

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054

## НОВЫЙ МЕТОД КАЛИБРОВКИ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Анастасия Александровна Осипенко**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
vida1995@yandex.ru*

### Аннотация

Предложен инновационный метод определения потенциала электрода сравнения, опробованный в расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl для установления термодинамических параметров  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  и калибровки  $\text{AgCl}$  (1 мол. %)/Ag мембранного электрода сравнения. Проведено сравнение полученных данных с литературными. Определены оптимальные диапазоны параметров метода ЦВА для получения воспроизводимых величин потенциала хлора.

### Ключевые слова:

серебряный электрод сравнения, потенциал хлора, равновесный потенциал серебра, метод измерения ЭДС, термо-ЭДС, циклическая вольтамперограмма, хлоридные расплавы щелочных металлов

### Для цитирования:

Осипенко А. А. Новый метод калибровки электрода сравнения при изучении физико-химических свойств функциональных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 325–331. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054.

Original article

## A NEW METHOD TO CALIBRATE THE REFERENCE ELECTRODE “IN SITU” STUDYING PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

**Anastasia A. Osipenko**

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia  
vida1995@yandex.ru*

### Abstract

An innovative method was suggested to determine the reference electrode potential. This method was tested in LiCl-KCl and LiCl-KCl-CsCl melts for the determination of  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  thermodynamic data and for the calibration of  $\text{AgCl}$  (1 % mol)/Ag membrane electrode potential. Comparison of the obtained data with literature data was carried out. The optimum ranges of parameters of CVA method for obtaining reproducible values of chlorine potential are determined.

### Keywords:

silver reference electrode, chlorine potential, silver equilibrium potential, EMF measurement method, thermo-EMF, cyclic voltammetry, alkali metal chloride melts

### For citation:

Osipenko A. A. A new method to calibrate the reference electrode in “in situ” studying physicochemical properties of functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 325–331. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054.

### Введение

При проведении длительных непрерывных спектроэлектрохимических измерений либо при использовании в промышленном аппарате возникает необходимость проверки *in situ* потенциала серебряного электрода сравнения, который может дрейфовать из-за изменения мембранного потенциала. Использование для этой цели второго хлорного электрода с постоянной продувкой хлора нежелательно из-за возможного повреждения системы очистки инертного бокса. Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) калибровки серебряного электрода сравнения с определением потенциала щелочного металла [1] предназначен только для соли-растворителя без хлорида исследуемого элемента из-за смещения потенциала лития в положительную сторону при сплавообразовании.

В работе представлен метод ЦВА, основанный на калибровке электрода сравнения по потенциалу хлора в расплаве хлоридов щелочных металлов, содержащего исследуемый элемент. Данный метод предусматривает возможность перекалибровки электрода сравнения при длительном использовании. Организация эксперимента методом ЦВА отличается простотой исполнения и безопасностью из-за незначительных количеств выделяемого хлора. Ввиду последнего фактора исследование возможно проводить в инертном аргоновом боксе, что увеличивает точность измерений по причине отсутствия гидролиза гигроскопичного хлорида лития при сборке электрохимической ячейки.

### Методическая часть

Исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке с пришлифованной крышкой, кварцевым тиглем, рабочим и вспомогательным стеклоуглеродными электродами диаметром 3,0 и 6,1 мм соответственно, несколькими мембранными серебряными электродами сравнения с различным содержанием хлорида серебра, хлорным электродом сравнения и термопарой ХА в кварцевом чехле диаметром 6 мм. Серебряный электрод сравнения состоит из стеклянного чехла (Рутех) диаметром 10 мм, серебряной проволоки диаметром 1 мм, опущенной в расплав соли-растворителя, содержащий хлорид серебра. Газовое пространство электрода сравнения ограничивали силиконовой пробкой. Кроме стандартного содержания хлорида серебра в 1 мол. % использовали навески соли-растворителя с содержанием хлорида серебра от 0,06 до 1,5 мол. % для получения термодинамических данных и их сравнения с литературными данными, полученными другими методами калибровки. Сборку ячейки и электрохимические исследования проводили в инертном боксе с аргоновой атмосферой Glovebox Systemtechnik, ФРГ (содержание в аргоне кислорода не превышало 2,0 ppm, влаги — не больше 0,1 ppm). Исследования с хлорным электродом сравнения проводили в вытяжном шкафу. Хлор получали из хлорной фабрики разложением хлорида свинца.

