

УДК 536:54.143:541.135

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-02>

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор технічних наук, Міжнародний Європейський університет, м. Київ. ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Нестеренко Тетяна Миколаївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, Міжнародний Європейський університет, м. Київ. ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, Міжнародний Європейський університет, м. Київ. ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Воляр Роман Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-7299-0053

## ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ПОРІВНЯННЯ З $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕМБРАНОЮ У ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ

Сформульовано чотири умови застосування електродної системи в якості електрода порівняння: відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи. Враховуючи фізико-хімічні властивості вольфраматно-молібдатних систем у якості електролітів електродів порівняння, обрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато- (молібдато-) вмісні розплави. В якості мембрани електрода порівняння використано матеріал на основі  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Доведено стійкість цього матеріалу як у кислих, так і в основних розплавах. Експериментально визначено температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани: 723-1073 K.

Зроблено припущення, що потенціал платино-кисневого електрода з мембраною на основі  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  визначається парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. Розраховано значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі. Вони не перевищують  $3 \cdot 10^{-3}$  В. Дифузійні потенціали досягають стаціонарного значення протягом декількох хвилин. Потенціал кисневого електрода відносно електрода порівняння визначатиметься відношенням активностей іонів  $\text{O}^{2-}$  в досліджуваному розплаві та в розплаві електрода порівняння.

Для перевірки оборотності запропонованої системи проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Відсутність гістерезису на мікрополяризаційних кривих доводить оборотність запропонованої електродної системи. Експериментально доведено стабільність та відтворюваність значень потенціалів.

Використання кисневого електрода порівняння з  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембраною в розплавах, що містять сполуки карбону, бору, силіцію, молібдену та вольфраму, дозволить більш обґрунтовано вирішити питання керування та суміщення потенціалів процесів електровідновлення цих сполук. Останнє дасть змогу практично реалізувати технологію високотемпературного електрохімічного синтезу карбідів, боридів та силіцидів молібдену та вольфраму в розплавах солей.

Ключові слова: електрод порівняння, розплави солей, йони кисню,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  мембрана, потенціал електрода.

*Вступ.* Проблема створення надійного і зручного індикаторного електрода для визначення активності оксигенових іонів досі не вирішена. Його необхідність для вивчення термодинамічних та електрохімічних властивостей оксигеновмісних сполук не викликає сумнівів. У оксигеновмісних розплавах в якості електродів порівняння

застосовують кисневі електроди різної конструкції. Проте лише мембранні електроди дають змогу отримувати достовірну інформацію про активність іонів кисню в досліджуваних розплавах. Зазвичай як мембрану використовують твердий електроліт –  $ZrO_2$ , стабілізований різними добавками і придатний до переходу через нього іонів кисню. Однак, застосування мембранних електродів у різних розплавах найчастіше приймається апріорно, без урахування умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння [1–3].

Літературний огляд робіт [4–6], присвячених кислотно-основним властивостям оксигеновмісних розплавлених електролітів, дозволив нам сформулювати чотири такі умови. На нашу думку, за значущістю вони розташовуються в наступному порядку:

- 1) відповідність електродної системи виду вимірювань;
- 2) інертність матеріалів електродної системи;
- 3) стабільність та відтворюваність значень потенціалів;
- 4) оборотність електродної системи.

*Результати та їх обговорення.* Для виконання першої умови необхідно врахувати такі фізико-хімічні властивості вольфраматно-молібдатних систем. Розплавлені системи, що вивчаються, є термічно стійкими, мають високі значення густини ( $Na_2WO_4$  – (3,61–3,85) г/см<sup>3</sup>;  $Na_2MoO_4$  – (2,57–2,81) г/см<sup>3</sup>), електропровідності (0,84 Ом/см для розплаву  $Na_2WO_4$  і 0,71 Ом/см для розплаву  $Na_2MoO_4$  при температурі 1000 К) та досить високі значення потенціалів розкладання (1,53 В для розплаву  $Na_2WO_4$  та 1,39 В для розплаву  $Na_2MoO_4$  при температурі 1000 К). Вони характеризуються також невисокими значеннями температури плавлення (971 К для  $Na_2WO_4$  і 960 К для  $Na_2MoO_4$ ) та в'язкості (8,36 мН·с/м<sup>2</sup> для розплаву  $Na_2WO_4$  і 5,35 мН·с/м<sup>2</sup> для розплаву  $Na_2MoO_4$  при температурі 1000 К) [7,8].

