

2005-02-28

Fabrication and Studies of a Novel Ag/AgCl Reference Electrode in High Temperature Molten Chloride Salts

Pei GAO

Xian-bo JIN

Di-hua WANG

Xiao-hong HU

Zheng CHEN

Recommended Citation

Pei GAO, Xian-bo JIN, Di-hua WANG, Xiao-hong HU, Zheng CHEN. Fabrication and Studies of a Novel Ag/AgCl Reference Electrode in High Temperature Molten Chloride Salts[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005, 11(1): 8-11.

DOI: 10.61558/2993-074X.1605

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss1/2>

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.

· 研究快讯 ·

文章编号: 1006-3471 (2005) 01-0008-04

新型高温、长寿命氯化物熔盐参比电极的制备与研究

高 佩, 金先波, 汪的华, 胡晓宏, 陈 政*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文介绍一种全固态离子导电玻璃盐桥制备方法, 并以此设计新型的 Ag/AgCl 高温参比电极. 该电极制作简单, 具有电位稳定, 重现性好, 使用寿命长, 不污染研究体系等特点. 可在多种氯化物熔盐体系中反复使用, 适用温度范围 400 ~ 900 °C.

关键词: Ag/AgCl 参比电极; 离子导体; 石英

中图分类号: O 646

文献标识码: A

高温熔盐的电化学研究对电极的封装材料及盐桥使用提出了更苛刻的要求, 因而很难制作通用的参比电极. 较为简便的方法是将铂丝直接插入熔体, 虽可获得相对稳定的电位, 但由于此种参比没有确切的氧化还原电对, 其电极电位会因熔盐体系的改变而受到严重影响^[1], 一般只能作为假参比使用且时间不超过 1 ~ 2 h. 另一种方法是先在熔盐中电解生成金属 (如钙、钠等), 并以单质或者合金的形式与熔盐中的同一金属离子组成氧化还原电对, 从而构成了直接插入熔盐的金属 (合金) / 金属离子参比电极. 但此种电极存在电解之后达到稳定电位所需时间长、使用寿命短等问题^[2,4]. 另外, 由于碱金属、碱土金属的熔点低, 且在氯化物熔盐中的溶解度随温度升高增加很快, 因而不适用于高温、长时间操作.

Ag/AgCl 电极可在氯化物熔体中使用, 但应避免该电极内、外电解液之间的相互影响. 虽温度低于 700 °C 时, 可用普通玻璃作为封装材料及盐桥^[3], 对此, 则宜采用石英玻璃材料, 但此时的盐桥隔膜又成为突出问题. 以毛细管或多孔塞作为盐桥虽可减少电极内、外电解液的对流^[5], 然而效果并不理想, 特别是长时间 (数小时或更长时间) 操作更为不佳. 而采用铂等金属电子导体作盐桥实质上相当于引入了一个铂假参比^[6]. Labrie 等^[7]将

Na₂O、SD₂、Al₂O₃ 和黏土烧结成具有钠离子导电性的玻璃态物质, 用作电极外壳及盐桥, 其使用温度为 600 ~ 900 °C, 但电极制作复杂且易破碎. 本文介绍一种将石英玻璃离子导电化的新方法, 由此制成 Ag/AgCl 高温参比电极, 考察了其在 400 ~ 900 °C 氯化物熔盐中的电位稳定性.

1 实验

参比电极结构大意及其制作方法如下: 取一根长 35 cm, 外径约 5.4 mm 的石英管, 将直径略小于石英管内径的石英棒塞入其中烧结, 成规整的烧结体 (见图 1b), 打磨并控制底部的厚度. 然后, 于石英管内填入少量 NaCl (盖过管底为宜), 在给定的氧气氛下, 置于 850 °C 的 NaCl 盐或其蒸汽中浸泡 2 d 即可实现底部的钠离子导通, 取出洗涤、干燥. 该管可用作参比电极的套管. 真空测试表明该管封闭端为完全固态实心密封. 另取直径 2 mm、长 8 cm 的银丝, 直径 0.2 mm、长 50 cm 的钨丝, 将银丝一端烧熔, 插入钨丝约深 1 cm, 做成银电极. 将一定比例的氯化物混盐 (NaCl : KCl : AgCl = 45 : 45 : 10, molar ratio) 灌入电极套管, 加热使其熔融, 将银电极银丝端插入其中约 4 cm. 冷却后, 于套管开口端抽真空, 并以氢氧焰将石英管与钨丝完全密封, 如此, 即成全密封 Ag/AgCl 参比电极 (图 1a).

