热所组成. 在通常方法的研究中不易把它们区分开来, 例如文献 1 在进行锂离子电池的热分析时, 仅讨论了总的热效应. 为了深入研究电极反应过程, 阐明由可逆过程和不可逆过程产生的热量是十分重要的. 我们报道了一种新的电化学热效应研究方法—交流电化学热方法. 利用这种方法可测定某些电极反应的熵变值^[2]. 还可用于研究动态状态下的电极过程, 例如对 Ag 电极表面氧化膜的产生和还原^[3], 以及氢在 Pt 电极上的吸附研究^[4]. 本文利用该方法研究 Br⁻/Br₂、Pb/Pb²⁺ 和聚吡咯电极的电极反应特性.

1 实验方法

实验所用电解池以及交流电化学热测试系统均同文献 2. 研究电极为 Pt 片, 辅助电极为 Pt 丝. 水溶液中的参比电极为 Hg/Hg₂SO₄, 0.5 mol/L H₂SO₄ 电极, 在有机电解液中参比电极为 Ag/AgCl 电极. 在测定 Br⁻/Br₂ 和 Pb/Pb²⁺ 电极反应的熵变时, 电极在平衡电位附近作小幅度的交流调制. 而在测定聚吡咯的电极反应热效时, 电极电位不仅处于循环伏安扫描中, 而且同时作小幅度的交流调制. 实验所用试剂均为分析纯, 并用高纯去离子水配成溶液.

2 结果与讨论

2.1 交流电化学热信息与频率的关系

当电极电位在平衡电位附近作交流电微扰时, 流过电极的电流为 $i = i_0 \cos \omega t$, 式中 i_0 为交流电模数, ω 和 t 分别为角频率和时间. 由于 Peltier 热与通过电极的电量成正比, 在 dt 时间内, 产生的 Peltier 热为

$$dQ = - \frac{T \Delta S}{nF} i_0 \cos \omega t dt \quad (1)$$

① 本文 1998-02-01 收到, 国家自然科学基金资助项目, 第九次全国电化学会议(1997)优秀论文

* 通讯联系人

式中 ΔS 为可逆电极反应的熵变, T 、 n 、 F 分别为温度、电极反应电子得失数和法拉第常数. 而电极的极化热和焦耳热则随 $\cos 2\omega t$ 而变化. 因此利用置于电极背面的聚偏二氟乙稀 (PVDF) 热释电膜传感器和参比频率为 ω 的锁相放大器, 可以直接测定由 Peltier 热引起的电极温度变化. 减少了极化现象的影响. 从而能较正确地测定反应的 ΔS .

交流电化学热信息与频率的关系可用类似于文献 5 的方法进行推导. 得出交流电化学热信息的模数 $\bar{V}$ 与 ω 的关系如下式

$$\bar{V} = \frac{\alpha^{1/2} T \overline{\Delta S} i_0 \zeta \beta}{k \omega n F} \exp[-(\omega/2\alpha)^{1/2} d] \quad (2)$$

式中 α 、 k 分别为研究电极金属材料的热扩散率和热导率, d 为电极厚度, ζ 为热传感器的热电转换系数, β 是电极表面产生的热向电极内部传导的效率因子.

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 电极是电化学的常用电极. 由于其电极反应的交换电流密度大, 稳定性好, 在交流电化学热方法中被选作为标定电解池常数 K 的电化学体系^[2]. 在 0.1 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中, 在处于平衡电极电位的 Pt 电极上进行幅度为 10 mV 的交流电位调制. 测得 $\bar{V}$ 和 i_0 随交流电频率 ω 而变化. 图 1 反映了 $\bar{V}/i_0$ 与 ω 之间的关系. 由图可见在 5~20 Hz 范围内 $\bar{V}/i_0$ 与 $\omega^{-1} \exp[-(\omega/2\alpha)^{1/2} d]$ 成线性关系, 与式 (2) 一致.

2.2 $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ 电极的反应熵变

已知 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的电极反应摩尔熵变为 -240.43 J/mol K,

$$\overline{\Delta S} = n \bar{V} / K i_0 \quad (3)$$

在 0.1 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中可标定电解池常数 K . 式中 $\overline{\Delta S}$ 为熵变的绝对值. $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ 电极的电极反应是在 Pt 电极上进行的. 实验溶液为 0.5 mol/L $\text{KBr} + 0.112 \text{ mol/L}$ Br_2 . 利用式 (3) 可计算 $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ 电极反应熵变的绝对值.