Враховуючи ці особливості, в якості електролітів електродів порівняння нами обрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато- (молібдато-) вмісні розплави певного складу.

Як мембрану у вольфраматно-молібдатних розплавах, що містять іони натрію, ми вперше використали матеріал на основі  $\beta-Al_2O_3$  ( $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$ ). Він є твердим електролітом, що має провідність за йонами натрію. На відміну від скляних і кварцово-глиноземних матеріалів, стійких лише в кислих розплавах, та бор нітриду, оксидів магнію і цирконію, стійких лише в основних розплавах, запропонований матеріал є інертним в обох типах розплавів [9, 10]. Це доведено нами експериментально у всіх оксидних і оксигалогенідних розплавах, що містять метали VI-A групи. Лише у фторовмісних розплавах матеріал на основі  $\beta-Al_2O_3$  починає втрачати стійкість до корозії, і для його захисту його від корозії ми додатково використовували безпористі графітові матеріали марки МПГ-7 [8].

Експериментально також ми визначили температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани. За температур  $T < 723$  К опір матеріалу значно зростає ( $R > 10^{-14}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) і електродна реакція стає необоротною. За температур  $T > 1373$  К значно зростає частка електронної провідності матеріалу, а також починається випаровування оксидів платини (при використанні цього металу в якості матеріалу електрода).

Зважаючи на сказане вище, можна припустити, що потенціал платино-кисневого електрода з мембраною на основі  $\beta-Al_2O_3$  визначатиметься парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. У разі повітряної атмосфери він залежатиме від активності іонів кисню у розплавах  $Na_2WO_4$ - $WO_3$  і  $KCl$ - $NaCl$ - $Na_2WO_4$ .

Якщо один з електродів електрохімічної комірки



напівзанурений у розплав незмінного складу ( $n = const$ ) з відомою активністю оксигенових іонів, вираз для потенціалу кисневого електрода, що встановився, можна записати наступним чином:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[O^{2-}]}, \quad (2)$$

де  $E$  – електродний потенціал кисневого електрода;  $E^0$  – стандартний електродний потенціал кисневого електрода;  $P_{O_2}^{1/2}$  – парціальний тиск кисню над розплавом;

$[O^{2-}]$  – концентрація іонів кисню в розплаві;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура розплаву;  $F$  – стала Фарадея.

Якщо проводити дослідження в атмосфері повітря при постійному парціальному тиску кисню над розплавом ( $P_{O_2} = 21,3$  кПа), то рівняння (2) набуде вигляду

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg[O^{2-}]^{-1}. \quad (3)$$

Різниця потенціалів між платино-кисневими електродами відповідає виразу:

$$E = E_a + E_d, \quad (4)$$

де  $E_a$  – різниця потенціалів, зумовлена різною активністю іонів  $O^{2-}$ :

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln(a_{O^{2-}}/a_{O^{2-}}^0); \quad (5)$$

$a_{O^{2-}}$  і  $a_{O^{2-}}^0$  – активності іонів кисню в розплавах двох різних складів;  $E_d$  – дифузійний потенціал:

$$E_d = -\sum \int_{a^0}^a \frac{t_j RT}{z_j F} d \ln a_j, \quad (6)$$

де  $t_j$  – числа переносу,  $a_j$  – активність  $j$ -ого сорту іонів;  $z_j$  – заряд  $j$ -ого сорту іонів.

