

高温氯化物熔体参比电极^①

谢 中 刘业翔

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 在等摩尔的 KCl 和 NaCl 熔体中研究了 Ag/AgCl、金属 Pt 丝和石墨等参比电极的性能。Ag/Ag⁺ 半电池置于带侧部支管一端封闭的石英管内, 分别以石棉、惰性石墨和 Pt 作为隔膜盐桥; 金属 Pt 丝和光谱纯石墨外套石英管直接插入熔体。实验测试结果表明石墨或 Pt 作盐桥可有效地防止熔体混熔, 所制备的 Ag/AgCl 参比电极具有不对称电势小、稳定性和互换性好等优点, 是高温氯化物熔体电化学研究用理想的可逆参比电极; 裸 Pt 丝和石墨棒在高温氯化物熔体中具有良好的长期稳定性, 是高温氯化物熔体电极过程动力学研究中简单实用的准参比电极。

关键词 参比电极 氯化物融体 融盐电化学

中图法分类号 TQ151.9 TF111.52

在电化学研究中需要设置参比电极。高温熔盐体系研究中由于温度高、挥发性强、熔盐体系不同及研究过程影响因素复杂等原因, 目前尚无通用的参比电极。在氯化物熔盐体系中不同作者针对具体的研究过程采用不同的参比电极, 主要有气体参比电极, 如 Cl₂/Cl⁻; 金属参比电极, 如 Mg/Mg²⁺, Pb/Pb²⁺, Pt/Pt²⁺ 和 Ag/AgCl 参比电极。其中, Ag/AgCl 参比电极由于其优良的电化学可逆性而被广泛采用。文献[1-6]曾对 Ag 参比电极的结构和性能进行了研究, 但所提参比电极均存在诸如结构复杂和制作困难或使用不方便等缺陷和局限性。当温度高于 700℃ 时一般仍须采用石英玻璃材料, 此时电接触(盐桥隔膜)成为一个重要问题。有关氯化物熔盐中使用其它参比电极的报道甚少。因此, 研究具有稳定性好、结构简单、使用方便的参比电极, 对高温氯化物熔体电化学研究具有重要意义。本文针对氯化物熔体阳极析氯电化学过程的研究, 对 Ag/AgCl 电极的结构进行改进和性能测试, 同时测试了惰性金属 Pt 和石墨在氯化物熔体中作为参比电极的性能和适用性。

1 实验装置

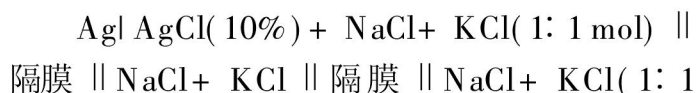
实验用隔膜材料分别采用石棉、石墨和金属 Pt, 电解质为等摩尔的 NaCl+KCl, 参比熔剂组成为 10% AgCl 和等摩尔的 NaCl+KCl; 所用试剂均为分析纯, KCl 和 NaCl 在使用前在 110℃ 下烘干 24 h 以上。电化学测量采用三电极体系, 研究参比电极作为工作电极, 石墨为对极, Ag/AgCl 为参比电极, 仪器为 EG&G PAR 公司的 Model 273 恒电流/电位仪, 用 M270 电化学分析软件进行控制和记录; 不对称电势采用 X-Y-T yew 3036 型函数记录仪, 温度采用 DWK-702 控温仪控制。

2 参比电极性能检验

2.1 Ag/AgCl 参比电极

2.1.1 稳定性

将制备好的两支 Ag/AgCl 参比电极构成如下形式的原电池:



① 收稿日期: 1997-10-06; 修回日期: 1997-12-09 谢 中, 男, 33 岁, 博士, 副教授

mol) + AgCl(10%) | Ag (1)

试验中分别测试了以石墨和金属 Pt 作为盐桥隔膜材料时两支相同的 Ag/AgCl 参比电极的稳定性和不对称电势, 石棉隔膜的 Ag 参比电极稳定性测定是与 Pt 构成原电池进行的。测定结果如图 1 和图 2 所示。

