

COMPORTAMENTO DE UM ELETRODO DE Ni/Ni²⁺ // BN ENTRE 600°C - 800 °C EM UMA MISTURA EUTÉTICA DE LiF-NaF-KF.

Gerhard Ett e Elisabete Jorge Pessine.

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais- MMM
Caixa Postal: 11049, CEP: 05422-970- São Paulo, Brasil
e-mails: gerhard@net.ipen.br e epessine@net.ipen.br*

INTRODUÇÃO

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

- ser reversível e obedecer a equação de Nernst em relação a determinadas espécies eletroativas presentes em um eletrólito,
- ter seus potenciais estáveis no tempo,
- ter seus potenciais nos mesmos valores iniciais, após ter sido submetido a perturbações devido à passagem de pequenas correntes,
- 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 e,
- que a membrana de separação entre eletrólitos não exerça forte interferência sobre as medidas dos potenciais.

Além destas propriedades, ao se trabalhar em processos submetidos a temperaturas elevadas e com eletrólitos muito agressivos, a membrana de separação dos eletrólitos deve permanecer íntegra por um longo período.

O par Ni/Ni²⁺ tem sido utilizado satisfatoriamente, apesar de ocorrer uma pequena variação na composição do eletrólito interno (saturado), oriunda dos produtos da corrosão da fase metálica. A membrana de nitreto de boro pode ser empregada como envoltório para contenção eletrolítica sob regime de temperaturas elevadas e ambientes agressivos¹.

Neste trabalho, apresenta-se alguns resultados para o sistema Ni/Ni²⁺ // BN entre 600°C e 800 °C, num eletrólito constituído por uma mistura eutética de LiF-NaF-KF (FLINAK).

EXPERIMENTAL

Todos os reagentes empregados foram de grau PA e o condutor eletrônico um fio de Ni de 99,9 %. O BN utilizado como envoltório do par Ni/Ni²⁺ tem porosidade de 14,2 % e é isento de óxidos. O fio de Ni é tratado com HCl + HNO₃ e tanto o BN como Flinak são desidratados a 140 °C sob argônio. O eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN tem no seu interior um cadinho de grafita de alta pureza, que possui no centro do fundo um orifício de Ø4mm. Nesta região é introduzido, por interferência o BN que passa a representar o envoltório final e também a menor região de contato eletrolítico, figura 1.

RESULTADOS

O eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN, apresentou comportamento nernstesiano sob várias condições experimentais frente a um outro eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN, como também a um eletrodo de pseudo-referência de platina¹.

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

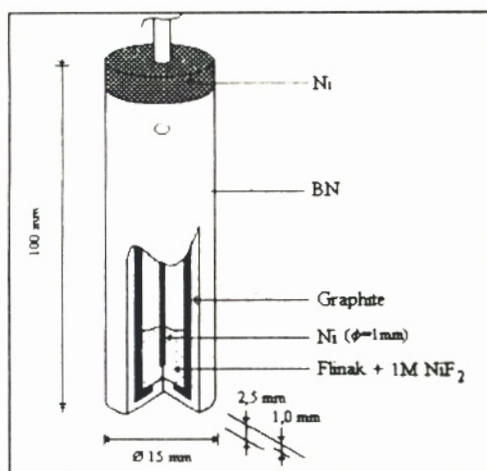


Figura 1. Arranjo do eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN

por molhabilidade, varia com o tipo de membrana (porosidade) e do eletrólito empregado e em geral não é imediato. Na figura 2 observa-se a evolução da molhabilidade da membrana de BN do E_{ref} (Ni/Ni²⁺) em relação à sua resistência elétrica. As medidas foram tomadas em relação a um eletrodo de Pt e sob uma temperatura de 600 °C, escolhida arbitrariamente dentro do intervalo de estudo para a deposição dos diboretos de titânio em Flinak². Logo após a imersão a resistência da membrana é elevada, diminuindo em 25 horas para R= 140Ω, valor adequado para um bom contacto iônico de uma membrana distinta do vidro borosilicato³. Este valor permanece constante em R=30Ω após 35 horas. Jenkins e cols⁴ obtiveram em Flinak e T=500 °C, R=1000 Ω, após tempo de contato de 48 horas; elevando-se para 10.000 Ω, para T= 550 °C empregando 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.