Измерения вели с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Голландия) с программным обеспечением NOVA 2.1.3 методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии (ЭДС). Для измерения ТЭДС пары Ag-C была сконструирована «термопара», представляющая собой серебряную проволоку, к концу которой прикреплен обжатием серебряной проволокой шнур из углеродного волокна. Сама серебряная проволока была электроизолирована от углеродного шнура кварцевой трубкой. Сопротивление пары Ag-C составило 7,3 Ом. Температуру «холодных» концов величиной 298 К контролировали при помощи термометра с точностью  $\pm 0,1$  К и поддерживали с помощью кондиционера помещения.

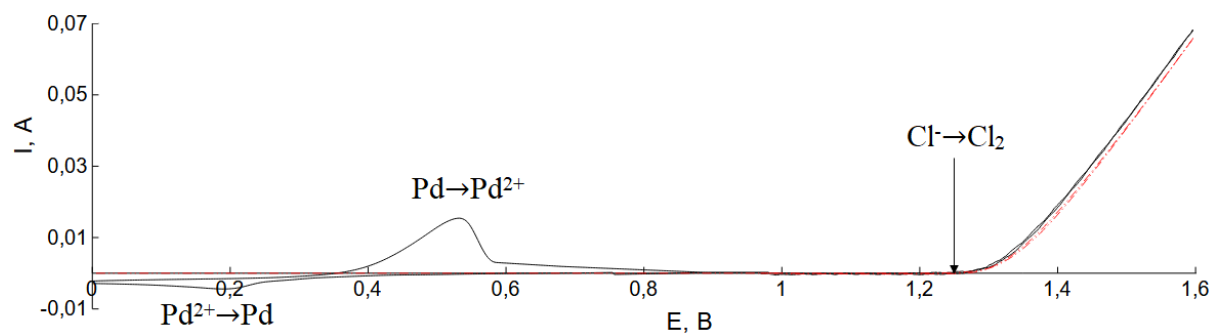
### Результаты и обсуждение

Точка пересечения с нулевым током после насыщения хлором приэлектродного пространства рабочего электрода принята величиной потенциала хлора, подобно авторам работы [2], при определении электродного потенциала плутония гальванодинамическим методом.

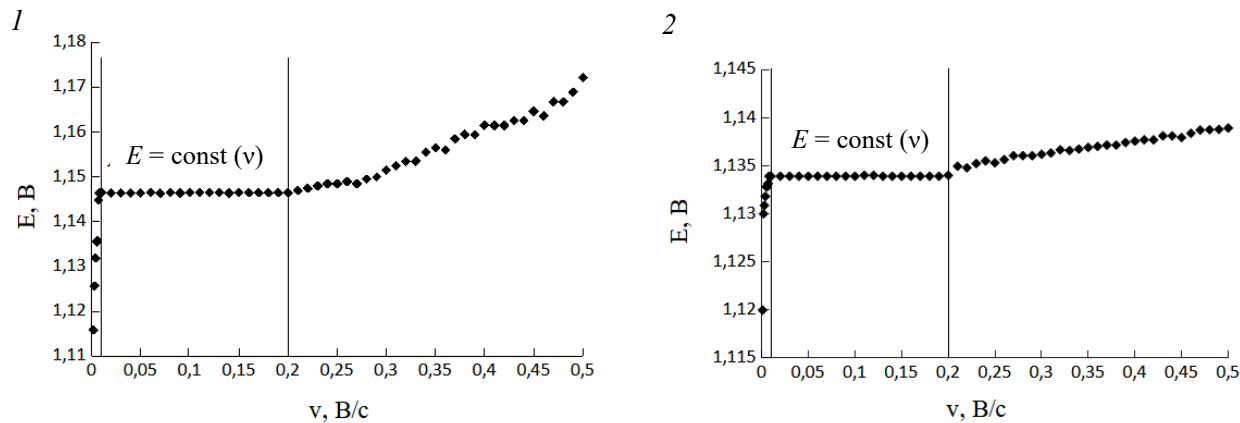
Влияние присутствия в сольвенте исследуемых ионов на потенциал хлора не обнаружено (рис. 1). Потенциал хлора совпадает и в чистой эвтектике, и с добавлением в неё хлорида исследуемого элемента максимальный зафиксированный сдвиг составил 0,41 мВ, что, вероятно, связано с точностью определения температуры расплава  $\pm 0,1$  К. Влияние скорости сканирования на потенциал хлора относительно серебряного электрода сравнения представлено на рис. 2.