Можна припустити, що через громіздкість комплексних угруповань, які існують у досліджуваних розплавах, у процесі перенесення струму основну роль повинні відігравати катіони лужного металу, тобто  $t_{Me^+} \approx 1$ . Перенесення струму електронами при такому розгляді, природно, не враховуємо. Таке припущення експериментально підтверджено роботами [11, 12], присвяченими вивченню електроміграції іонів у полівольфраматних розплавах.

З рівнянь (5) та (6) випливає, що

$$E = \frac{RT}{2F} \ln(a_{O^{2-}}/a_{O^{2-}}^0) + \frac{RT}{F} \ln(a_{O^{2-}} + a_{O^{2-}}^0). \quad (7)$$

Оскільки концентрації іонів лужного металу в розплавах мало відрізняються, а самі іони не зв'язані в міцні комплекси, то величина дифузійного потенціалу між досліджуваним розплавом і розплавом незмінного складу повинна бути мізерно мала.

На основі експериментальних даних у роботах [13, 14] розраховані значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі, що відокремлює розведені розчини солей у розплавах NaCl або еквімолярної суміші NaCl-KCl від чистого розчинника. Показано, що для розбавлених хлоридів і фторидів багатьох металів (Pb, Cd, Zn, Ag, Hf, U, La, Mg) дифузійні потенціали не перевищують  $3 \cdot 10^{-3}$  В, тобто знаходяться в межах точності вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) відповідних гальванічних елементів. У дослідженнях [13, 14] також показано, що ці дифузійні потенціали в умовах роботи гальванічних елементів досягають стаціонарного значення за кілька хвилин. Причому зі збільшенням товщини діафрагми час досягнення стаціонарного потенціалу зростає.

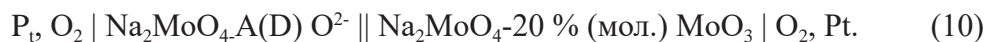
З урахуванням зазначеного вище, потенціал кисневого електрода в ланцюзі (1) відносно електрода порівняння визначатиметься відношенням активностей іонів  $O^{2-}$  в досліджуваному розплаві та в розплаві електрода порівняння

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln(a_{O^{2-}}/a_{O^{2-}}^0). \quad (8)$$

Оскільки активність кисневих іонів визначається рівновагою міжіонних реакцій типу  $mMoO_4^{2-} \leftrightarrow Mo_mO_{3m+1}^{2-} + (m-1)O^{2-}$ , які відбуваються у розплавлених оксидних системах, тому із залежності потенціалу кисневого електрода від співвідношення активностей іонів  $O^{2-}$  можна оцінити концентрації різних форм іонів у розплаві.

Як було показано вище, при невеликих концентраціях акцепторів оксигенових іонів вольфраматно-молібдатний розплав складається, в основному, з іонів  $Na^+$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Mo_2O_7^{2-}$  і  $O^{2-}$ . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність іонів  $Mo_3O_{10}^{2-}$ ,  $Mo_4O_{13}^{2-}$  та інших складніших угруповань.

Для перевірки оборотності запропонованої системи проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Вивчення реакцій електрохімічної рівноваги (кількісна перевірка оборотності) виконано шляхом вимірювання ЕРС наступних електрохімічних ланцюгів:



Вимірювання ЕРС ланцюга (10) було проведено за температури 1173 К. В якості донорів кисневих іонів використовували калій карбонат, калій гідроксид, натрій гідроксид. При побудові залежностей потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації іонів  $\text{O}^{2-}$  вважали, що остання еквівалентна кількості доданого карбонату або лугу. Для подальших розрахунків параметрів рівноваг необхідно знати залежність ЕРС ланцюгів (9) та (10) від рівноважного значення молярності оксид-іону. В результаті експериментів з градування в електродній системі добавками калій гідроксиду, натрій гідроксиду та калій карбонату отримані набори даних для побудови градувальної залежності  $E - p\text{O}$ . Градувальну залежність отримували у вигляді:

$$E = E_0 + kp\text{O}. \quad (11)$$

Обробку потенціометричних даних проводили в такий спосіб. Спочатку розраховували початкову молярність  $\text{O}^{2-}$ , відповідну наважці титранту, за формулами:

$$m_{\text{O}^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{\text{MOH}}}{2 \cdot M_{\text{MOH}} \cdot W_{\text{розпл}}}, \quad (12)$$

$$m_{\text{O}^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot W_{\text{розпл}}}, \quad (13)$$

де  $m$  – молярність компонента, моль/кг;  $W$  – наважка речовини, г;  $M$  – молярная маса титранту, г/моль.

