

УДК 541.13

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВАХ LiCl–KCl и LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>O

© 2021 г. А. Р. Муллабаев<sup>а, \*</sup>, В. А. Ковров<sup>а</sup>, Н. Г. Молчанова<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: albert\_06@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 18.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

Исследованы анодные процессы на платиновом электроде в расплавах 80LiCl–20KCl и 80LiCl–20KCl + Li<sub>2</sub>O (мол. %) в зависимости от температуры методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза. Результаты экспериментов в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li<sub>2</sub>O показали, что платина начинает анодно растворяться с образованием ионов Pt<sup>2+</sup> при потенциале 3.14 В и температуре 550°C, и при потенциале 3.04 В относительно Li<sup>+</sup>/Li при 650°C. В расплавах с добавкой Li<sub>2</sub>O при потенциалах 2.40–2.43 В относительно Li<sup>+</sup>/Li происходит двухстадийное окисление платины с образованием Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub> со скоростью 4.96 мг/см<sup>2</sup> · ч. Скорость образования Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub> и выход по току кислорода при потенциале 2.8 В относительно Li<sup>+</sup>/Li и температуре 650°C составляют 23.5 мг/см<sup>2</sup> · ч и 96.15% соответственно. Увеличение температуры электролита приводит к потерям анодного материала.

*Ключевые слова:* оксидно-галогенидные расплавы, анодные процессы, платиновый анод, хлорид лития, оксид лития

DOI: 10.31857/S0235010621060074

### ВВЕДЕНИЕ

Расплавы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов широко используются для электрохимического восстановления различных металлов из их оксидов. В этом методе щелочной или щелочноземельный металл, получаемый на катоде, восстанавливает оксид восстанавливаемого металла. На практике чаще всего пользуются расплавами хлоридов щелочных металлов. Анодным материалом в этих расплавах является графит [1]. Электролизные испытания углеродных материалов в оксидно-хлоридных расплавах показали, что их использование в качестве анода возможно [2, 3], но образование карбонат-иона в расплаве LiCl–Li<sub>2</sub>O неизбежно приводит к образованию углерода на катоде, что сопровождается снижением катодного выхода по току и загрязнением целевого продукта углеродом.

В качестве кандидатных материалов инертных анодов для электролиза оксидно-галогенидных расплавов в последние годы рассматриваются металлические электроды, оксиды металлов и их смеси. Практически все исследованные металлические аноды, изготовленные из индивидуальных металлов, таких как железо, никель, медь, хром, и из сплавов на их основе (за исключением некоторых благородных металлов), являются нестойкими в атмосфере кислорода при высокой температуре [4–7]. Продукты коррозии анода загрязняют электролит и катодный продукт.

Известно успешное применение платины как инертного анода при получении алюминия в расплавах на основе  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В работах [8, 9] показана инертность платины как анодного материала, и высокая стабильность работы в условиях электролиза ( $750^\circ\text{C}$  и больше), а также высокие рабочие плотности тока [10]. В большинстве работ по пирохимической переработке окисленного ядерного топлива в среде  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  практически всегда используются аноды из платины [11–14]. Следует отметить, что данные разных авторов о природе анодных процессов на платине в расплавах  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  значительно расходятся, а влияние температуры на анодные процессы изучены мало. Хорошо известно, что снижение температуры процесса электролиза приводит к увеличению коррозионной стойкости анодных материалов. Добавка  $\text{KCl}$  в расплав  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  в количестве 20 мол. % снижает температуру ликвидуса почти на  $100^\circ\text{C}$ , при этом растворимость оксида лития в расплаве при  $550^\circ\text{C}$  согласно работам [15–17] имеет значительную величину.

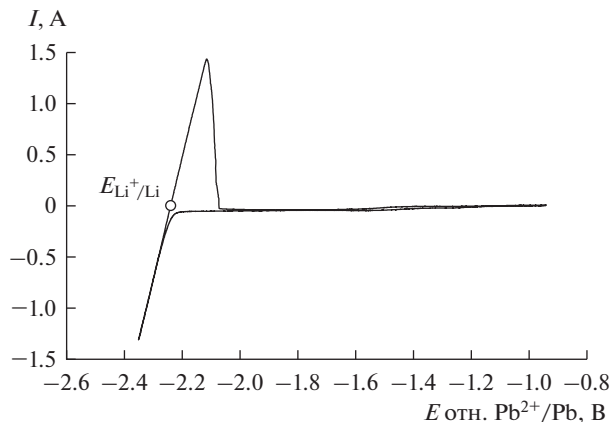
Целью настоящей работы являлось исследование анодных процессов на платине в расплаве  $80\text{LiCl-}20\text{KCl}$  (мол. %) с добавкой  $\text{Li}_2\text{O}$  в зависимости от температуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с подготовкой реагентов к работе, и экспериментальные исследования проводили в аргоновом перчаточном боксе “Спекс ГБ” (ЗАО “Спектроскопические системы”, РФ) с контролируемой атмосферой ( $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$ ).  $\text{KCl}$  (99.8 мас. %, ООО “Михайловский завод химических реактивов”, РФ) предварительно переплавляли в стеклоглеродном тигле.  $\text{LiCl}$  (99.5 мас. %, FMC, Великобритания) перед использованием тщательно сушили при нагревании под вакуумом. После сушки  $\text{LiCl}$  переплавляли в стеклоглеродном стакане. Сухие и переплавленные реагенты очищали от примесей методом зонной перекристаллизации. После очистки  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$  имели чистоту 99.90 и 99.95 мас. % соответственно.  $\text{Li}_2\text{O}$  (99.5 мас. %, Alfa Aesar) очистке не подвергали. Готовые к работе реагенты хранили в аргоновом перчаточном боксе.