Участок  $E = \text{const}$  (v), приходящийся на диапазон 0,008–0,2 В/с, можно использовать для определения потенциала хлора. Проверка значений обнаруженного диапазона постоянства потенциала на наличие «грубых выбросов» показала их отсутствие, а доверительный интервал по критерию Стьюдента не превышал  $\pm 0,03$  мВ при общепринятом в лабораторной практике уровне значимости  $\alpha = 0,05$ .

Влияние площади поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода и верхней границы сканирования на потенциал хлора приведено в табл. 1. С увеличением площади поверхности рабочего электрода необходимо сдвигать в сторону большей величины верхнюю границу сканирования для получения воспроизводимой величины потенциала хлора, что, возможно, связано с достаточным количеством выделяющегося хлора для насыщения приэлектродного слоя при достижении плотности тока  $0,044 \text{ А/см}^2$ .



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl (пунктир) и системы LiCl-KCl-PdCl<sub>2</sub> (сплошная) (содержание PdCl<sub>2</sub> —  $4 \cdot 10^{-3}$  мол. %,  $T$  — 673 K). Рабочий электрод — стеклоуглеродный стержень площадью 1,48 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения — Pyrex | LiCl-KCl-AgCl (0,2 мол. %) | Ag. Скорость поляризации — 0,03 В/с. Стрелкой указано место определения потенциала хлора



**Рис. 2.** Зависимости потенциала хлора от скорости сканирования, полученные на электроде из стеклоуглерода площадью 1,48 см<sup>2</sup>:  
1 — расплав LiCl-KCl (содержание AgCl — 0,9 мол. %,  $T$  — 723 K);  
2 — расплав LiCl-KCl-CsCl (содержание AgCl — 1,5 мол. %,  $T$  — 623 K)

Таблица 1

Потенциал выделения хлора в зависимости от площади поверхности (см<sup>2</sup>) рабочего стеклоуглерода при различных верхних границах сканирования.  
Расплав — LiCl-KCl-CsCl, скорость сканирования — 0,1 В/с, содержание AgCl — 1,0 мол. %, температура — 633 K

| Верхняя граница сканирования потенциала, В | 0,92 см <sup>2</sup>             |                                   | 1,48 см <sup>2</sup>             |                                   | 2,12 см <sup>2</sup>             |                                   |
|--------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                                            | $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , В | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , В | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , В | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> |
| 1,8                                        | 1,15692                          | 0,1309                            | 1,15692                          | 0,0814                            | 1,15692                          | 0,0569                            |
| 1,7                                        | 1,15692                          | 0,1009                            | 1,15692                          | 0,0627                            | 1,15692                          | 0,0444                            |
| 1,6                                        | 1,15692                          | 0,0719                            | 1,15692                          | 0,0447                            | 1,15448                          | 0,0313                            |
| 1,5                                        | 1,15692                          | 0,0441                            | 1,15448                          | 0,0274                            | 1,15448                          | 0,0190                            |
| 1,4                                        | 1,15692                          | 0,018                             | 1,15204                          | 0,0112                            | 1,14227                          | 0,0078                            |
| 1,3                                        | 1,15204                          | 0,0011                            | 1,14471                          | 0,0007                            | 1,10077                          | 0,0005                            |

Таким образом, определены оптимальные диапазоны параметров метода ЦВА для калибровки серебряного электрода сравнения относительно потенциала хлора: скорость сканирования и верхняя граница потенциала сканирования при заданной площади поверхности рабочего электрода.

