

A ESTABILIDADE DE ELETRODOS DE REFERÊNCIA DO TIPO Ni/NiF₂/FLINAK//BN EM ELETRÓLITOS FUNDIDOS

Gerhard Ett, Alessandra Mollo e Elisabete J. Pessine.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN
Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais - MMM
Caixa Postal: 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail : ett@usp.br e epessine@net.ipen.br

RESUMO

Os eletrodos desenvolvidos para uso em meio de eletrólitos fundidos utilizam distintos sistemas que envolvem o par reversível, o eletrólito e principalmente o envoltório. O par Ni/Ni²⁺ tem sido utilizado extensivamente em meio de sais fundidos, quando a temperatura de trabalho excede o intervalo tolerável de deformação mecânica do sistema Ag/Ag⁺ que em geral é empregado.

Os cátions do sistema reversível são provenientes em geral do NiF₂ devido à sua boa solubilidade em haletos fundidos. Em determinadas concentrações do íon metálico e a freqüente variação de temperatura podem alterar o mecanismo reversível.

Neste trabalho serão apresentados os resultados do comportamento nernstiano para um eletrodo de referência do tipo Ni/NiF₂/Flinak//BN sob diversas temperaturas em função da variação da fração molar do NiF₂. A reprodutibilidade na manutenção dos potenciais também serão discutidas a partir das curvas (E vs t) e voltamétricas para o sistema B³⁺ + 3e⁻ ⇌ B em Flinak fundido.

ABSTRACT

The electrodes developed for use in fused salts media uses different systems that involve the reversible pair, the electrolyte and mainly the cover. The pair Ni/Ni²⁺ has been widely used in fused salts, when the work temperature exceeds the tolerable interval of mechanical deformation for the common used Ag/Ag⁺ system.

The cations of the reversible system come from the NiF₂ due to its good solubility in fused halides. In certain concentrations of the metallic ion and the frequent temperature variation they can alter the reversible mechanism.

In this work the results of the nerstesian behavior of an electrode of reference of the type Ni/NiF₂/Flinak//BN will be presented under several temperatures as a function of the variation of the fraction molar of the NiF₂. The reproductibility to the attained the potentials will also be discussed from the analysis of the curves (E vs t) and voltametric for the system B³⁺ + 3e⁻ ⇌ B in fused Flinak.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da construção de eletrodos de referência para utilização em eletrólitos fundidos começou a aproximadamente meio século, em meio de cloretos[1,2] e a quarenta anos em fluoretos[3].

Delimarskii et al.[2], em 1950 descreveram os primeiros eletrodos resistentes até 700 oC em meios não fluoretados. Em 1952, Flood et al[4] e Grjotheim[3] observaram que alguns compostos refratários, devido a sua permeabilidade, eram muito indicados a serem utilizados como membrana para eletrodos de referência.

Em 1957, Grjotheim[3], durante o desenvolvimento do processo de obtenção de Al e estudando também a série eletroquímica ambos em meio de fluoretos fundidos, introduziu o par Ni/Ni²⁺ para as medidas dos potenciais. A alumina foi empregada como membrana, porém, após pouco tempo de uso perde as suas características devido ao ataque pelo eletrólito preferencialmente nos contornos de grãos, contaminando o eletrólito com óxidos.

No mesmo ano, Yim e Feinleib[5] observaram que o BN se apresentava como um material promissor para ser utilizado em meio de fluoretos. Manning et al[9,10] mais tarde, também utilizaram o BN como envoltório de eletrodos para ensaios em meio de fluoretos fundidos.

Adhoum et al.[6], em 1995, verificando as dificuldades obtidas na construção de eletrodos de referência, essencialmente em relação a sua durabilidade, prepararam in-situ um par redox (sistema dinâmico) e compararam as medidas dos potenciais tanto com um eletrodo de referência como o de pseudo-referência. A base para estes estudos foram os procedimentos realizados com sucesso por outros autores tais como; Robin e Lepinay[7] e Berghoute et al[8].

Características de um eletrodo de referência.