Після цього розраховували  $p\text{O}$  та рівноважне значення молярності оксид-іону в досліджуваному розплаві:

$$p\text{O} = \frac{E - E^0}{R}, \quad (14)$$

$$m_{\text{O}_2} = 10 - \frac{E - E^0}{R}. \quad (15)$$

Отримані розрахункові дані дали змогу визначити молярність витраченого оксид-іона (еквівалентну кількості основи або оксиду, що утворився),  $m_{\text{O}^{2-}}^0 - 10^{-p\text{O}}$ .

Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації іонів оксигену у випадку різних донорів оксигенових іонів для обох видів розплавів наведено на рис. 1, з якого видно, що залежності зміщені одна відносно одної на певне значення потенціалу за однакової концентрації донорів оксигенових іонів.

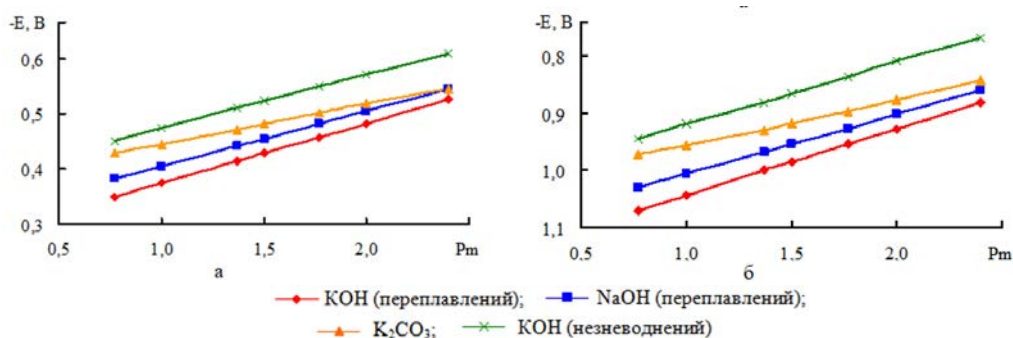


Рисунок 1 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода з  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  мембраною від концентрації йонів оксигену у розплавах  $\text{KCl-NaCl}$  (а) та  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (б) за температури 1173 К

Це пояснюється різною донорною здатністю застосовуваних речовин (зсув залежностей для переплавлених калій гідроксиду і натрій гідроксиду, калій карбонату). Одночасно настільки велика різниця потенціалів платино-кисневого електрода при однакових вмістах лугу (залежності для переплавленого і незневодненого калій гідроксиду), очевидно, демонструє роль води в донорно-акцепторних переходах іона кисню. Очевидно, що вода в досліджуваних системах виявляє амфотерні властивості. Акцепторною здатністю води щодо іона кисню можна пояснити той факт, що залежність для калій карбонату розташовується нижче, ніж залежність для незневодненого лугу. Слід також зазначити їх зближення при зменшенні концентрації донора. При цьому створюються сприятливі умови для дисоціації карбонату та гідроксиду, а також повного видалення вуглекислоти та води з розплаву. Теоретичні значення передлогарифмічних коефіцієнтів у рівнянні Нернста (2) повинні становити 106 мВ для ланцюга (9) та 116 мВ для ланцюга (10). Експериментальні значення для ланцюга (9) становлять 104–120 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 75–90 мВ у разі використання  $K_2CO_3$  і 95–108 мВ в разі водного KOH. Експериментальні значення передлогарифмічних коефіцієнтів ланцюга (10) становлять 116–124 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 65–80 мВ у разі  $K_2CO_3$  і 106–116 мВ у разі водного KOH. Збіг експериментальних значень з теоретичними дає змогу припустити, що визначальним процесом на платино-кисневому електроді за цих умов є рівновага між адсорбованим на поверхні платини киснем і оксигеновими іонами в розплаві.