Температурная зависимость ТЭДС пары Ag-C, определённая методом хронопотенциометрии, приведена на рис. 3. Кроме того, необходимо учитывать внешнее давление [3] и дополнительно разряжение в инертном боксе. На рис. 4 показано влияние давления и ТЭДС на значения  $E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$  относительно хлорной шкалы.

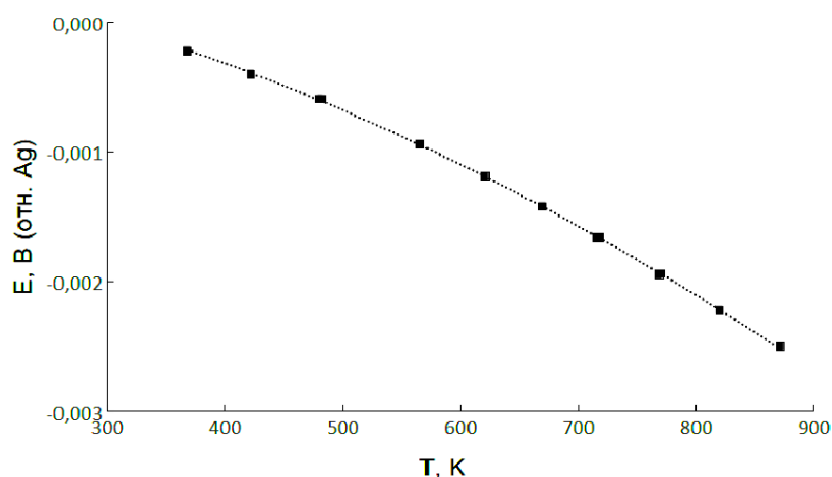


Рис. 3. Температурная зависимость ТЭДС пары Ag-C

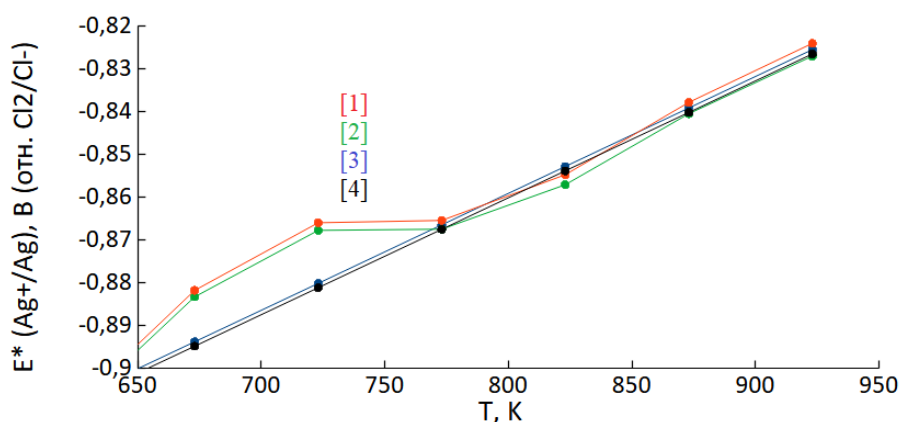
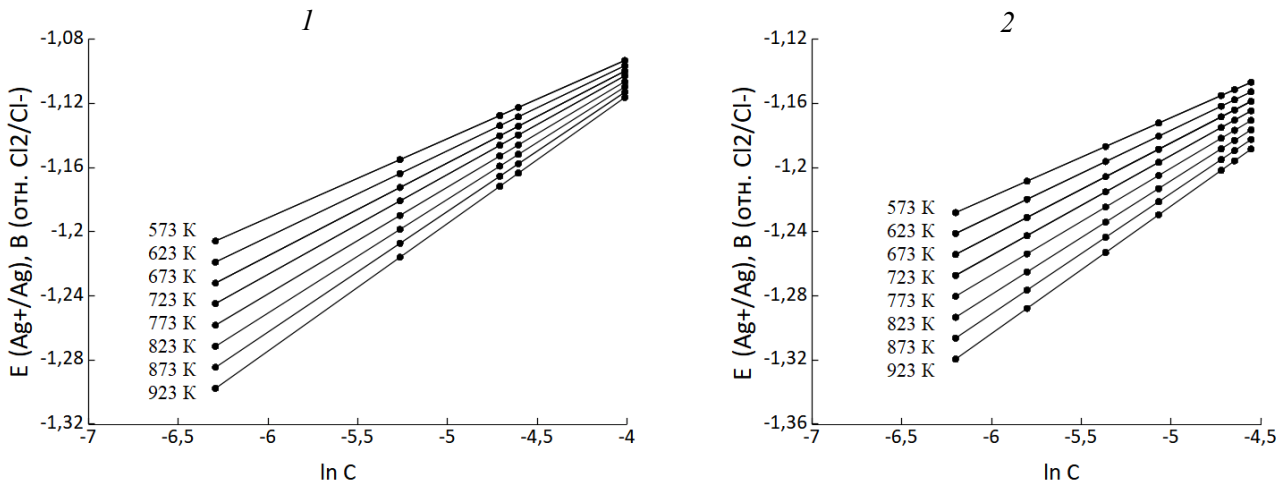