Um eletrodo de referência ideal deve possuir algumas propriedades indispensáveis que o caracterizem:

- ser reversível e obedecer à equação de Nernst em relação a determinadas espécies eletroativas presentes em um eletrólito,
- ter seus potenciais reprodutíveis e estáveis no tempo,
- ter seus potenciais nos mesmos valores iniciais, após ter sido submetido a perturbações devido à passagem de pequenas correntes (polarização),
- mesmo sendo um eletrodo de segunda espécie, tal como par Ni/Ni²⁺, não ter a sua fase sólida muito reativa frente ao eletrólito empregado,
- apresentar pequena histerese, quando submetido a flutuações amplas de temperatura,
- que a membrana de separação entre eletrólitos não exerça forte interferência sobre as medidas dos potenciais e que, não só o potencial de junção líquida seja estável e bem definido como também, não permita contaminação e,
- fácil construção e manipulação,

O sistema que melhor atende à especificações para um par redox é o de Ni/NiF₂, que tem sido utilizado satisfatoriamente⁹, apesar de gerar uma pequena variação na composição do eletrólito interno, oriunda dos produtos da corrosão da fase metálica.

A membrana de BN empregada para a separação eletrolítica é de alta pureza, não contaminada com óxidos provenientes do ligante e com uma porosidade adequada para que não se desintegre rapidamente e nem demore muito tempo para que se estabeleça o contato iônico. Utilizamos a grafita como isolante iônico interno à membrana de BN.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes empregados foram de grau PA e o condutor eletrônico um fio de Ni de 99,9 % de pureza.

O fio de Ni sofre um leve ataque químico com HCl + HNO₃ antes de ser empregado. O BN e o eletrólito do eletrodo de referência (Flinak + NiF₂) foram desidratados a 140 °C sob argônio, durante 24 horas.

O eletrodo de referência construído para este trabalho tem um arranjo especial e está esquematizado na figura 1.

O envoltório externo é constituído por um tubo de nitreto de boro, com composição especificada na tabela 1, fechado na extremidade inferior, possuindo na outra uma rosca para fixar uma tampa confeccionada com níquel e um furo na parede lateral, para igualar as pressões. No fundo do tubo de BN, com \varnothing_{int} 9mm, há um ressalto centralizado de \varnothing 4,0 mm que se encaixa perfeitamente, sob interferência, no furo inferior de um cadinho de grafita com \varnothing_{ext} 9mm, disposto no seu interior. Este arranjo tem como objetivo limitar os contatos entre os eletrólitos e assim elevar a vida útil do eletrodo.

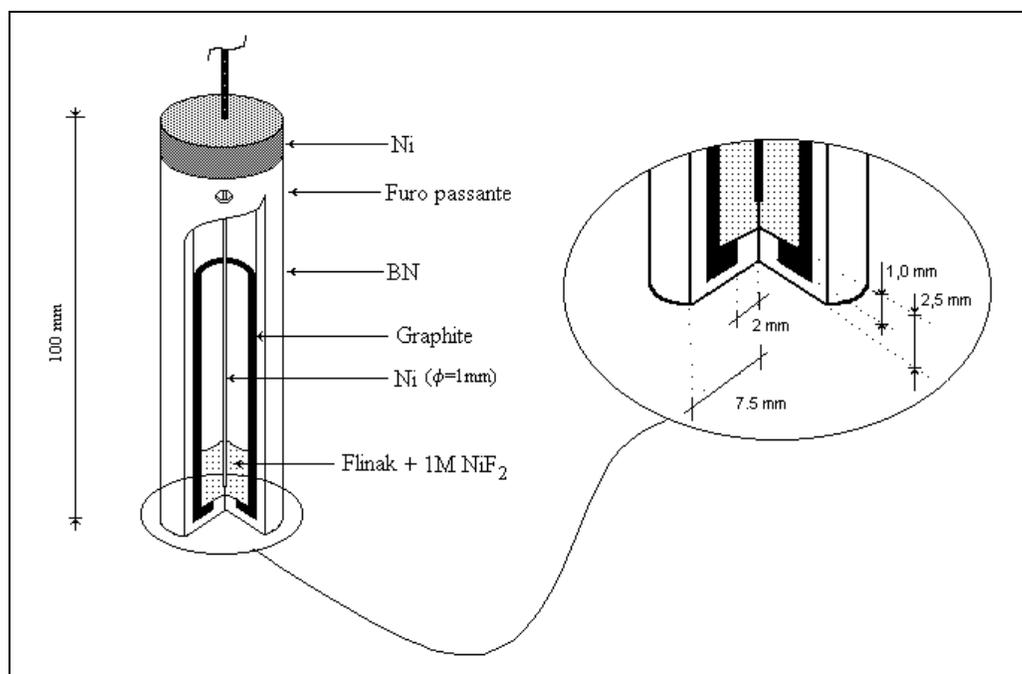


Figura 1. Visão esquematizada do eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN

Os condutores elétricos estão fixados centralmente na tampa e são constituídos por dois fios, um de Ni e outro de monel com diâmetros de $\varnothing 1$ mm e $\varnothing 2,5$ mm respectivamente. O primeiro é mantido no interior do cadinho de grafita e em contato com o eletrólito interno e o outro, externo é o porta-eletrodo.