Изучение анодных процессов в расплавах  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  проводили методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическая ячейка представляла собой кварцевую пробирку с газоходом для подачи газа ( $\text{Ar}$  99.999%). Сверху пробирку герметично закрывали фторопластовой пробкой, в которой были изготовлены порты для ввода электродов. К нижней части пробки прикрепляли теплоотражающие экраны, изготовленные из листового никеля (марка НП2). Контейнером для расплава служил тигель из  $\text{MgO}$ . Все керамические изделия перед экспериментами прокаливали при  $1000^\circ\text{C}$  для удаления влаги и хранили в аргоновом перчаточном боксе. Газ из ячейки откачивали с помощью мембранного компрессора и подавали в автоматический регулятор парциального давления кислорода Zirconia-M (ООО “Исследовательские Технологии”, РФ). Автоматический регулятор парциального давления кислорода работал в режиме измерения концентрации молекулярного кислорода в газовой фазе.

В качестве рабочего электрода для поляризационных исследований использовали платиновую проволоку диаметром 1.00 мм (чистота 99.99%, ОАО “РЗ ОЦМ”, РФ). Трехфазную границу (платина–расплав–газ) платинового электрода изолировали фрагментом керамической трубки из  $\text{MgO}$  длиной 50 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения, представляющего собой металлический свинец (марка С0), находящийся под слоем расплава ( $\text{LiCl-KCl}$ )<sub>эвт</sub>–30 мол. %  $\text{PbCl}_2$ . Контейнером для электрода сравнения служил чехол из  $\text{MgO}$ . Потенциалосъемником служила молибденовая проволока (марка МЧ), экранированная от контакта с хлоридным расплавом керамической трубкой из  $\text{MgO}$ . Потенциал электро-



**Рис. 1.** Катодная кривая на молибдене в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li<sub>2</sub>O, температура 650°C, скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

да сравнения калибровали относительно потенциала выделения лития на молибденовом электроде в исследуемом расплаве.

Противоэлектродом служил расплавленный свинец (марка С0), помещенный в чехол из керамики MgO. В чехле над расплавленным свинцом имелись сквозные отверстия для доступа электролита к электроду. Токоподвод к свинцу – молибденовая проволока, изолированная от расплава трубкой из MgO. Такая конструкция противоэлектрода обеспечивала выделение лития в катодном процессе только на границе свинец–солевой расплав с образованием сплава Pb–Li.

Для измерения температуры расплава использовали образцовую термopару типа ППО Pt–Pt(10% Rh) в никелевом чехле. Во всех измерениях колебания температуры электролита не превышали ±3°C. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT-302N (Metrohm, Нидерланды).

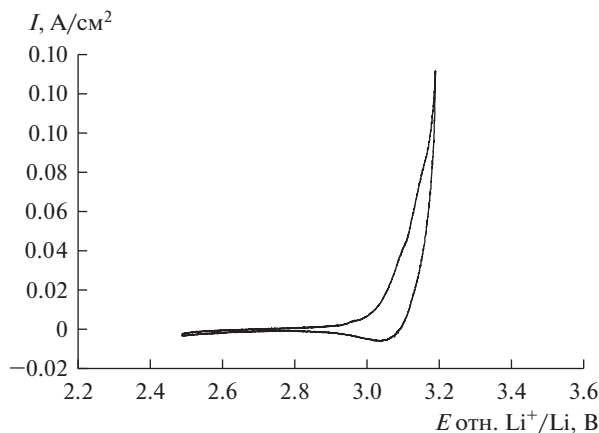
Навески реагентов взвешивали на аналитических весах Shimadzu AX200 в аргонном перчаточном боксе и там же помещали в стакан из MgO. Собранную в аргонном боксе герметичную ячейку помещали в реторту бокса. Ячейку нагревали до температуры 550 или 650°C. После достижения температуры 550 или 650°C (по показаниям терморегулятора) в расплав погружали термopару и точно устанавливали температуру. После стабилизации температуры расплав оставляли на 1 ч для растворения Li<sub>2</sub>O.