表 1 不同频率下 $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ 和 $\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$ 二种体系的反应熵变绝对值

Tab. 1 The absolute values of entropy change for $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ and $\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$ two electrode reactions at different frequency (J/mol K)

体系/ f (Hz)	5	10	15	20	平均值
$\text{Br}^- / \text{Br}_2$	110.0	113.6	101.2	89.0	103.4
$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$	123.9	123.5	126.0	120.2	123.4

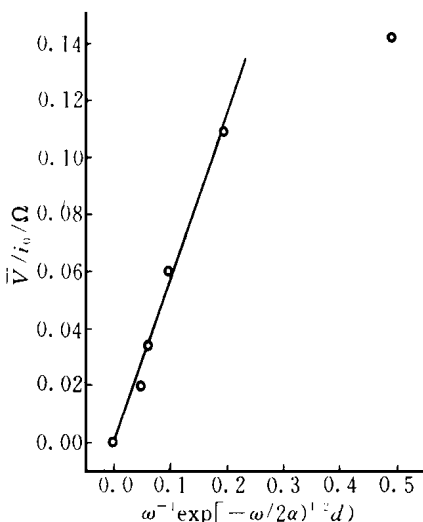
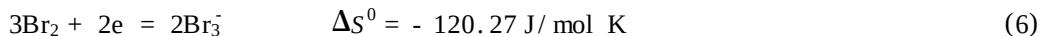
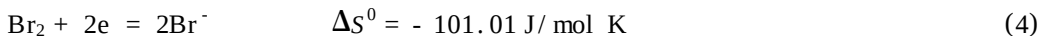


图 1 在 0.1 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中 $\bar{V}/i_0$ 与 ω 的关系

Fig. 1 The relationship between $\bar{V}/i_0$ and ω in 0.1 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution

图2是在平衡电极电位下作 25 mV 交流电微扰时,测得的 $\bar{V}$ 、 i_0 以及 $\bar{V}/i_0$ 值随交流频率 f 变化。

Br⁻/Br₂ 电极反应有几种可能性



由文献可知 Br₂ 及其有关离子的标准摩尔熵为: $S_{\text{Br}}^0 = 135.23 \text{ J/mol K}$, $S_{\text{Br}^-}^0 = 82.4 \text{ J/mol K}$, $S_{\text{Br}_3^-}^0 = 208 \text{ J/mol K}$ ^[6], 反应电子的摩尔熵为 $S_e^0 = 65.29 \text{ J/mol K}$ ^[7]. 由此求得的各反应的熵变 ΔS^0 已分别列于以上各式旁, 从绝对值看实验测得的反应熵变与反应式(4)的相一致。

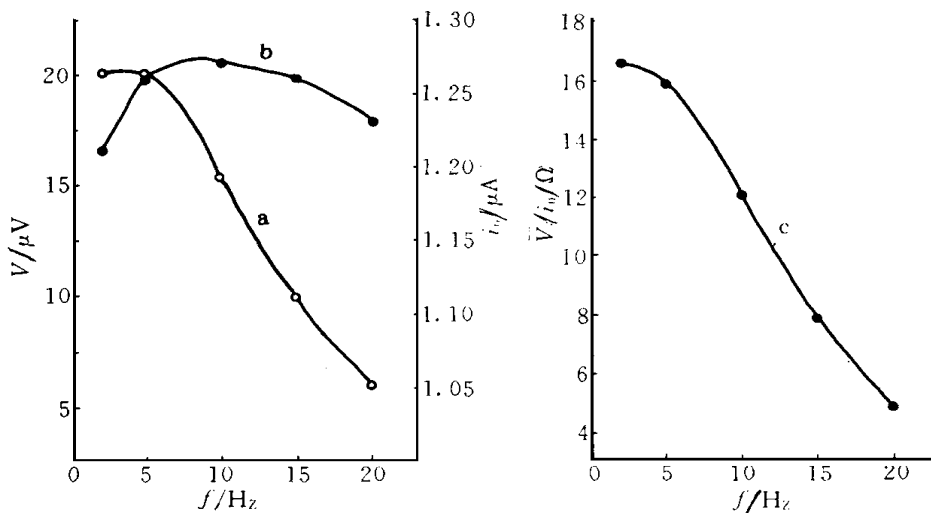


图2 0.5 mol/L KBr + 0.112 mol/L Br₂ 溶液中交流电化学热信息 $\bar{V}$ 和交流电流的幅值 i_0 与频率 f 的关系曲线