O eletrólito interno é constituído por uma mistura de NiF e Flinak que, em conjunto com o fio de níquel, forma o par Ni/Ni²⁺. A concentração dos íons de Ni²⁺ que em geral deve ser empregada[10] é a saturada, entretanto, são muito distintos os valores empregados pelos vários autores. Mamantov et al.[11] utilizaram concentrações desde 0,0016M até a de saturação. Senderof et al.[12] usaram 0,5M, Taxil et al.[9] entre 0,26M e 0,5M, Adhoum[7] 11,5M e Matiasovsky et al[13] 1M. A concentração por nós escolhida é de 1M.

O eletrodo de referência recém montado (fig.13) deve ser submetido a um conjunto de testes para verificar se está sob um comportamento reversível (nernstesiano).

Tabela 1. Composição e Propriedades do Nitreto de Boro

Composição	Tipo: AX05
Ligante	isento
Oxigênio	0,4%
Carbono	0,02%
Cálcio	0,04%
B ₂ O ₃	< 0,2%
Outra impurezas	0,05%
Propriedades	
Máxima temperatura de uso em atmosfera oxidante	850 °C
Máxima temperatura de uso em atmosfera inerte	3000 °C
Dureza-Knoop(Kg/mm ²) (Fácil usinagem)	3,42-4,91
Alta Condutividade termica (W/m/K)	
25 °C	121,2
1500 °C	30,7
Baixo Coeficiente de expansão térmica (in/in/°C)	-0,46
25 °C a 1500 °C	
Porosidade aberta (%)	14,2
Densidade (g/cm ³)	1,91
Inerte a sais e metais fundidos, resistente a choques térmicos, atóxico e higroscópico	

Molhabilidade

A condução eletrônica estará estabelecida quando ocorrer o contato iônico entre os eletrólitos, do eletrodo de referência (E_{ref}) e do eletrólito (Flinak). Este processo, designado por molhabilidade, normalmente não é imediato porque depende do tipo de membrana (porosidade) e do eletrólito empregado.

Na figura 2 têm-se os resultados obtidos para a evolução da molhabilidade do E_{ref} (Ni/Ni²⁺). As medidas foram tomadas em relação a um eletrodo de Pt e a temperatura de 600 °C, foi escolhida arbitrariamente dentro do intervalo de estudo para

a deposição dos diboretos. Imediatamente após a imersão a resistência é infinita, diminuindo entretanto para $R = 140\ \Omega$, em 25 horas, valor mais que adequado de contacto iônico para membranas distintas de vidro borosilicato e mantendo valor praticamente constante de $30\ \Omega$ após 35 horas.

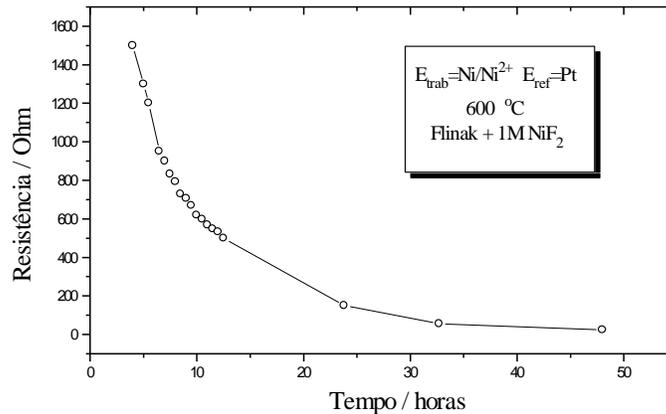


Figura 2 - Molhabilidade do BN em Flinak

O valor encontrado por Jenkins e cols para Flinak para $500\ ^\circ\text{C}$, foi de $1000\ \Omega$, após tempo de contacto de 48 horas; se elevando para $10.000\ \Omega$, para $T = 550\ ^\circ\text{C}$ e empregando como eletrólito uma mistura de fluoretos de lítio, berílio e zircônio. Os resultados obtidos neste trabalho, mostram que uma vez atingida a molhabilidade da membrana esta se encontra apta para ser empregada em qualquer outra temperatura. Entretanto, a mudança de eletrólito e mesmo da qualidade do BN, pode conduzir a tempos distintos de molhabilidade.