Концентрацию Li<sub>2</sub>O в пробах расплавов определяли методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Элементный анализ подготовленных реагентов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Рентгенофазовый анализ был выполнен на приборе Miniflex 600 (Rigaku, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Поляризационные измерения в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li<sub>2</sub>O*

Поляризационные измерения в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %), не содержащем Li<sub>2</sub>O, проводили методом циклической вольтамперометрии. На рис. 1 показана катодная кривая, снятая для калибровки электрода сравнения на молибдене в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) при температуре 650°C. На графике, представленном на рис. 1, наблюдается резкое увеличение тока в катодной области при потенциале –2.23 В от-



**Рис. 2.** Анодная кривая, снятая на Pt в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li<sub>2</sub>O, температура 650°C. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

носителем свинцового электрода сравнения, связанное с выделением металлического лития на электроде согласно уравнению (1):

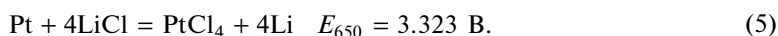
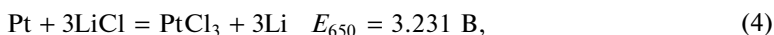
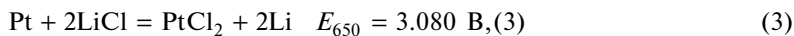


При обратной развертке потенциала происходит растворение металлической фазы лития по уравнению (2):



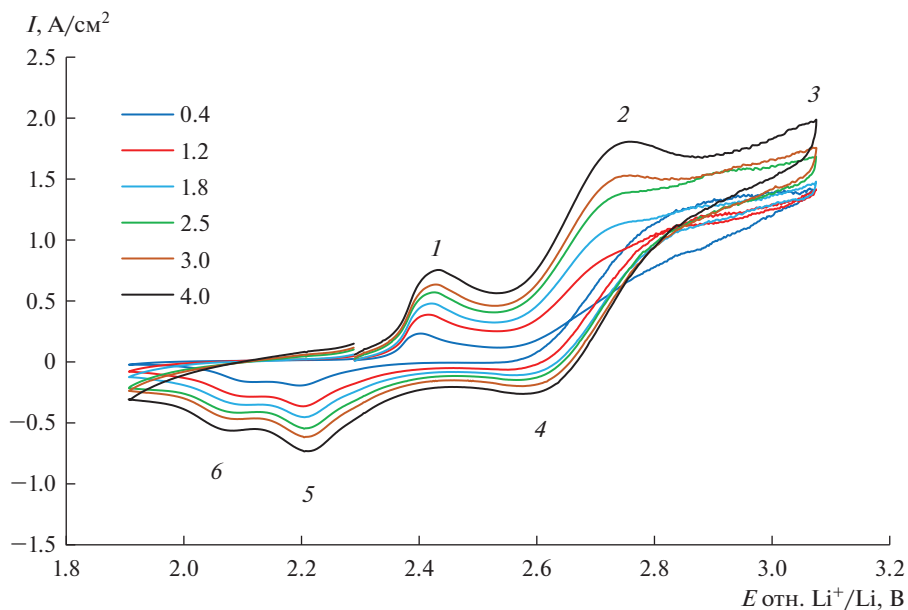
Таким образом, потенциал свинцового электрода сравнения относительно потенциала металлического лития составляет 2.24 В. Следует отметить, что используемый в этом исследовании электрод сравнения отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала. В данной работе все потенциалы представлены относительно пары Li<sup>+</sup>/Li.

Ниже представлены суммарные уравнения реакций, которые могут протекать в электрохимической ячейке при электролизе расплава на основе LiCl с платиновым анодом, а также стандартные потенциалы этих реакций при температуре 650°C, которые были рассчитаны из термодинамических данных [18]:



Анодная кривая, снятая на платине в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %), представлена на рис. 2. В области потенциала около 3.0 В наблюдается резкое увеличение тока, связанное с электрохимическим растворением платины по реакции (3), поскольку на аноде в первую очередь, будет протекать электродный процесс с наиболее электроотрицательным потенциалом. При обратной развертке потенциала наблюдается катодная волна при 3.04 В, обусловленная восстановлением ионов Pt<sup>2+</sup> до металлической Pt.

Потенциал растворения платины по реакции (4) с образованием PtCl<sub>2</sub>, рассчитанный из термодинамических данных, составляет 3.04 В при температуре 650°C. Потен-



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы, снятые на Pt электроде в расплаве 80LiCl–20KCl + 1.58Li<sub>2</sub>O (мол. %) при температуре 650°C. Скорость развертки потенциала (В/с) указана в легенде графика.