复制上述参比电极若干个浸在 850 °C 或 400

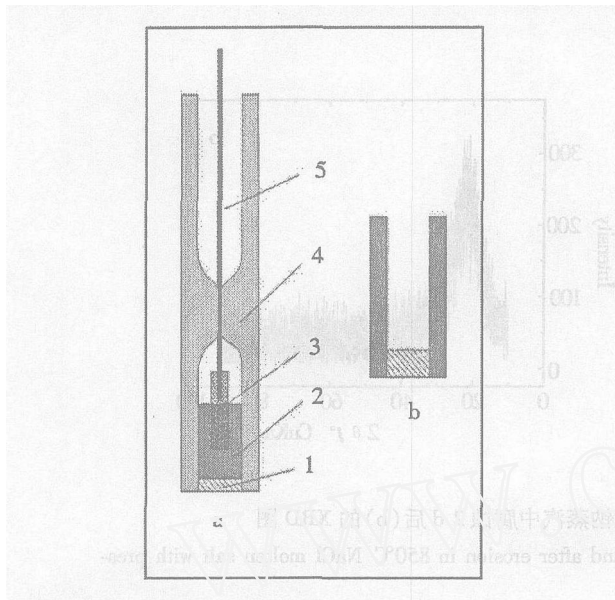


图 1 Ag/AgCl参比电极结构示意图

Fig 1 A schematic diagram showing the quartz sealed Ag/AgCl reference electrode

- a) the completed reference electrode,
- b) thinned and sealed end of the quartz tube
- 1) salt bridge, 2) mixture of AgCl, NaCl and KCl,
- 3) silver rod, 4) quartz tube, 5) tungsten wire

的氯化物熔盐中,比较其中任意两个之间的电位差,由万用电表测量该电位差随时间的变化。再于 850 °C CaCl_2 熔盐中使用这种参比电极考察二氧化硅电极的电化学行为^[8]。仪器:CH 1660 电化学分析仪(上海辰华)。

此外,还对熔盐浸泡前后的石英玻璃电极进行了 XRD 结构测试和 XPS 表面成分分析。

2 结果与讨论

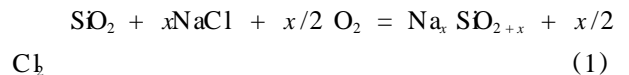
2.1 石英玻璃的钠离子掺杂及离子导通性

捷里马尔斯基指出,石英玻璃经氯化钠熔盐浸泡后可增加其 Na^+ 导电性^[9],可用作参比电极盐桥,但少有实用性的报道。根据本文实验结果,石英管在单一的氯化钠熔盐中浸泡 2d 后,其电阻仍然非常大,以此作盐桥会产生很大的噪音信号。但如于熔盐浸泡的同时通入适当浓度的氧,即使在氯化钠蒸汽中浸泡,其 Na^+ 导电性也会大大增加,从而满足参比电极对盐桥的要求。

根据表面形貌观测、XPS 表面成分分析及 XRD 检测,此种钠离子掺杂很可能是以下两种作用的综合结果:

1) 化学反应过程

实验发现,石英玻璃管经离子导电化后的外管变得不太透明,如果浸泡腐蚀时间过长,石英管还会脆裂。耿树江等^[10]报道 C_2O_3 等氧化物会在氯化钠和氧的气氛中被腐蚀。作者认为,在有氧的氯化钠气氛中, SiO_2 可能发生如下反应:



以上过程将在石英玻璃中掺杂一定浓度的钠离子,有利于其离子导通化。XPS 成分分析表明,腐蚀后的样品出现较强的 Na 俄歇峰,证实了该石英玻璃经氯化钠熔盐浸泡后的确发生了明显的钠离子掺杂。

2) 晶界重整

SiO_2 晶体是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体公用顶点连接而成的三维骨架,形成不对称或对称性不好的晶系结构,一旦有其它离子进入 SiO_2 骨架的空隙,该骨架就会有所扭曲,使原有不对称的晶系变成了另一种对称的晶系^[11]。这一点已由 XRD 测试结果得到了证实。图 2a 示出普通石英玻璃管的 XRD 图谱,主要为无定型结构;但经过在 850 °C 有氧存在的氯化钠蒸汽中浸泡 2d 后则明显表现为晶型结构(图 2b)。据此,当可推测该石英玻璃通过反应(1)引入一定浓度的可迁移的 Na^+ ;并因此得到结构重整,即由无定型态(玻璃态)转变为多晶态,从而产生许多交错的晶界结构。一般认为,固态离子导电晶体中的晶界通道具有比其本体更高的导电性^[11],因而这种晶构化应有利于石英玻璃的离子导通性。