Reversibilidade

Um eletrodo somente poderá ser utilizado como eletrodo de referência, quando for possível verificar a sua reversibilidade ou comportamento nernstesiano para um dado conjunto de variáveis experimentais, tais como, a temperatura e a concentração iônica, além, da sua não polarização.

Na figura 3, foram construídas várias curvas para se estabelecer a reversibilidade do par Ni/Ni^{2+} com membrana de nitreto de boro, aqui como eletrodo de trabalho e a platina como eletrodo de pseudo - referência. A polarização anódica e catódica aplicada ao sistema é da mesma magnitude $|0,5\ \text{V}|$, para qualquer tempo.

O comportamento reversível já se evidencia após 6 horas de imersão no eletrólito, e permanece neste estado mesmo em tempos maiores (35 horas). A variação da inclinação nas curvas está diretamente ligada à molhabilidade da membrana, isto é, melhora da sua condutividade iônica.

Deve-se destacar ainda que, a leve histerese que se observa durante a aquisição dos dados experimentais de polarização cíclica aumenta com o tempo de contacto com

o eletrólito fundido. Este resultado, entretanto, não indica uma contaminação do eletrólito apenas um processo de superfície.

A curva 'f' na figura 3 mostra que o comportamento nernstesiano de um eletrodo de referência com o envoltório de BN persiste após 1000 horas de ensaios eletroquímicos sob diversos ciclos de aquecimento / resfriamento . Para este eletrodo, foi feita uma troca do eletrólito interno e logo a seguir foi reutilizado.

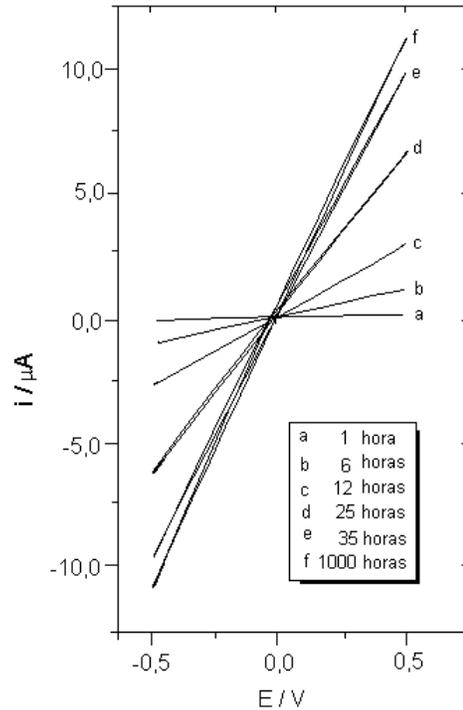


Figura 3 Comportamento Nernstesiano do Ni/Ni²⁺

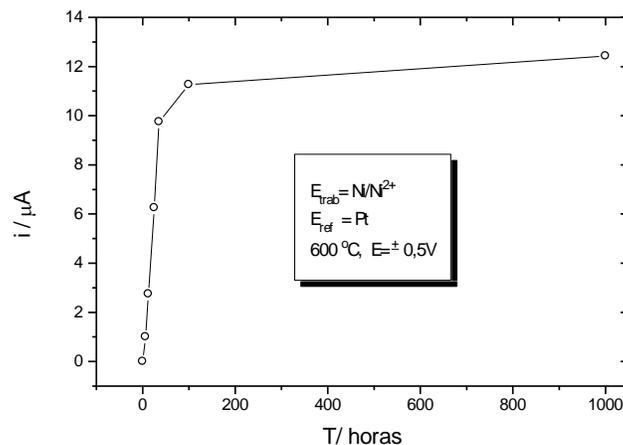


Figura 4- Reprodutibilidade do eletrodo de referência

A figura 4 mostra que apesar do eletrodo ter sido submetido a uma gama razoável de experimentos, não ocorreu a contaminação do seu eletrólito, uma vez que a variação da corrente no tempo, para uma mesma polarização cíclica de sobretensão $\eta = \pm 0,5$ V permanece praticamente constante ($i = 12 \pm 0,1 \mu\text{A}$). Nesta situação, estabelece-se o máximo contato iônico do sistema e que também o eletrodo permanece reversível o tempo todo.

