

## **РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕКАЛИБРОВКИ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Серебряные электроды сравнения используют для контроля технологических высокотемпературных процессов в хлоридных расплавах, таких как получение покрытий и высокочистых веществ, электрорафинирование, экстракция жидкими металлами и фракционирование ядерных отходов. Во время длительных электрохимических процессов возможно изменение потенциала электрода сравнения [1–3] либо за счет изменения структуры мембраны чехла и её сопротивления, либо из-за массопереноса через диафрагму и изменения содержания компонентов в электроде сравнения. Дрейф часто используемого серебряного электрода сравнения может находиться в диапазоне 0,5 – 8,5 мВ/ч [2], что является значительной величиной для контроля технологического процесса. Отсюда возникает необходимость повторной калибровки электрода сравнения непосредственно в рабочей среде во время проведения технологического процесса.

В данной исследовательской работе для перекалибровки серебряного электрода сравнения предлагается транзиентный электрохимический метод циклической вольтамперометрии. Способ основан на электрохимическом разложении незначительного количества непосредственно сольвента рабочей среды, представляющего собой хлоридный расплав щелочных металлов. При этом, в процессе разложения на рабочем электроде выделяется хлор, потенциал которого является калибровочной точкой.

В ходе исследований были определены оптимальные диапазоны параметров метода циклической вольтамперометрии для получения воспроизводимых значений хлорного потенциала. Насыщение поверхности рабочего электрода хлором зависит от скорости сканирования и от необходимой максимальной плотности тока. В свою очередь, плотность тока находится в определенной взаимосвязи от потенциала верхней границы при заданной площади поверхности рабочего электрода. Влияние этих параметров на измеряемый потенциал хлора относительно серебряного электрода сравнения с содержанием хлорида серебра 1 мол.% представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость величины хлорного потенциала от площади поверхности рабочего электрода из стеклоуглерода и потенциала верхней границы сканирования при скорости сканирования 0,1 В/с в расплаве LiCl-KCl-CsCl при температуре 400°C.

Верхняя граница сканирования, В	Площадь поверхности рабочего электрода, см <sup>2</sup>					
	0,92		1,48		2,12	
	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Потенциал хлора, В	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>
1,8	1,16207	0,1256	1,16207	0,0781	1,16207	0,0545
1,7	1,16207	0,1054	1,16207	0,0655	1,16207	0,0457
1,6	1,16207	0,0860	1,16207	0,0534	1,15433	0,0373
1,5	1,16207	0,0635	1,15867	0,0395	1,14823	0,0276
1,4	1,15235	0,0456	1,13447	0,0283	1,12044	0,0198

Для получения воспроизводимой величины потенциала хлора при увеличении площади поверхности рабочего электрода необходимо сдвигать в сторону большей величины верхнюю границу сканирования, что связано с достижением достаточного количества выделяющегося хлора для насыщения приэлектродного слоя.

При скоростях сканирования менее 0,008 В/с и более 0,2 В/с измеряемый потенциал хлора некорректен в связи с локальным изменением температуры при пропускании тока и анодным эффектом на рабочем электроде.

При сканировании циклической вольтамперометрией на рабочем электроде при потенциалах хлора на рабочем электроде происходит только выделение хлора, а не других компонентов рабочей среды. Хлорный потенциал воспроизводится как в чистом сольвенте, так и при добавлении хлорида исследуемого элемента. Таким образом, влияние присутствия соединений других элементов – компонентов рабочей среды на измеряемый потенциал отсутствует.

Сравнение результатов измерений потенциала хлора методом циклической вольтамперометрии с данными первичной калибровки эталонным методом измерения ЭДС относительно хлорного электрода сравнения указывает на корректность определения границ диапазонов критериев разработанного способа.

Таким образом, применение циклической вольтамперометрии в качестве метода для перекалибровки электрода сравнения обеспечивает воспроизводимый результат в рамках конкретных критериев выбора диапазона используемых параметров во время

длительного технологического процесса в присутствии соединений других элементов – компонентов рабочей среды. При этом электрод сравнения не надо извлекать из аппарата для повторной калибровки или заменять его на другой электрод сравнения. Способ относительно прост и может быть реализован в промышленных условиях с привлечением стандартного электрохимического оборудования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yang L. Some investigations of the Ag/AgCl in LiCl-KCl eutectic reference electrode / L. Yang and R. H. Hudson // Journal of Electrochemical Society. – 1959. – 106, 11. – P. 986 – 990.
2. Choi S. Long-term stability of mullite and magnesia-encased Ag/Ag<sup>+</sup> reference electrodes in molten MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl / S. Choi, J. Steppan and M.F. Simpson // Journal of Electrochemical Society. – 2023. – 170, 5. – P. 057505.
3. Torrie J.M. Communication-The development of a stable and practical saturated reference electrode for molten chloride salt systems / J.M. Torrie, R. Fuller, and D. Rappleye // Journal of Electrochemical Society. – 2024. – 171, 5. – P. 053508.