O valor medido do potencial do eletrodo de referência Ni/Ni²⁺ /BN, é constante no

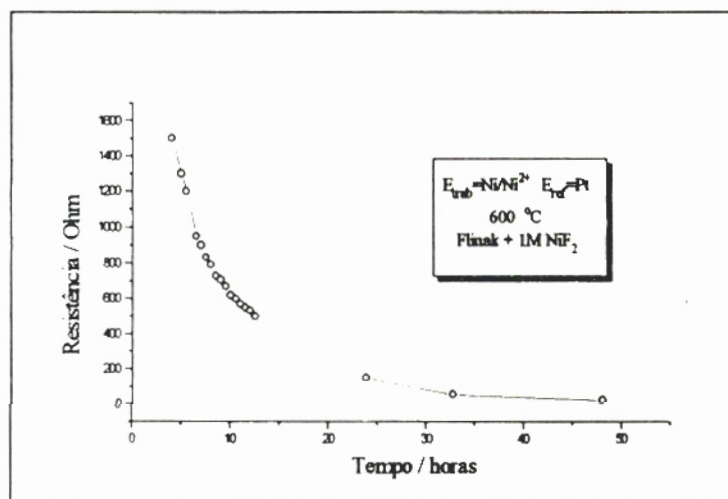


Figura 2. Molhabilidade do Ni/Ni²⁺//BN em Flinak

tempo, nas várias condições experimentais, comprovando a sua estabilidade. Os valores medidos da força eletromotriz (*fem*) ao longo do tempo foram respectivamente -1,2 ± 0,1 mV e 2,6 ± 0,1 mV, a 600 °C em meio de Flinak e dos íons Ti⁴⁺ e B³⁺ na proporção de 4/1. Os resultados obtidos neste trabalho mantêm-se constante, durante várias horas de ensaio⁵, tanto em relação a um eletrodo de Ni/Ni²⁺ idêntico ao de referência e escolhido arbitrariamente, como um de Pt e mesmo após ter sofrido alguns ciclos de aquecimento/resfriamento no interior da célula eletrolítica.

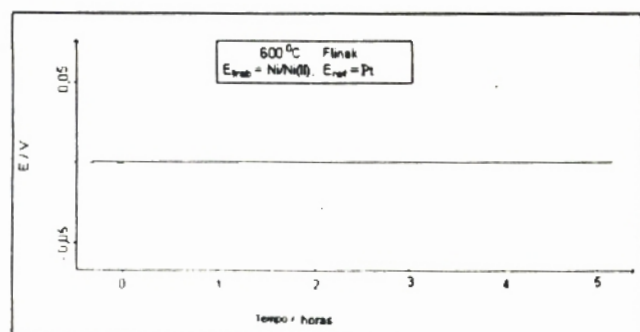
Quando são aplicadas sobretensões muito elevadas, estas poderão com frequência, alterar irreversivelmente as características do eletrólito interno. Por esta razão, os valores aplicados de sobretensão ao sistema E_{trab}=E_{Ni/Ni²⁺} e E_{ref}=E_{Pt} isto é (E_{ref}-E_{trab}), são da ordem de η=±0,5 V.

Um potencial de 500 mV, a partir do potencial de equilíbrio é imposto ao sistema (E_{ref}-E_{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 4 pode-se ver este comportamento, que é similar para polarizações