Estabilidade

A constância no tempo, nas várias condições experimentais, do valor medido do potencial do eletrodo de referência Ni/Ni²⁺/BN, aqui utilizado como eletrodo de trabalho, comprova a sua estabilidade sob várias horas de ensaio, mesmo após ter sofrido alguns ciclos de aquecimento/resfriamento no interior da célula eletrolítica. Os valores medidos da força eletromotriz ao longo do tempo foram respectivamente $fem = -1,2 \pm 0,1$ mV e $E = 2,6 \pm 0,1$ mV, a 600 °C e em meio de Flinak, contendo íons de Ti⁴⁺ e B³⁺ na proporção de 4/1.

Polarização

Os testes de polarização realizados, para confirmar o comportamento de um eletrodo para poder ser empregado como eletrodo de referência, não devem ser muito agressivos. Quando são aplicadas sobretensões muito elevadas, estas poderão com frequência, alterar irreversivelmente as características do eletrólito interno. Por esta razão, os valores aplicados de sobretensão ao sistema $E_{\text{trab}} = E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}$ e $E_{\text{ref}} = E_{\text{Pt}}$ isto é ($E_{\text{ref}} - E_{\text{trab}}$), são da ordem de $\eta = \pm 0,5$ V.

Um potencial de 500 mV, a partir do potencial de equilíbrio ($E_{\text{eq}} = 0\text{V}$), é imposto ao sistema ($E_{\text{ref}} - E_{\text{trab}}$) durante 10 minutos. Quando cessa a perturbação, o potencial do eletrodo cai rapidamente até 29 mV e retorna ao valor inicial do potencial de equilíbrio, em aproximadamente um minuto. Na figura 6 pode-se ver este comportamento, que é similar para polarizações catódicas.

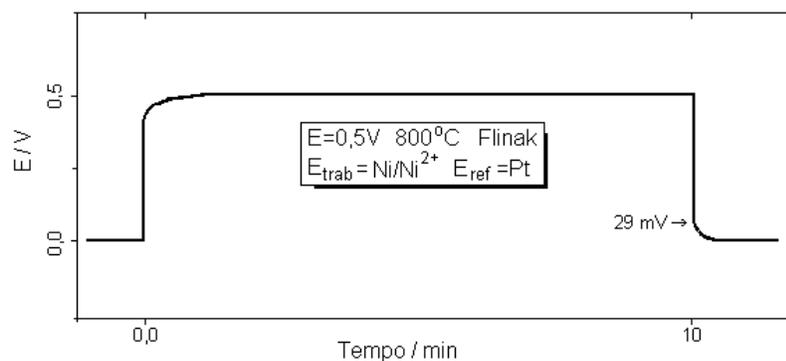


Figura 6. Ensaio de polarização do eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺//BN em relação ao eletrodo de Pt a 800 °C.

O par Ni/Ni²⁺ pode ser altamente oxidante, em determinadas concentrações e pode apresentar algumas dificuldades ao ser utilizado como um sistema interno para referência, também em FLINAK a 800 °C. Estas dificuldades possivelmente podem ser

caracterizadas por uma mudança da composição do eletrólito interno. Na figura 7 este comportamento fica evidenciado por meio dos valores distintos as correntes de picos catódicas e anódicas ($i_p^a/i_p^c > 1$) mas ainda, característico de um processo reversível.

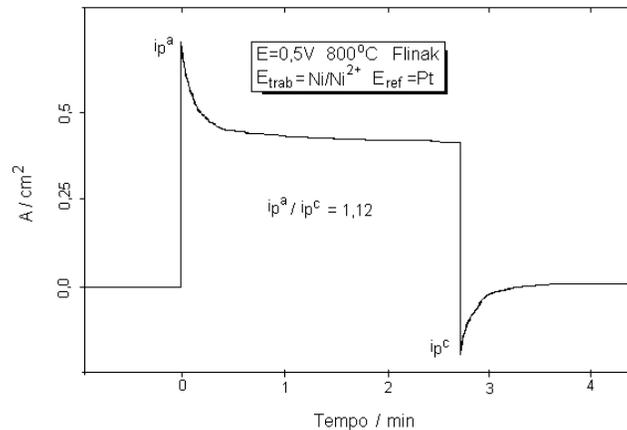


Figura 7. Ensaio de polarização

CONCLUSÕES

O contato iônico entre o eletrólito interno do eletrodo de referência e o meio externo através da membrana de nitreto de boro (molhabilidade), apesar de ocorrer ao redor de uma hora, necessitou aproximadamente de 35 horas para se estabilizar com uma resistência de 30Ω .