При цьому вірним є припущення, що введений у розплав луг розкладається незворотно і концентрація кисневих іонів еквівалентна концентрації калій гідроксиду. Помітне зменшення експериментального нахилу залежності  $E-IgC$  при застосуванні карбонат-іона як донора оксигенових іонів вказує на те, що кислотно-основна реакція розкладання карбонат-іона на  $CO_2$  і  $O^{2-}$  зі збільшенням концентрації  $CO_3^{2-}$  відбувається повністю.

Додатковим доказом оборотності запропонованої електродної системи є мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електрода (рис. 2).

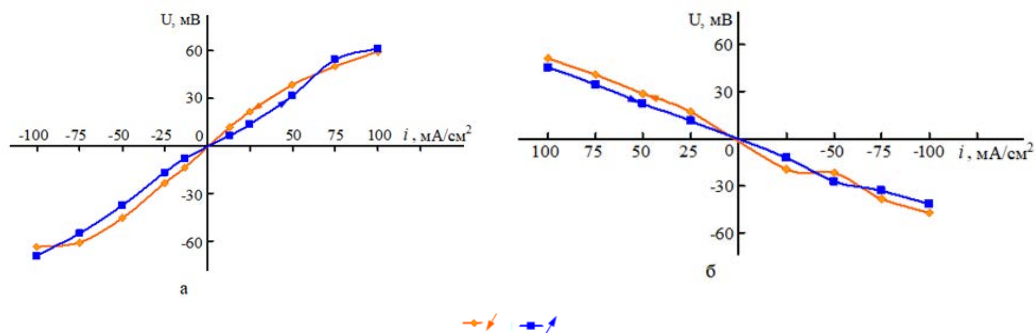


Рисунок 2 – Мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електрода в розплавах KCl-NaCl-0,1 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (а) та Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-0,2 WO<sub>3</sub> (б)

Відсутність гістерезису підтверджує оборотність. Стабільність та відтворюваність значень потенціалів ми також довели експериментально. Надійність матеріалу на основі  $\beta-Al_2O_3$  доведена також вимірюванням ЕРС систем:



Рівність нулю ЕРС цих систем при  $n=n^0$  підтверджує ідентичність досліджуваного розплаву та розплаву електрода порівняння в цьому разі. Цим також підтверджується експериментальний факт, що значення дифузійних потенціалів на діафрагмі дуже малі і знаходяться у межах точності вимірювання ЕРС.

Таким чином, виконання всіх чотирьох умов застосування електродної системи в якості електрода порівняння дозволяє нам рекомендувати платино-кисневі електроди з мембраною на основі матеріалу  $\beta-Al_2O_3$  для застосування у вольфраматно-молібдатних розплавах.

*Висновки.*

1. Показано, що відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи є чотирма умовами для застосування електродної системи в якості електроду порівняння.

2. Підбрано склади розплавів на основі натрій вольфрамату і хлоридно-вольфрамато- (молібдато-) вмісних розплавів у якості електролітів для кисневих електродів порівняння.

3. Теоретично та експериментально доведено можливість використання матеріалу на основі  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в якості мембрани кисневих електродів порівняння в вольфрамато- (молібдато-) вмісних розплавах.

4. Показано, що дифузійні потенціали на пористій діафрагмі практично не впливають на точність результатів вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

5. Вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні вимірювання підтвердили оборотність запропонованої електродної системи.

**Бібліографічний перелік**

1. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. Handbook of Reference Electrodes. Springer Berlin, Heidelberg, 2015. 356 p.

2. Bhatt A. I., Snook G. A. Reference Electrodes for Ionic Liquids and Molten Salts. *Handbook of Reference Electrodes* / edited by G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. Springer Berlin, Heidelberg, 2013. P. 189–227. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7).