上述的离子导通性也可在多种氯化物体系中实现,包括单一的氯化钙、氯化钾等熔盐。因为,一般市售的氯化钙、氯化钾均含有少量的 Na^+ 杂质,这些 Na^+ 离子可以直接参与石英玻璃的离子导电;另一方面,关于钠离子掺杂的 $[\text{SiO}_4]$ 结构,同晶置换比较容易,其中的钠离子也可由大小相近的其它正离子(如 Ca^{2+} 等)置换^[12],所以即使研究体系完全不含钠离子,其离子导通性也应不成问题。

2.2 参比电极的性能

图 3 示出,于同等条件下制备的 4 根 Ag/AgCl 参比电极,在测定的时间范围内其两两之间的电位差波动仅有 5~8 mV,表现出很好的相对稳定性及较小的个体差异。

附带指出,作者此前已使用这一参比电极于

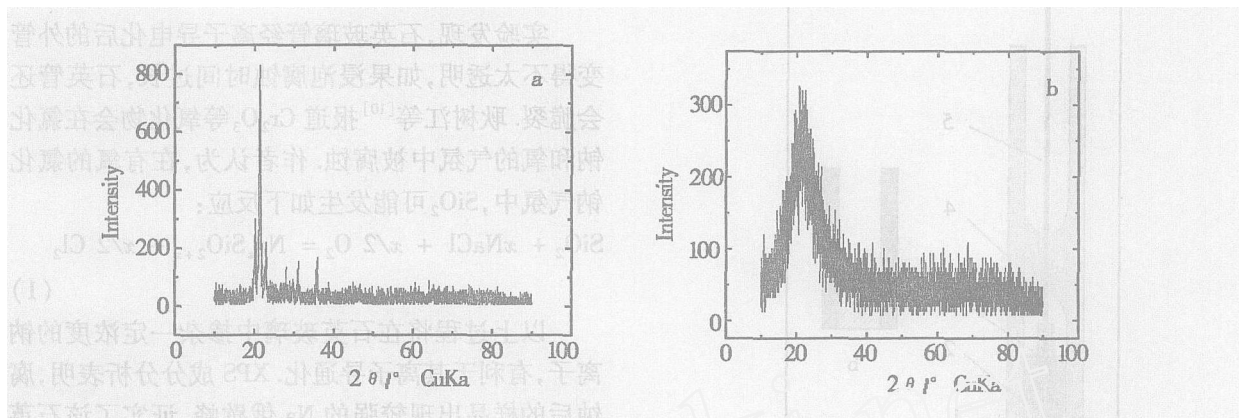


图 2 普通石英玻璃 (a)及其在 850 °C 有氧存在的氯化钠蒸汽中腐蚀 2 d 后 (b) 的 XRD 图

Fig 2 XRD spectrum of the commercial quartz glass(a) and after erosion in 850 °C NaCl molten salt with presence of oxygen for two days(b)

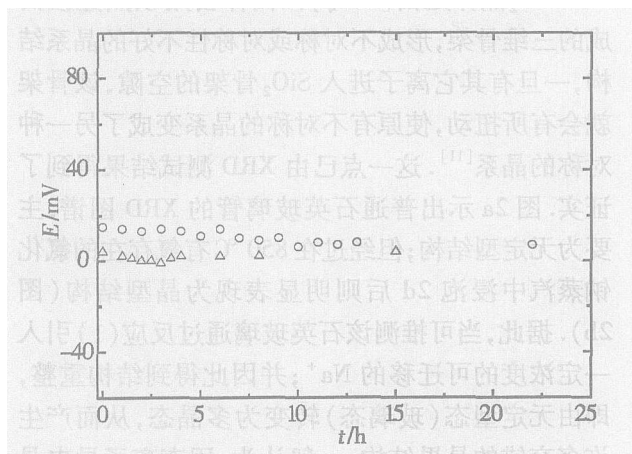


图 3 两 Ag/AgCl 电极分别于 400 °C LiCl + KCl 熔盐 (○) 和 850 °C CaCl₂ 熔盐中的盐 (△) 中的电位差随时间变化

Fig 3 Relationship between the potential difference and immersion time of two Ag/AgCl electrodes in LiCl + KCl molten salt (400 °C) (○) and molten CaCl₂ (850 °C) (△)

CaCl₂ 熔盐中测定二氧化硅电极的循环伏安行为^[8], 结果表明, 该参比电极适用温度范围为 400 ~ 900 °C。低于 350 °C, 则实验信号异常且噪音很大, 意味此时参比电极盐桥并不导通; 高于 950 °C, 不仅银开始熔化, 而且电极易于破碎, 使用寿命短, 故也不合实用。连续 20 h 在 850 °C CaCl₂ 熔盐中记录不同时间段的循环伏安曲线, 发现实验前后全程结果几乎完全重合, 这反映了该参比电极具有很好的电位稳定性。