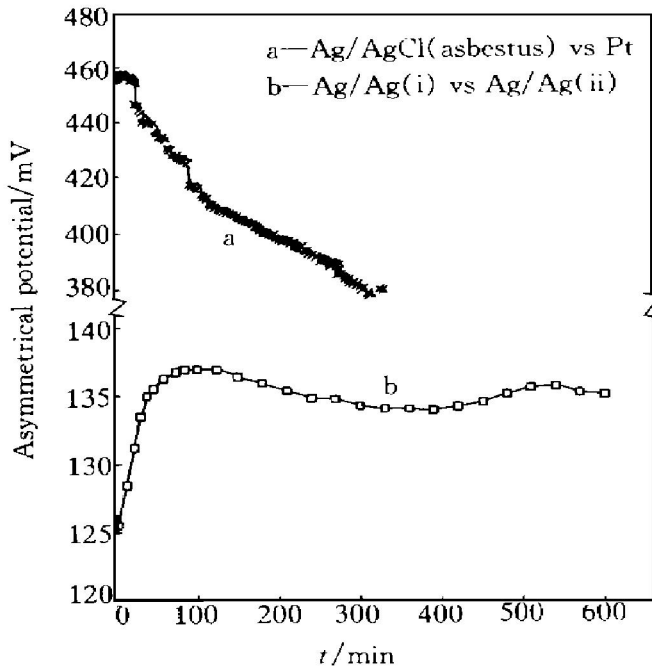


图 1 Ag/AgCl 电极的电动势变化

Fig. 1 EMF variation of Ag/AgCl reference electrode with time

从图 1 曲线 a 可以发现以石棉为隔膜的 Ag 参比电极的电池电动势随时间的延长不断下降, 在 5 个多小时的测定过程中, 电位漂移达 60 mV 以上, 其原因主要是由于石棉隔膜两侧组分的互相扩散渗透所致。利用控制液位差虽然可以防止互相扩散渗透, 但这在高温熔盐体系的电化学研究过程中操作极为困难; 采用石墨作为隔膜后, 两支 Ag/AgCl 参比电极的不对称电势在两次长达 6~8 h 的测定过程中基本保持恒定, 图 2 曲线 a 和 b 均小于 5 mV, 满足高温体系电化学测试作为参比电极的要求, 且互换性好; 图 2 曲线 c 以 Pt 作为隔膜材料的参比电极, 其不对称电势在 60 min 后也稳定在 5 mV 内。

以石墨或惰性金属 Pt 作为隔膜可有效地防止熔体两侧组分的相互混溶, 从而保持电位

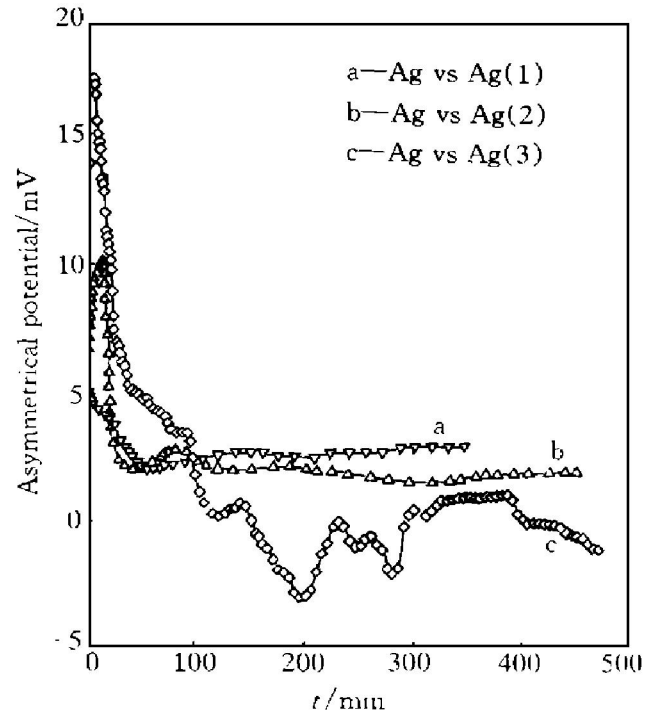


图 2 三支 Ag/AgCl 电极的不对称电势

Fig. 2 Asymmetrical potential shift of Ag/AgCl reference electrodes

稳定。多孔石墨作为隔膜的导电能力远比石墨孔隙中的熔体为好, 因而几乎不存在液接电位^[7]。石墨保持参比电极的电接触主要是电子导电作用, 而金属 Pt 纯粹是电子导电。所构成的原电池(1)的电动势