3. Stern K. H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook* / edited by S. D. Cramer, B. S. Covino, Jr. Eds. ASM International, 2003. V. 13A. P. 31–33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581.

4. Acidic-basic Interactions in Tungstate Melts Based on Tungsten Electroplating out of them / V. A. Onischenko et al. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2014. V. 45. P. 1030–1038. DOI: <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>.

5. Cherginets V. L. Oxo-acidity in Ionic Melts. *Russian Chemical Reviews*. 1997. V. 66, Iss. 7. P. 597–612. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n07ABEH000297>.

6. Cherginets V. Oxo-acidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.

7. Sohal M. S., Ebner M. A., Sabarwall P., Sharpe P. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p.

8. Malyshev V. V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA group metals and their compounds in ionic melts: monograph. Kyiv: "Ukraine" University, 2004. 326 p.

9. Riedel R. Handbook of Ceramic Hard Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p.

10. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing and Properties. Academic Press, 2013. 585 p.

11. Daněk, V. Electrical Conductivity. *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*. Elsevier Science, 2006. P. 327–357. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452116-3/50009-X>.

12. Tamaki S., Matsunaga S., Kusakabe M. Electrical Conductivity of Molten Salts and Ionic Conduction in Electrolyte Solutions. *Electromagnetic Field Radiation in Matter*. / edited by W. G. Fano, A. Razzitte, P. Larocca. IntechOpen, University of Buenos Aires, 2020. 152 p.

13. Kwon S. Y., Hill R. J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. *Calphad*. 2021. V. 72. 102246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>.

14. Zhang Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2010. V. 72. P. 5–59. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.2>.

**Malyshev Victor**, professor, doctor of technical sciences, International european university. ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Nesterenko Tetiana**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Shakhnin Dmytro**, associate professor, candidate of chemical sciences, International european university. ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Gab Angelina**, associate professor, candidate of chemical sciences, International european university. ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Volyn Roman**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-7299-0053

### JUSTIFICATION OF THE APPLICATION OF OXYGEN ELECTRODE COMPARISON WITH $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ MEMBRANE IN TUNGSTEN-MOLYBDATE MELTS

Four conditions for using the electrode system as a reference electrode are formulated: compliance of the electrode system with the type of measurements; inertness of electrode system materials; stability and reproducibility of potential values; reversibility of the electrode system. Taking into account the physicochemical properties of tungstate-molybdate systems, melts based on sodium tungstate and chloride tungstate-(molybdate)-containing melts were selected as electrolytes for comparison electrodes. As a membrane of the reference electrode, a material based on  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) was used. The stability of this material in both acidic and basic melts has been proven. The temperature limits for the use of this material as a membrane have been determined experimentally: 723-1073 K.

It is assumed that the potential of a platinum-oxygen electrode with a membrane on the base of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is determined by the partial pressure of oxygen in the atmosphere inside the membrane tube. Calculated values of the diffusion potentials on the porous diaphragm. They do not exceed  $3 \cdot 10^{-3}$  V. Diffusion potentials reach a stationary value within several minutes. The potential of the oxygen electrode relative to the reference electrode will be determined by the ratio of  $\text{O}^{2-}$  ion activities in the investigated melt and in the melt of the reference electrode.

To check the reversibility of the proposed system, the study of electrochemical equilibrium on platinum electrodes and their micropolarization studies were conducted. The absence of hysteresis on the micropolarization curves proves the reversibility of the proposed electrode system. The stability and reproducibility of potential values have been experimentally proven.

The use of a comparison oxygen electrode with a  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane in melts containing compounds of carbon, boron, silicon, molybdenum, and tungsten will allow for a more reasonable solution to the issue of controlling and combining the potentials of the electroreduction processes of these compounds. The latter will make it possible to practically implement the technology of high-temperature electrochemical synthesis of carbides, borides and silicides of molybdenum and tungsten in molten salts.

Key words: reference electrode, salt melts, oxygen ions,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane, electrode potential

Стаття надійшла до редакції 19.10.2023 р.