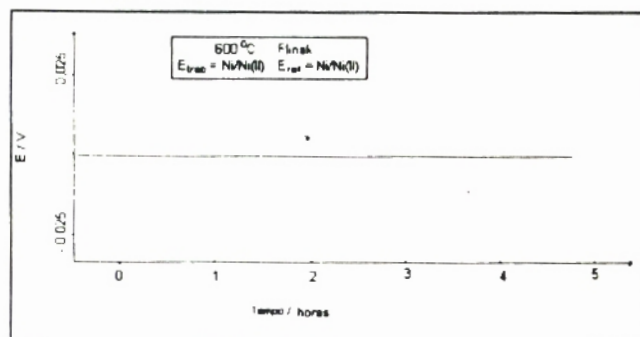
Logo após a imersão a resistência da membrana é elevada, diminuindo em 25 horas para R= 140Ω, valor adequado para um bom contacto iônico de uma membrana distinta do vidro borosilicato³. Este valor permanece constante em R=30Ω após 35 horas. Jenkins e cols⁴ obtiveram em Flinak e T=500 °C, R=1000 Ω, após tempo de contato de 48 horas; elevando-se para 10.000 Ω, para T= 550 °C empregando 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.

O potencial do eletrodo de referência, aqui denominado por

referência, aqui denominado por



(a)



(b)

Figura 3. Estabilidade do eletrodo Ni/Ni²⁺//BN em relação a) Pt, b) Ni/Ni²⁺//BN

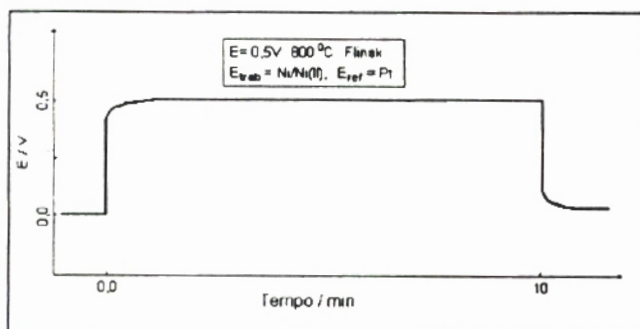


Figura 4. Ensaio de polarização do eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺//BN em relação ao eletrodo de Pt a 800°C.

catódicas. O par Ni/Ni²⁺ pode ser altamente oxidante^{6,7}, em determinadas concentrações e pode apresentar algumas dificuldades ao ser utilizado como um sistema interno para referência⁸, também em FLINAK a 800°C.

Estas dificuldades possivelmente podem ser caracterizadas por uma mudança da composição do eletrólito interno. Este comportamento fica evidenciado por meio dos valores distintos da correntes de picos catódicas e anódicas⁹ ($i_p^a/i_p^c > 1$) mas ainda, característico de um processo reversível, quando aplica-se um potencial de $\pm 0,5$ V ao eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN.

CONCLUSÕES

A molhabilidade é imediata, estabilizando-se após 35 horas com uma resistência de 30Ω. O eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN é estável com $\Delta V = \pm 0,1$ mV em relação a um outro eletrodo de Ni/Ni²⁺//BN e quando submetido a uma sobretensão catódica/anódica não se polariza, apesar de apresentar uma relação do tipo $i_p^a/i_p^c = 1,16$. A integridade do eletrodo é preservada por um longo período de uso.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CNEN e Fapesp pelos auxílios concedidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ETT, G.; PESSINE, E.J.; BOUTEILLON, J. XI CIBAE- Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, IX SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, II-50, Águas de Lindóia, S.P., 1994.
- [2] ETT, G. & PESSINE, E.J. 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos EQ-84, 27 a 30 de maio de 1996, Poços de Caldas, Mg.
- [3] SAWYER, D.T. & ROBERTS Jr, J.L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. New York, N.Y., J. Wiley & Sons, 1974.
- [4] JENKINS, H.; MAMANTOV, G.; MANNING, D.L. *J. Electrochem. Soc.* 19:385-389, 1968.
- [5] DANNER, G. & REY, M. *Electrochim. Acta* 4:274-284, 1961.
- [6] HITCH, B.F. & BAES Jr., C.F. *J. Inorg. Nucl. Chem* 34:163-169, 1972.
- [7] KONTOYANNIS, C.G. *Electrochim. Acta* 40(15):2547-2551, 1995.
- [8] ADHOUM, N.; BOUTEILLON, J.; DUMAS, D.; POIGNET, P.C. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 391:63-68, 1995.
- [9] MARTINS, M.A.G. & SEQUEIRA, C.A.C. *Técnica*. 1(47), 1984.