Рис. 4. Температурная зависимость условного стандартного потенциала серебра относительно  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ : 1 — без учёта ТЭДС и давления; 2 — с учётом ТЭДС; 3 — с учётом давления; 4 — с учётом ТЭДС и давления

Как видно из рис. 4, ТЭДС (Ag-C) смещает электродные потенциалы серебра в более электроотрицательную область, причём влияние ТЭДС (Ag-C) возрастает с ростом температуры. Снятие показаний давления атмосферы непосредственно во время измерения равновесного потенциала важно, так как именно эта величина вносит наибольший вклад в разброс точек (хотя скачки давления не превышают 6 мм рт. ст.).

С использованием метода ЦВА получены зависимости равновесного потенциала серебряного электрода от содержания хлорида серебра в сольвенте и температуры (рис. 5).



**Рис. 5.** Равновесные электродные потенциалы серебра в расплавах, измеренные методом ЦВА при разных температурах и различном содержании AgCl: 1 — расплав LiCl-KCl; 2 — расплав LiCl-KCl-CsCl

Угол наклона данных зависимостей совпадает с теоретическим, рассчитанный по уравнению Нернста (табл. 2).

Таблица 2

Угол наклона зависимости равновесного потенциала  
от содержания AgCl при разных температурах

| Температура, К | Угол наклона     |        |                       |        |                                       |
|----------------|------------------|--------|-----------------------|--------|---------------------------------------|
|                | LiCl-KCl (эксп.) |        | LiCl-KCl-CsCl (эксп.) |        | Теоретические углы<br>наклона $RT/nF$ |
|                | ЦВА              | ЭДС    | ЦВА                   | ЭДС    |                                       |
| 573            | 0,0494           | 0,0494 | 0,0494                | 0,0494 | 0,0494                                |
| 623            | 0,0537           | 0,0536 | 0,0537                | 0,0538 | 0,0537                                |
| 673            | 0,0580           | 0,579  | 0,0580                | 0,0580 | 0,0580                                |
| 723            | 0,0623           | 0,0623 | 0,0623                | 0,0623 | 0,0623                                |
| 773            | 0,0666           | 0,667  | 0,0666                | 0,0666 | 0,0666                                |
| 823            | 0,0709           | 0,0709 | 0,0709                | 0,0710 | 0,0709                                |
| 873            | 0,0752           | 0,0752 | 0,0752                | 0,0752 | 0,0752                                |
| 923            | 0,0795           | 0,0795 | 0,0795                | 0,0795 | 0,0795                                |

Данные по методу ЭДС имеют большее отклонение от теоретического, что, возможно, связано с чистотой, качеством хлора из хлорной фабрики либо с неконтролируемостью вентиляции в вытяжном шкафу.

