ELECTRODE FOR IMPROVING ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN HIGH TEMPERATURE WATER

Thapanee Sengarsai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-9937-37-6

Thesis Title: Electrode for Improving Electrochemical Measurements in High Temperature Water

By: Thapanee Sengarsai

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Asst. Prof. William Cook
Prof. Frank R. Steward

Accepted by the Petroleum and petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

....
(Asst. Prof. William Cook)

....
(Prof. Frank R. Steward)

....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

4671022063: Petrochemical Technology Program

Thapanee Sengarsai: Electrode for improving electrochemical measurement in high temperature water.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. William Cook, and Prof. Frank R. Steward, 61 pp.

ISBN 974-9937-37-6

Keywords: Silver/silver-chloride high temperature reference electrode/ Potentiometric measurements in high-temperature water/platinum electrode

A silver/silver-chloride (Ag/AgCl) reference electrode was specially designed and constructed in a body of oxidized titanium for potentiometric measurements under high-temperature and high-pressure conditions. To avoid the thermal decomposition of silver-chloride, the electrode was designed to maintain the reference element at low temperature while it is connected to a high-temperature process zone via a non-isothermal electrolyte bridge. This configuration leads to the development of a thermal gradient along the length of the electrode. At room temperature, the stability of the Ag/AgCl reference electrode versus a standard calomel electrode (SCE) was maintained with an accuracy of ± 5 mV. The performance of the electrode at high temperature and pressure (up to 300 ^{o}C and 1500 psi) was examined by measuring the potential difference against platinum, which acted as a reversible hydrogen electrode (RHE). A comparison of the experimental and theoretical values verified the reliability and reproducibility of the electrode. Deviation from the Nernst equation was considered and related to the liquid junction potential (LJP), the thermal liquid junction potential (TLJP) and the titanium oxide reaction potential (E_{TiO_2}). An empirical correction factor is used to convert the measured potential against the Ag/AgCl reference electrode onto a standard hydrogen electrode (SHE) scale within an accuracy of ± 17 mV at high temperature.

บทคัดย่อ

ฐาปนีย์ เซ้งอาศัย: อิเล็กโทรดสำหรับการพัฒนาการวัดโพเทนเชียลในน้ำอุณภูมิสูง (Electrode for Improving Electrochemical Measurements in High Temperature Water) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผศ.ดร. วิลเลียม คุค และ ศ. แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต 61 หน้า ISBN 974-9937-37-6

ได้ออกแบบและสร้างอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์มาตรฐานอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นพิเศษด้วยวัสดุประเภทไททาเนียมออกไซด์สำหรับการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ใดๆ ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง อิเล็กโทรดได้รับการออกแบบเพื่อหลีกเลี่ยงการละลายของซิลเวอร์คลอไรดจากความร้อนและยังคงเชื่อมต่อกับบริเวณอุณหภูมิสูงผ่านทางสะพานอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิไม่คงที่ซึ่งส่งผลให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิของสารละลายภายในอิเล็กโทรด จากการศึกษาที่อุณหภูมิห้องพบว่า ความต่างศักดิ์ของอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์มาตรฐานอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เทียบกับอิเล็กโทรดมาตรฐานคาโลเมลมีความเสถียรภายใน 5 มิลลิโวลล์ ความสามารถในการทำงานของอิเล็กโทรดที่อุณหภูมิและความดันสูง (300 องศาเซลเซียส และ 1500 ปอนด์/นิ้ว^2) หาได้จากการวัดความต่างศักย์เทียบกับอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์แพลตตินัมซึ่งทำหน้าที่แทนอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์มาตรฐานไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ เมื่อเปรียบเทียบค่าจากการทดลองกับค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎีพบว่าค่าเบี่ยงเบนจากสมการเนิร์สเกิดจากค่าความต่างศักย์ ณ จุดรอยต่อของสารละลาย ค่าความต่างศักย์ที่เกิดจากความแตกต่างของอุณหภูมิภายในอิเล็กโทรด และค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาไทเทเทียมไดออกไซด์ ค่าเบี่ยงเบนดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการสร้างสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อเปลี่ยนค่าความต่างศักย์วัดเทียบกับอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์มาตรฐานอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เทียบกับอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานโดยมีค่าความถูกต้องภายใน 17 มิลลิโวลล์ภายใต้การทำงานที่อุณหภูมิสูง

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thanks, gratitude and appreciation to my supervisors, Dr. William Cook, Dr. Frank Steward and Dr. Thirasak Rirksonboon for their continuing guidance, fruitful comments and advice throughout this research.

A special thanks goes to Dr. Derek Lister for his valuable discussion on my research work.

Thank you to the Department of Chemical Engineering staff, Kieth Rollins, for the contributing expertise, technical assistance and efforts in the fabrication of all materials.

My appreciation also goes to Dr. Ranganathan Santanam, Post Doc. Fellow in Chemical Engineering as well as Yong Shao, Nuclear Engineering Group researcher for their assistances in countless circumstances.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium).

Last but not least, thank you to all of Thai students and graduate students in Nuclear Engineering Group for their encouragement and support who made my time in Fredericton enjoyable.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE

ABBREVIATIONS

BWR	Boiling water reactor
CE	Counter electrode
ECP	Electrochemical corrosion potential
EPBRE	External pressure balanced reference electrode
IGSCC	Inter granular stress corrosion cracking
FTEPBRE	Flow through external pressure balanced reference electrode
IRE	Internal reference electrode
LJP	Liquid junction potential
LWR	Light water reactor
NHE	Normal hydrogen electrode
RE	Reference electrode
RHE	Reversible hydrogen reaction
SCC	Stress-corrosion cracking
SCE	Standard calomel electrode
SEM	Scanning electron microscopy
SHE	Standard hydrogen electrode
TLJP	Thermal liquid junction potential
WE	Working electrode
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttrium-stabilized zirconia

LIST OF SYMBOLS

a_{Cl}	chloride ion activity
a_{H^+}	hydronium ion activity
a_i^L	activity of species on the left hand side of the boundary region
a_i^R	activity of species on the right hand side of the boundary region
A_0	the first regression coefficient for thermal liquid junction potential calculation
A_1	the second regression coefficient for thermal liquid junction potential calculation
A_2	the third regression coefficient for thermal liquid junction potential calculation
A_3	the forth regression coefficient for thermal liquid junction potential calculation
E_{AgCl}	silver/silver-chloride electrode potential at given temperature
E^o_{AgCl}	the standard silver/silver-chloride electrode potential
E_{H^+/H_2}	potential of the hydrogen reaction on platinum electrode at given temperature
$E^o_{H^+/H_2}$	The standard potential of the hydrogen reaction on platinum electrode
E_{Pt}	platinum electrode potential
E_{TiO_2}	the titanium dioxide reaction potential
E_r	reversible potential difference at metal/solution interface
E^*	potential deviation
ΔE_{meas}	measured potential difference
ΔE_{SHE}	potential of electrode of interest on SHE scale
G^o	standard free energy of formation
ΔG_r	reaction free energy

K_w	dissociation equilibrium constant of water
n	number of electron transferred
P_{H_2}	partial pressure of hydrogen gas
R	gas constant
S^*	entropy of transport
t	transport number
u	ion mobility
ΔT	T-298.5 K
z	ion charge
γ_{Cl}	chloride ion activity coefficient
δ	average compensating term for parallel electrolyte conduction paths