Fig. 2 The relationship between ac electrochemical thermal signals and frequency f in 0.5 mol/L KBr + 0.112 mol/L Br₂ solution
modulated potential: 25 mV
curve a) $\bar{V} \sim f$ b) $i_0 \sim f$ c) $\bar{V}/i_0 \sim f$

反应熵变的正负性可从交流电流与交流电化学热之间的相位差的变化而判断. 利用慢扫描双线示波器可检测交流电流和交流电化学热信息的波形, 并测定其间的相位差 θ . 交流电化学热的热电信息是经初步选频放大后接到双线示波器上. 以 0.1 mol/L K₃Fe(CN)₆ + 0.1 mol/L K₄Fe(CN)₆ 溶液中测得的 θ 值为基底值, 与其它反应体系进行比较, 可判断反应的吸热或放热性能. 按理论分析, 反应(4)的 ΔS 与 Fe(CN)₆³⁻ 还原反应的 ΔS 均为负值, 二体系 θ 值之差应为零. 但实验测得对于上述 Br⁻/Br₂ 电极, 其 θ 值与 Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ 体系的相差约为 180°, 与理论上相反. 这可能是由于与简单的离子电极反应不同, Br₂ 还原成 Br⁻ 需经过几个步骤, 从而相应的时间较长, 使得相位 θ 发生变化. 若用高灵敏的 SWG-II₆ 数字贝克曼

温度仪从电极背面进行直接测量,测得在阴极极化时,二种体系的温度均趋于增加,其 ΔS 均为负值.

2.3 Pb/ Pb²⁺ 电极

铅电极是在 Pt 电极上电镀相当薄的 Pb 层而制得.实验溶液为 1 mol/L Pb(NO₃)₂ + 0.1 mol/L HNO₃. 在氩气氛下进行交流电化学热测定.在平衡电位上作幅度为 10 mV 的交流电位调制.据式(3),从在各频率下测得的 $\bar{V}$ 、 i_0 求得反应熵变 ΔS 的绝对值,结果列于表 1,其平均值为 123.4 J/mol K,与 0.1 mol/L K₄Fe(CN)₆ + 0.1 mol/L K₃Fe(CN)₆ 溶液中的 Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ 电极相比较,其交流电流与交流电化学热信息的相位差变动了约 35°.说明 Pb²⁺ 还原反应的熵变值的正负与 Fe(CN)₆³⁻ 还原反应的相似,亦为负值.因此反应



的 $\Delta S = -123.4 \text{ J/mol K}$,为放热反应.该数值与由标准摩尔熵 $S_{\text{pb}}^0 = 26.79 \text{ J/mol K}$, $S_{\text{pb}^{2+}}^0 = 17.56 \text{ J/mol K}$ ^[6] 和电子摩尔熵 S_e^0 计算得的反应熵变 $\Delta S^0 = -121.34 \text{ J/mol K}$ 相一致.说明了本方法的合理性.

2.4 聚吡咯电极

聚吡咯是一种导电聚合物.由于其在化学电源^[8]、电致变色材料^[9]等方面的应用而受到重视.近年来 Maeda 和 Kumagai 利用点温度计^[10],研究了聚吡咯在水溶液中电极反应的热效应.结果表明,其阳极氧化为放热反应. Mostany 和 Scharifker 利用微卡计也研究了聚吡咯的氧化还原反应^[11].

聚吡咯电极是由吡咯在 Pt 电极上电化学阳极聚合而制得.溶液为 0.5 mol/L 吡咯 + 1 mol/L LiClO₄ 的碳酸丙稀酯(PC)溶液.以 0.24 mA cm⁻² 阳极电流进行聚合 15 min,膜厚度为 0.9 μm.然后电极在 1 mol/L LiClO₄ 的 PC 溶液中进行电化学测量.图 3a 为同时作频率为 10 Hz,幅度为 50 mV 交流微扰变化下聚吡咯电极的循环伏安曲线.电位扫描速度为 100 mV/min.起始电位是相对于 Ag/AgCl 电极 -1.0 V.一般认为在阳极方向扫描时,出现的电流峰相对于 ClO₄⁻ 离子或 Li⁺ 锂离子在聚吡咯中的嵌入反应.阴极还原峰则相对于离子脱嵌过程.图 3b 和 c 为同时测得的交流电化学

