

кремния и их зависимости от потенциала, определяется реакцией окисления молибдена.

В области потенциалов активно-пассивного перехода поведение MoSi_2 -электрода описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' . Подобное поведение является характерным для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви поляризационной кривой. Такое изменение годографов импеданса с потенциалом говорит о пассивирующем действии интермедиата, образующегося в результате реакции. При дальнейшем повышении потенциала электрода спектры импеданса имеют вид емкостной дуги с почти прямолинейным участком при низких частотах.

В области пассивного состояния графики импеданса MoSi_2 -электрода состоят из полуокружности емкостного типа при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах; индуктивная дуга описывает процессы роста оксидной пленки на границе раздела оксид/электролит. Сделан вывод, что анодное поведение MoSi_2 в области пассивного состояния в растворе серной кислоты определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах пленкой SiO_2 , содержащей небольшие включения оксидов металла (вероятно, образуется смешанный оксид $\text{MoO}_x + \text{SiO}_2$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

*Саркисова А.С., Харина Е.А., Дедюхин А.С., Щетинский А.В.,
Ямщиков Л.Ф.*

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Развитие науки и техники тесно связано с успехами в технологии получения высокочистых редкоземельных металлов (РЗМ). Для усовершенствования электрохимических процессов получения, разделения и рафинирования РЗМ необходимо знать их электрохимические и термодинамические свойства в расплавленных солях. Эти данные можно получить с помощью нестационарных потенциометрических методов определения ЭДС.

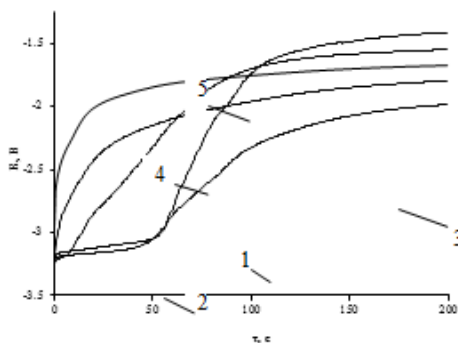
Выбор оптимальных размеров рабочего электрода для получения воспроизводимых данных по равновесным потенциалам является отдельной задачей.

Для определения равновесного потенциала La(III)/La в тройной эвтектике $(\text{Li} - \text{K} - \text{Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$ методом квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС гальванических элементов в качестве рабочего электрода использовали инертный молибденовый электрод, который не образует сплавов с лантаном. За равновесный потенциал принимали среднее значение потенциала плато на хронопотенциометрической кривой.

На рисунке представлены хронопотенциометрические кривые, полученные с использованием рабочих электродов разного размера. Из рисунка видно, что при использовании торцевых молибденовых катодов площадью 3,14 и 38,5 мм² (кривые 3-5) в исследованном температурном интервале даже при больших временах поляризации нет отчетливо выраженного плато, и зафиксировать равновесный потенциал не представляется возможным.

При использовании молибденовой пластинки площадью 322 мм² наблюдается хорошо фиксируемое плато (кривые 1 и 2) даже при сравнительно небольшом времени поляризации. В отдельных случаях были получены отчетливые плато при времени поляризации 10 сек.

Согласно полученным результатам для дальнейших исследований представляется наиболее оптимальным использование в качестве рабочего электрода молибденовой пластинки площадью более 300 мм².



Хронопотенциограммы молибденового катода в расплаве $(\text{Li} - \text{K} - \text{Cs})\text{Cl} - \text{LaCl}_3$. Концентрация $[\text{La}^{3+}] = 1,23 \text{ мас.}\%$.

Потенциал поляризации: $-3,25 \text{ В}$.

1 – Мо пластина 322 мм², время поляризации 30 с, $T = 883 \text{ К}$;

2 – Мо пластина 322 мм², время поляризации 30 с, $T = 699 \text{ К}$;

3 – Мо торцевой электрод 38,5 мм², время поляризации 120 с, $T = 934 \text{ К}$;

4 – Мо торцевой электрод 38,5 мм², время поляризации 120 с, $T = 741 \text{ К}$;

5 – Мо торцевой электрод 3,14 мм², время поляризации 120 с, $T = 933 \text{ К}$