Из экспериментально полученных равновесных потенциалов определены температурная зависимость условного стандартного потенциала серебряного электрода, изменение энергии Гиббса, энтропия и энтальпия реакции образования хлорида серебра в сольвенте, а также коэффициент активности от температуры (табл. 3).

Полученные методом ЦВА значения электродных потенциалов пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  хорошо согласуются как с результатами других авторов, так и с данными, полученными самостоятельно калибровкой эталонным методом измерения ЭДС (рис. 6).

Таблица 3

Расчёт термодинамических параметров

| Термодинамические параметры<br>в расплаве                                      | Расплав                        |                                |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                                                                | LiCl-KCl                       | LiCl-KCl-CsCl                  |
| $E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ , В                                              | $-1,146+4,031 \cdot 10^{-4} T$ | $-1,079+2,732 \cdot 10^{-4} T$ |
| $\Delta G^*_{\text{AgCl (расплав)}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>                  | $-101,832+0,027 T$             | $-104,079+0,026 T$             |
| $\Delta H^*_{\text{AgCl (расплав)}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> | -101,832                       | -104,164                       |
| $\Delta S^*_{\text{AgCl (расплав)}}$ , кДж·моль                                | -0,027                         | -0,026                         |
| $\log \gamma_{\text{AgCl}}$                                                    | $0,052+1,32 T^{-1}$            | $0,052+1,203 T^{-1}$           |

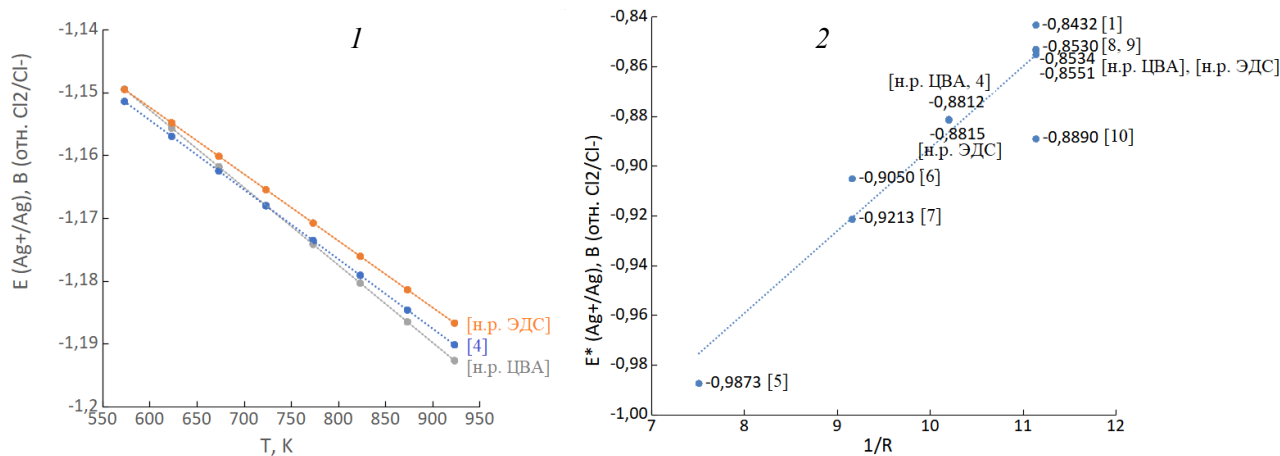


Рис. 6. Сравнение полученных электродных потенциалов серебра с данными других исследователей:  
1 — калибровочные кривые серебряного электрода сравнения в расплаве LiCl-KCl-CsCl (1 мол. % AgCl);  
2 — зависимость  $E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$  от обратного радиуса катионов соли-растворителя

Выводы

Для метода ЦВА определены оптимальные диапазоны параметров для получения воспроизводимых величин потенциала хлора: скорость сканирования, верхняя граница потенциала сканирования при заданной площади поверхности рабочего электрода. В расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl проведена калибровка мембранного серебряного электрода сравнения и получены термодинамические данные по поведению серебра в хлоридных расплавах. Метод является надёжным при сравнении с данными эталонного метода измерения ЭДС и может быть использован для калибровки электродов в различных расплавах в присутствии в них хлоридов исследуемых элементов.