2.3 参比电极的结构设计及实用特点

采用管壁较厚的石英玻璃作为参比电极外套主体部分, 并于其末端封入一厚度可控制的薄层石英玻璃为盐桥, 在保证其离子导通性的同时保证了电极的使用强度。薄的盐桥有利于离子导通, 但强度相对较差。对此可针对不同的使用温度而调节适当的厚度。再者因电极的上端已采用烧结方式完全密封, 故其内液在使用及存放过程中几乎不发生变化。实验时, 将电极插入熔盐后, 在 15 min 左右电位即可达到并一直保持稳定, 偏差一般不超过 ±5 mV, 这一精度对绝大多数熔盐电化学测量均能满足要求。该电极可在不同体系中单次长时间及多次重复使用。多次使用时, 在同一研究体系中电位保持不变。

3 结 论

由本文设计的全封闭式高温氯化物熔盐参比电极, 其主要优点有: 制作简单方便, 使用温度范围宽, 电位重现性及稳定性高, 对体系无污染。实现石英玻璃离子导电化时, 环境中氧气的浓度以及选择合适的石英玻璃膜厚度非常重要: 倘如氧气浓度过高, 而 SiO₂ 膜又很薄, 那么盐桥的机械强度就很差, 容易损坏。另者, 由于电极的使用环境具有很强的腐蚀性, 电极重复使用多次后应注意检查更换。在 850 °C CaCl₂ 熔盐中重复使用次数一般不超过 10 次, 但如制备条件再经优化, 电极的使用寿命当可进一步提高。

参考文献 (References):

- [1] Masao Takahashi, Yoshihisa Katsuyama The Passivation phenomenon of platinum in fused lithium chloride + potassium chloride eutectic[J]. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, 62: 363 ~ 371.
- [2] Hirota K, Okabe T H. Electrochemical deoxidation of RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 282: 101 ~ 108.
- [3] Carton R D, Wolfe C R. Reference electrode for electrochemical studies in fused alkali metaphosphates[J]. *Anal Chem.*, 1971, 43(6): 660 ~ 662.
- [4] Qiao Huan, Nohira Toshiyuki, Ito Yasuhiko Electrochemical formation of Au_2Na alloy and the characteristics of ($Au_2Na + Au$) reference electrode in a $LiF-NaF-KF$ eutectic melt[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 4 543 ~ 4 549.
- [5] David J G Ives, George J Janz Reference Electrodes Theory and Practice [M]. New York: Academic Press, 1961. 585 ~ 588.
- [6] Xie Zhong, Liu Yexiang Reference electrode in eight temperature molten chloride salts [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(4): 895 ~ 899.
- [7] Labrie R J, Lamb V A. A Porcelain reference electrode conductive to sodium ions for use in molten salt systems [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106: 895 ~ 899.
- [8] Jin Xianbo, Gao pei, Wang Dihua, Hu Xiaohong, Chen George Zheng Electrochemical preparation of silicon and its alloy from solid oxides in molten calcium chloride [J]. *Angew. Chem. Int Ed*, 2004, 43: 733 ~ 736.
- [9] . *In Melts System Chemistry Transfated by* [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1986, 143 ~ 145.
- [10] Geng Shujiang, Zhu Shenglong, Wang Fuhui The synergetic effect of NaCl and water vaper on the corrosion behavior of K38G alloy and its nanocrystalline coating at 600 ~700 [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2003, 23(4): 193 ~ 197.
- [11] Shapiro I, Kolthoff IM. Study on aging of precipitates and coprecipitation-low temperature conductivity of silver bromide[J]. *Journal of Chem. Phys* 1947, 15: 41 ~ 46.
- [12] Zhou Gongdu *Inorganic Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1982. 408 ~ 427.

Fabrication and Studies of a Novel Ag/AgCl Reference Electrode in High Temperature Molten Chloride Salts

GAO Pei, J N Xian-bo, WANG Di-hua, HU Xiao-hong, CHEN Zheng*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract A new method for the easy fabrication of a stable and long life silver/silver chloride reference electrode in molten chloride salts is described in this paper. The method is based on the fact that simply placing the silica glass in molten NaCl or its vapour in the presence of oxygen resulted in satisfactory conductivity for sodium ion and possibly calcium ion in the material. The performance of such made electrode has been investigated in a few typical chloride systems at temperatures ranging from 400 to 900 . Due to the wholly sealed construction, the reference electrode is stable, temperature-reversible, contamination free to the molten salt, and re-usable in the same or different electrolyte systems.

Key word: Ag/AgCl, Reference electrode, Ionic conductor, Quartz