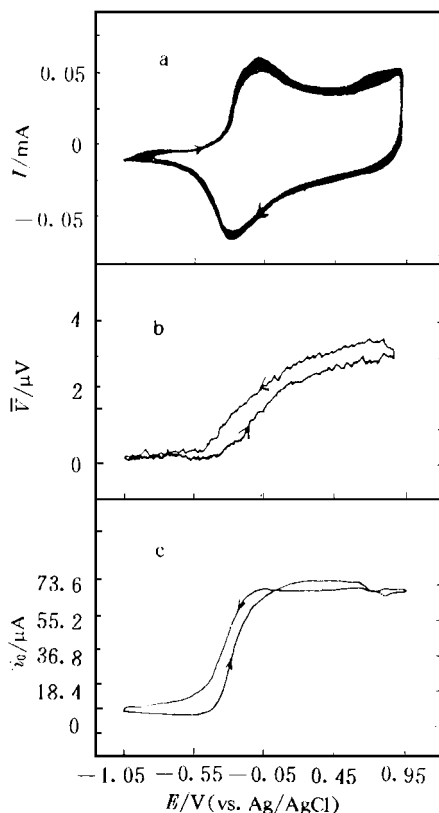


图 3 聚吡咯电极在 1 mol/L LiClO₄/PC 溶液中的循环伏安曲线(a),和同时测得的 $\bar{V}$ (b)与 i_0 (c)的变化

Fig. 3 Voltammogram (a) and simultaneous ac electrochemical thermal signal $\bar{V}$ (b) and ac current i_0 (c) response of a polypyrrole electrode in 1 mol/L LiClO₄/PC solution

AC signal 50 mV, 10 Hz,
Scan rate: 100 mV/min

热信息 $\bar{V}$ 和交流电流的幅值 i_0 的变化. 由图可知随着电位的增加 i_0 较快增加并到达一坪段, 而 $\bar{V}$ 则逐渐增加. 聚吡咯在碱溶液中会部分分解, 逐渐降低电活性^[12]. 图 4a 为聚吡咯电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸 40 min 后的循环伏安曲线. 测量时实验条件同图 3. 曲线 b 和 c 为相应的 $\bar{V}$ 和 i_0 随电极电位的变化

图 5 表示为上述聚吡咯电极和经碱溶液处理过的聚吡咯电极 $\bar{V}/i_0$ 值随电极电位的变化. 该 $\bar{V}/i_0$ 值是由图 3、4 中的 $\bar{V}$ 和 i_0 数据经平滑后计算得到的. 由图可见, 对于聚吡咯电极其 $\bar{V}/i_0$ 值随阳极氧化电流的出现而逐渐增加. 表明了反应热随电极电位的变化. 而对于经碱溶液处理过的聚吡咯在阳极过程中, $\bar{V}/i_0$ 值很快达到一个坪段. 虽然其 $\bar{V}$ 和 i_0 值均较小, 但其 $\bar{V}/i_0$ 值与未处理过的聚吡咯在高电位时的数值相近. 说明虽然经碱溶液处理, 大部分活性物质的活性消失, 但仍有部分聚吡咯可进行电化学氧化还原反应, 且该反应与活性聚吡咯在高电位时的反应相类似.

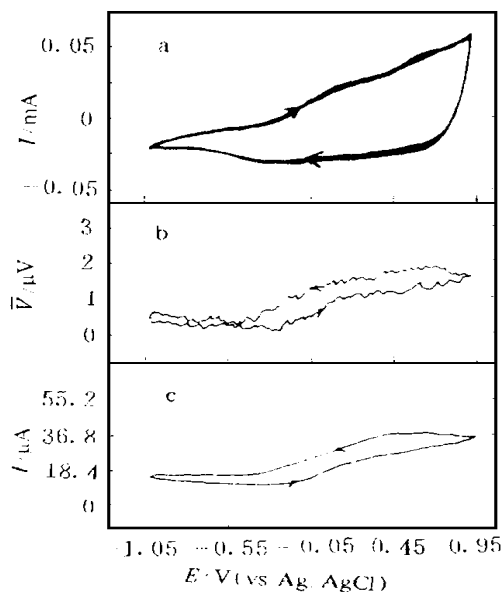


图4 经碱溶液处理后的聚吡咯电极在 1 mol/L LiClO₄/PC 溶液中的循环伏安曲线 (a), 和同时测得的 $\bar{V}$ (b) 与 i_0 (c) 的变化

Fig. 4 Voltammogram (a) and simultaneous $\bar{V}$ (b), i_0 (c) change of a polypyrrole electrode after pretreatment in alkaline solution