$$E = (E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{H/12}})_{\text{左}} - (E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{12/11}})_{\text{右}} + IR \quad (2)$$

当隔膜两侧盐基组分一样, 且 AgCl 的浓度足够稀时液接电位可以相互抵消^[7], 即

$$E_{\text{H/12}} = E_{\text{12/11}}; E = IR$$

式中 IR 为隔膜和熔液电阻, $E_{\text{H/12}}$ 和 $E_{\text{12/11}}$ 为石墨或 Pt 与两侧熔体的液接电位。

参比电极回路的电流趋近于零, 因此测得的不对称电势很小。这种结构的参比电极可较好地消除两侧熔液的相互扩散造成的电位漂移, 可保持电位稳定。

2.1.2 参比电极的可逆性检验

将 AgCl 含量分别为 10% 和 2% 的两支 Ag/AgCl 参比电极(石墨隔膜)构成式(1)的原电池, 在 700 °C 下测其电动势变化, 结果如图 1(b) 示。从记录的 $E-t$ 曲线看, 前 20 min 内

电动势从开始的 126mV 变化至 137mV, 其后稳定在 133~ 137 mV 之间, 回归得平均值为 133.5 mV。由 Nernst 方程得原电池(1)的电动势为:

$$E = (2.303RT/F)\lg(0.02/0.1)$$

计算得 700 °C 下的理论值为 137.9mV, 与实测值相差约 4 mV, 说明所采用结构的 Ag 参比电极具有良好的热力学可逆性和稳定性。

以 Pt 丝为参比电极对 Ag/AgCl 参比电极分别施加 ±5 mA 的阳极和阴极极化电流, 电位达稳态后切断电流观察电位恢复平衡的情况, 其结果如图 3。从曲线可知施加扰动后仅约 5 ms 电位已恢复至平衡且正反极化重合很好。对 Ag/AgCl 参比电极进行小幅度循环伏安极化(图 4), 在 - 500mV~ + 500mV 的电位范围内正向和反向极化曲线重合且成近似线性关系。表明以石墨作隔膜的 Ag/AgCl 参比电极依然保持其良好可逆性的优点, 但在稳定和使用方便上有较大改进。

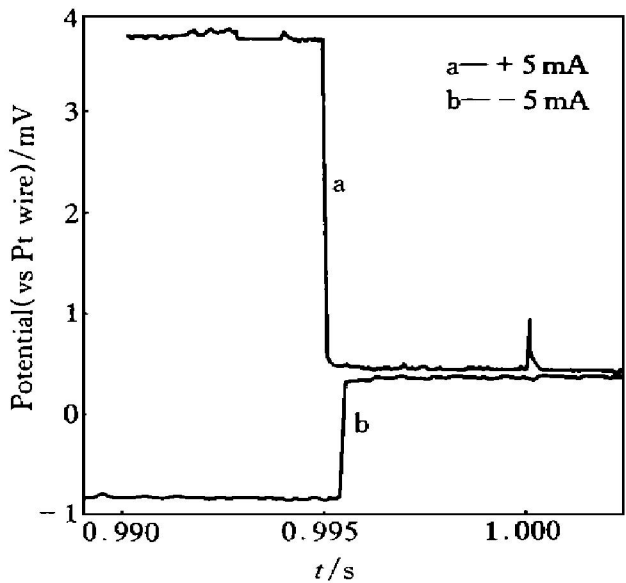


图 3 Ag/AgCl 参比电极电流扰动响应

Fig. 3 Current step perturbing response of Ag/AgCl electrode

2.2 Pt 丝和石墨参比电极

2.2.1 稳定性检验

将 Pt 丝和石墨外套石英管, 插入到等摩尔的 NaCl-KCl 熔体中, 以 Ag(石墨隔膜)为参比电极, 在 700 °C 下测定其稳定性和与 Ag 参比电极的互换性, 结果如图 5 示。从实验结果