O eletrodo de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}/\text{BN}$ mantém-se sob regime nernstesiano por mais de 1000 horas de uso. A ação conjunta entre os envoltórios de BN e C, onde se tem apenas uma pequena região de contato entre os eletrólitos, contribui para manter a integridade e elevar a sua vida útil.

A evolução da fem no tempo, com uma variação de $\pm 0,1$ mV, medida a partir do eletrodo de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}/\text{BN}$ em relação, tanto a outro eletrodo de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}/\text{BN}$, como a um outro de pseudo-referência de Pt, confirma a sua estabilidade em meio de Flinak, após ter sido submetido a alguns ciclos de aquecimento/resfriamento.

O eletrodo de referência de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}/\text{BN}$ quando submetido a uma sobretensão catódica/anódica não sofre polarização, apesar de apresentar uma relação de correntes do tipo: $i_p^a/i_p^c = 1,12$.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fapesp pela bolsa de auxílio à pesquisa (96/7923-0)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ VERDIEK, R.G. & YNTEMA, L.F. "The electrochemistry of baths of aluminum halides. Aluminum as reference electrodes." *J.Phys.Chem.* v.46, p.344, 1942.
- ² DELIMARSKII, I.K. & KHAIMOVITCH, R.S. *Ukr.Khim.Zhurn*, v.15, p.77, 1949.
- ³ GRJOTHEIM, K. "On the electrochemical series of metals in the eutectic melt of sodium and potassium fluorides" *Z.Phys.Chem.* v.11, p.150-164, 1957.
- ⁴ FLOOD, H. ; FÖRLAND, T.; MOTZFELDT, K. "On the oxygen electrode in molten salts" *Acta chem. Scand.* V.6, p.257, 1952.
- ⁵ SENDEROFF, S & BRENNER, A "The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts" *J.Elect.Chem.Soc.* v.101, n.1, p.31, 1954.
- ⁶ ADHOUM, N.; BOUTEILLON, J.; DUMAS, D.; POIGNET, P.C. "Internal reference systems for electrochemical studies in molten sodium fluorides at 1025°C" *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.* V.391, p.63-68, 1995
- ⁷ ROBIN, A. & LEPINAY, J. "Electrochemical study of the anodic dissolution of iron and nickel in the molten LiF-NaF-KF eutectic at 600°C using convolutional voltametry" *Electrochim.Acta* v.37, n.13, p.2433-2436, 1992
- ⁸ BERHOUTE, Y.; SALMI, A.; LANTELME, F. . "Internal reference systems for fused electrolytes" *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.* V.365, p.171-177, 1994.
- ⁹ TAXIL, P. & QIAO, "Utilization d'une electrode de reference dans les fluorures fondus entre 700 et 800°C. Z. *J.Chim.Phys.* v.82, n.1, p.83-86, 1985
- ¹⁰ ETT, G. & PESSINE, E.J. "Eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺ com membrana de nitreto de boro para uso em meio de fluoretos fundidos". Congresso Iberoamericano de eletroquímica, p.430-433, Brasil, 1994.
- ¹¹ CLAYTON, F.R. & MAMANTOV, G. "Use of a lanthanum trifluoride membrane reference electrode in molten fluoride and fluoborates" *High Temp.Sci.* v.5, p.358-364, 1973
- ¹² SENDEROFF, S.; MELLORS, G.W.; REINHART, W.J. "The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals" *J.Electrochem.Soc.* v.112, n.8, p.840-845, 1965
- ¹³ MATIASOVSKÝ, K.; GRJOTHEIM, O; MAKYTA, M. "Electrolytic deposition of titanium diboride - Possible impact on aluminium electrolysis" *Metal* v.42, n.12, p.1196-1200, 1996.