Список источников

1. A new method to determine AgCl (1 % mol)/Ag electrode potential versus the standard chloride electrode potential in a LiCl-KCl eutectic / Ch. Sun [et al.] // Electrochemistry Communications. 2021. Vol. 130. P. 107111.
2. Electrochemical determination of gadolinium and plutonium solvation properties in liquid gallium at high temperature / S. Delpech [et al.] // Nuclear Technology. 2006. P. 1–19.
3. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
4. Электродные потенциалы серебра в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl / Д. С. Мальцев [и др.] // Расплавы. 2014. № 6. С. 36–40.
5. Васин Б. Д., Распопин С. П., Иванов В. А. Растворение серебра в урансодержащих хлоридных расплавах // Тезисы докладов VI Кольского семинара по электрохимии редких и цветных металлов (г. Апатиты, 1989 г.). Апатиты, 1989. С. 88.

6. Flengas S. N., Ingraham T. R. Electromotive force series of metal in fused salts and activities of metal chlorides in 1:1 molar NaCl-KCl solutions // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, No. 8. P. 714–721.
7. Hamer W. J., Malmberg M. S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1956. Vol. 103, No. 1. P. 8–16.
8. Laitinen H. A., Lui C. H. An electromotive force series in molten lithium chloride — potassium chloride eutectic // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, No. 5. P. 1015–1020.
9. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgiya, 1987. 250 с.
10. Fundamental data acquisition toward silver-silver chloride reference electrode / D. Yoon [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, No. 6. P. 159–164.

## References

1. Sun Ch., Xu Q., Zou X., Cheng H., Lu X. A new method to determine AgCl (1 % mol)/Ag electrode potential versus the standard chloride electrode potential in a LiCl-KCl eutectic. *Electrochemistry Communications*, 2021, Vol. 130, pp. 107111.
2. Delpech S., Picard G., Finne J., Walle E., Conocar O., Laplace A., Lacquement J. Electrochemical determination of gadolinium and plutonium solvation properties in liquid gallium at high temperature. *Nuclear Technology*, 2006, pp. 1–19.
3. Smirnov M. V. *Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh elektrolitakh* [Electrode potentials in molten electrolytes]. Moscow, Nauka, 1973, 247 p.
4. Mal'cev D. S., Volkovich V. A., Vladykin E. N., Vasin B. D. Elektroodnye potentsialy serebra v evtekticheskom rasplave LiCl-KCl-CsCl [Electrode potentials of silver in eutectic melt]. *Rasplavy* [Melts], 2014, No. 6, pp. 36–40. (In Russ.).
5. Vasin B. D., Rastopin S. P., Ivanov V. A. Rastvorenie serebra v uransoderzhashchikh hlорidnykh rasplavah [Dissolution of silver in uranium-containing chloride melts]. *Tezisy dokladov VI Kolskogo seminar po elektrokimii redkih i cvetnykh metallov (g. Apatity, 1989 g.)* [Abstracts of the VI Kola Seminar on electrochemistry of rare and non-ferrous metals]. Apatity, 1989, pp. 88. (In Russ.).
6. Flengas S. N., Ingraham T. R. Electromotive force series of metal in fused salts and activities of metal chlorides in 1:1 molar NaCl-KCl solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 1959, Vol. 106, No. 8, pp. 714–721.
7. Hamer W. J., Malmberg M. S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 1956, Vol. 103, No. 1, pp. 8–16.
8. Laitinen H. A., Lui C. H. An electromotive force series in molten lithium chloride — potassium chloride eutectic. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, Vol. 80, No. 5, pp. 1015–1020.
9. Morachevskiy A. G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskih i solevykh sistem* [Thermodynamic of metal and salts molten systems]. Moscow, Metallurgiya, 1987, 250 p.
10. Yoon D., Baggett A., Phongikaroon S., King J., Marsden K. Fundamental data acquisition toward silver-silver chloride reference electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, Vol. 166, No. 6, pp. 159–164.

## Информация об авторе

А. А. Осипенко — инженер.

## Information about the author

A. A. Osipenko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.  
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.