可知: Pt 电极在氯化物熔体中具有长期稳定性, 在 12 h 的测定过程中电位变化小于 10 mV。捷里马尔斯基^[8]指出, 插入任何熔体中的 Pt 电极具有稳定的电位, 其电位函数目前还不很清楚, 可能是一种混合电极函数。因此插入 NaCl-KCl 氯化物中的 Pt 丝, 在建立混合函数的电极反应变化足够慢的场合下其电位可较长时间稳定在某一值。石墨与裸 Pt 具有类似性质, 从测量结果来看, 其稳定性较 Pt 还好, 但与 Ag 参比的互换性稍不如 Pt, 这可能与石墨的多孔性有关。

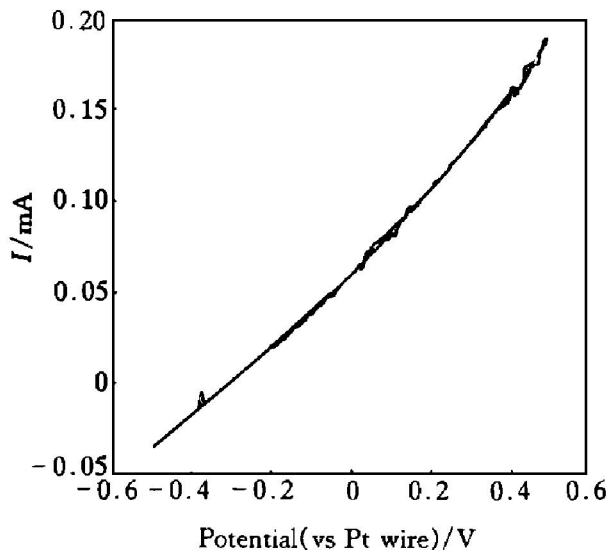


图 4 Ag/AgCl 参比电极循环极化曲线

Fig. 4 Voltammograms of Ag/AgCl electrode (scan rate 50 mV/s)

2.2.2 可逆性检验

以 Ag/AgCl 作为参比电极, 采用与前面类似的方法对两种电极的可逆性进行测试, 其结果如图 6~ 8 示。从实验结果来看此两种电极反应均为不可逆过程, 石墨电极的恢复平衡能力较裸 Pt 好些, 由于其混合电位函数变化, 不宜作热力学研究参比电极使用。在氯化物熔体电极过程动力学研究中, 电池热力学意义不是很大, 而稳定比可逆更为重要, 这种参比电极简单、实用, 可作为准参比或指示电极使用。