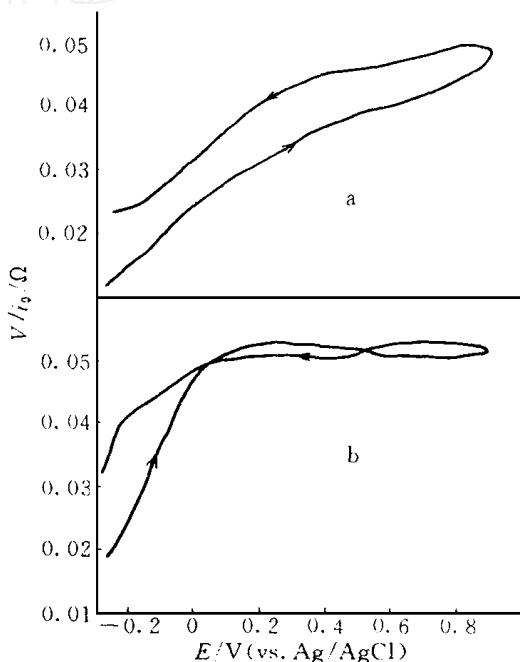


图5 聚吡咯 (a) 和碱处理过的聚吡咯 (b) 的 $\bar{V}/i_0$ 值随电极电位的变化

Fig. 5 The variation of $\bar{V}/i_0$ with the potential, for a polypyrrole electrode (a) and a polypyrrole electrode after pretreatment in alkaline solution

Investigation of Pb/ Pb²⁺ and Polypyrrole Electrodes by Use of ac Electrochemical-thermal Method

Zhuang Jihua Zhang jie Dong Liangjun Xie Hong Jiang Zhiyu *
(Dept. of Chem. , Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The values of entropy change for Br⁻/Br₂ and Pb/ Pb²⁺ electrode reactions were measured by use of the ac electrochemical-thermal method. The influence of alkaline pretreatment on the electrochemical behavior for a polypyrrole electrode was also investigated by this method. It was found that after alkaline pretreatment the electrochemical activity of polypyrrole electrode was decreased obviously, but it kept partly electrochemical-thermal characteristic as same as that before pretreatment.

Key words AC electrochemical-thermal method, Br⁻/Br₂ electrode, Pb/ Pb²⁺ electrode, Polypyrrole electrode

References

- 1 Chen Y, Evans J W. Thermal analysis of lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143(9) :2 708~2 712
- 2 董良俊,庄继华,江志裕. 交流电化学法测定电极反应熵变. 电化学, 1997, 3(2) :16~20
- 3 Zhang W, Zhai D, Jiang Z. Electrochemical behavior of silver electrode in 1 M NaOH solution: An ac electrochemical method study, Extended Abstracts, 46th ISE Meeting, Xiamen, 1995, 2: I - 5 - 16
- 4 Jiang Z, Zhang W, Huang X. AC electrochemical-thermal method for investigating hydrogen adsorption and evolution on a platinised platinum electrode, J. Electroanal. Chem. ,1994, 367:293~296
- 5 江志裕,向阳,王江涛等. 现场光热光谱法研究银电极行为. 化学学报, 1992, 50:372~377
- 6 Bard A J, Parsons R, Jordan J. Standard potentials in aqueous solution. New York: Marcel Dekker p. 80
- 7 Lampinen M J, Fomino M. Analysis of free energy and entropy change for half-cell reactions. J. Electrochem. Soc. ,1993, 140:3 537~3 546
- 8 Momma T, Nishimura K, Osaka T et al. Electrochemical properties of a polypyrrole/polystyrenesulfonate composite film and its application to rechargeable lithium battery cathodes. J. Electrochem. Soc. ,1994, 141, (9) :2 326~2 331
- 9 Hyodo K. Electrochromism of conducting polymers. Electrochim. Acta, 1994, 39:265~272
- 10 Maeda Y, Kumagai T. Electrochemical Peltier heat in the polypyrrole-electrolyte system. Thermochim. Acta, 1995, 267:139~148
- 11 Mostany J, Scharifker B R. Direct microcalorimetric measurement of doping and overoxidation processes in polypyrrole. Electrochim. Acta, 1997, 42:291~301
- 12 Xie H, Yan M, Jiang Z. Transition of polypyrrole from electroactive to electroinactive state investigated by use of in situ FTIR spectroscopy. Electrochim. Acta, 1997, 42:2 361~2 367