3 结论

(1) 采用石墨作为盐桥隔膜材料的 Ag/

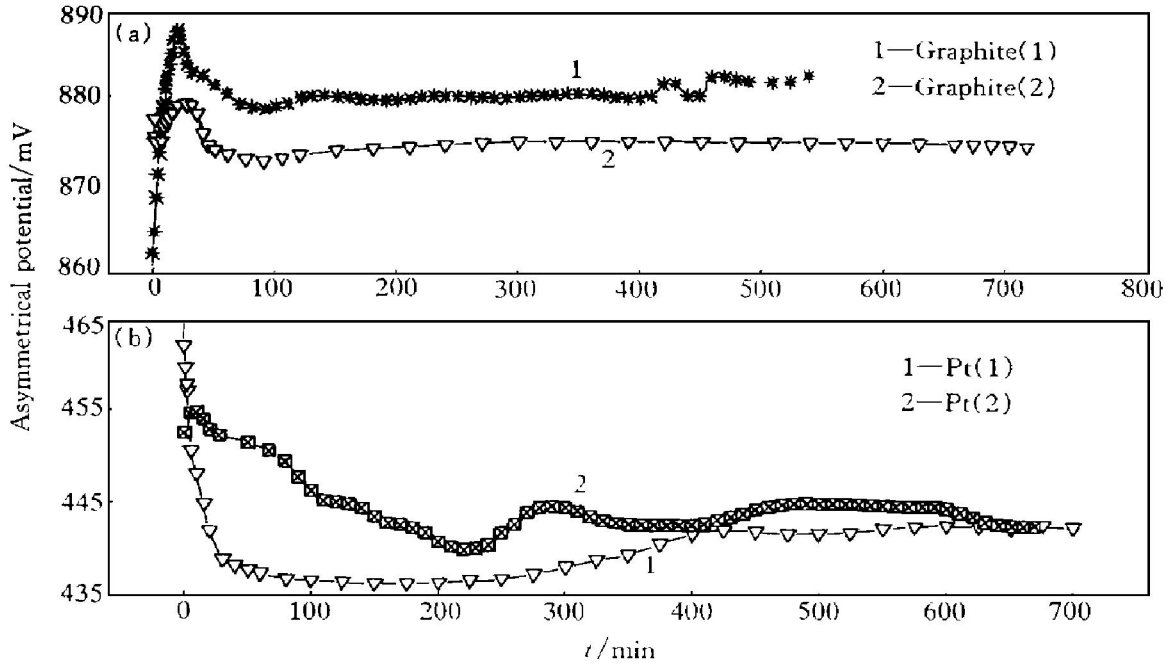


图 5 石墨(a)和Pt(b)的不对称电势和稳定性

Fig. 5 Asymmetrical potential and steadiness of graphite (a) and Pt wire (b) vs Ag/AgCl(10%)

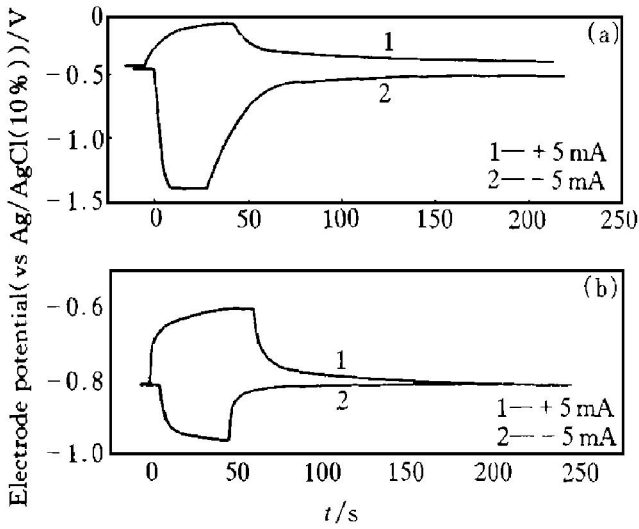


图 6 Pt(a)和石墨(b)参比的电流极化扰动响应
Fig. 6 Current step perturbing response of Pt wire (a) and graphite (b) reference electrodes

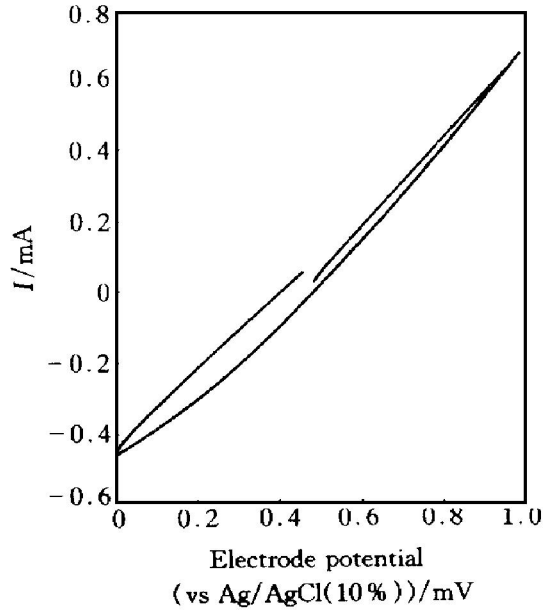


图 7 Pt 参比电极循环极化曲线
Fig. 7 Voltammograms of Pt reference electrode (scan rate 50 mV/s)

AgCl 参比电极具有良好的电化学可逆性、稳定性和互换性,且制作简单,使用方便,是高温氯化物熔体电化学研究用较理想的可逆参比电极。

(2) 惰性金属 Pt 和石墨作为不可逆参比

电极在使用过程中具有很好的稳定性,因其结构简单,使用方便,在电化学研究中要求电位稳定但对具体电位不要求知道的场合是很好的准参比电极或指示电极。

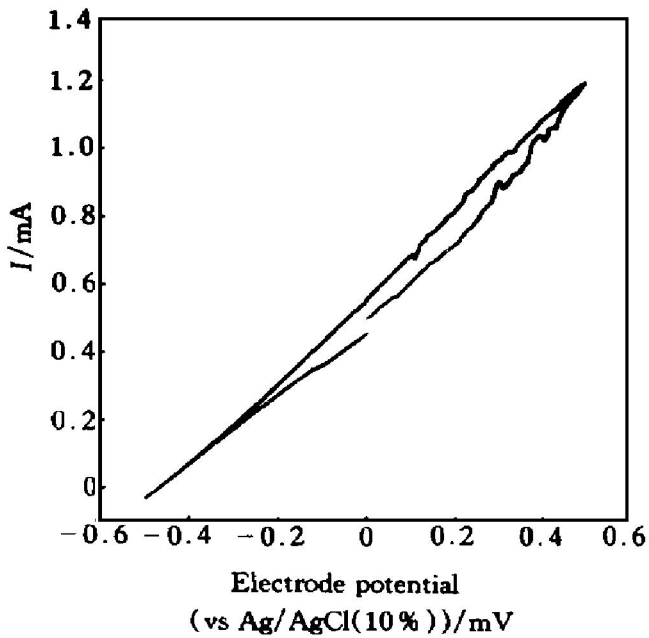


图8 石墨参比的循环极化曲线

Fig. 8 Voltammograms of graphite reference electrode (scan rate 50 mV/s)

REFERENCES

- 1 Flengas S N and Ingraham T R. *Can J Chem*, 1958, 36: 780.
- 2 Flengas S N *et al.* *Can J Chem*, 1959, 63: 419.
- 3 Bockris J O' M *et al.* *J Sci Instru*, 1956, 33: 438.
- 4 Labrie R J and Lamb V A. *J Electrochem Soc*, 1959, 106: 895.
- 5 Carton R D and Wolfe C R. *Anal Chem*, 1971, 43 (6): 660.
- 6 Li Guoxun(李国勋), Qiao Zhiyu(乔芝郁) *et al.* *J of Beijing University of Iron and Steel(北京钢铁学院学报)*, 1983, 5(4): 97.
- 7 David J G Ives and George J J. *Reference Electrode*. New York and London: Academic Press, 1961: 585.
- 8 Delimarskii Yu K ed. Shen Shiyong(沈时英) Transl. *Ionic Melts Chemistry(离子熔体化学)*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 139.

REFERENCE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL STUDIES IN FUSED CHLORIDE

Xie Zhong and Liu Yexiang

Department of Nonferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT The behaviors of Ag/AgCl(10%), Pt wire and graphite rod in fused equimolar NaCl-KCl as reference electrodes were investigated at 700 °C. Quartz glass is served to isolate the electrode compartment of Ag/AgCl half cell, with graphite or Pt to maintain electrolytic contact. The bare Pt and graphite rod were immersed in chloride melt directly. The testing result showed that the Ag/AgCl electrode is well electrochemically reversible and reproducible, with asymmetrical potential less than 5 mV over a period of 6~8 h. It can be employed as a convenient and stable reversible reference electrode. The Pt wire and graphite rod dipped in melt can keep steady electrode potential for more than 12 hours, but show electrochemically irreversible; both of them can be used as pseudo reference electrodes for the study of electrode reaction kinetics as their simpleness, convenience and easy operation.

Key words reference electrode chloride melts molten salts electrolysis

(编辑 袁赛前)