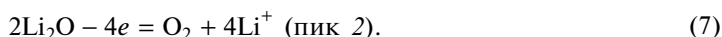
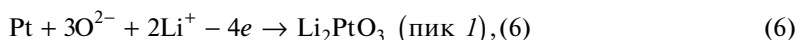
циал анодного растворения Pt, определенный из поляризационных измерений, составил 3.05 В, что хорошо согласуется с расчетным значением.

В расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) при температуре 550°C получены аналогичные кривые для анодного растворения платины и катодного восстановления лития. Потенциал растворения платины, рассчитанный из термодинамических данных, и определенный экспериментально, составляет 3.13 и 3.14 В соответственно.

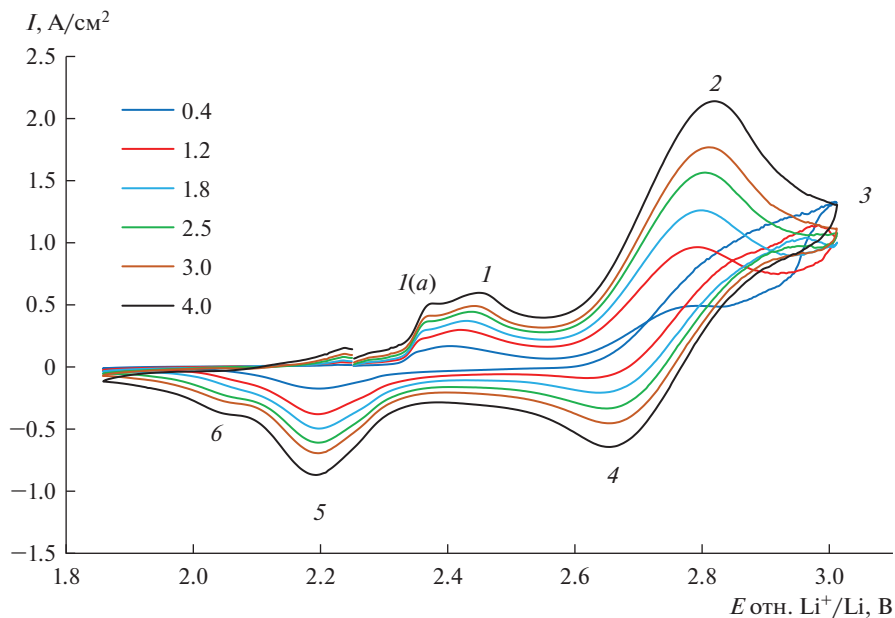
#### *Анодный процесс на платине в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) с добавкой Li<sub>2</sub>O*

Анодное поведение платины в расплавах 80LiCl–20KCl с добавкой 1.6Li<sub>2</sub>O (мол. %) было исследовано методом циклической вольтамперометрии. Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на платиновом электроде при температурах 650 и 550°C, показаны на рис. 3 и 4.

Циклические вольтамперограммы, снятые на платиновом электроде при 650 и 550°C в расплаве 80LiCl–20KCl + 1.58Li<sub>2</sub>O (мол. %), имеют схожий вид. На всех вольтамперограммах при прямой и обратной развертках потенциала наблюдается несколько пиков. В работах [11, 12, 19, 20] сообщалось об их природе. Согласно данным этих работ, пики 1 и 2 соответствуют следующим электродным реакциям:



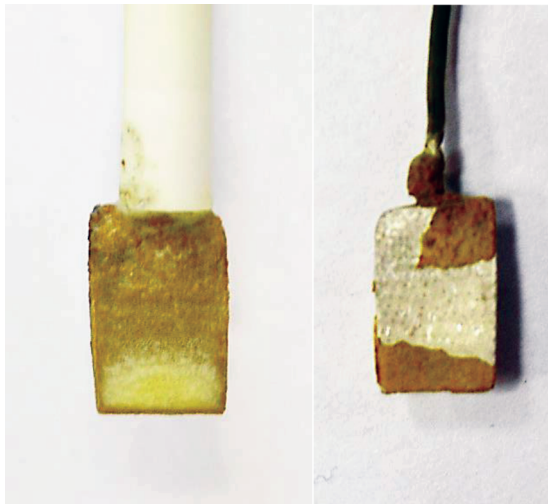
В данном исследовании природу пиков 1 и 2 устанавливали с помощью потенциостатического электролиза при соответствующем потенциале пика тока. Потенциостатический электролиз при потенциале пика 1 (2.41 В относительно пары Li<sup>+</sup>/Li) проводили на Pt электроде в виде пластины в расплаве 80LiCl–20KCl + 2.29Li<sub>2</sub>O (мол. %)



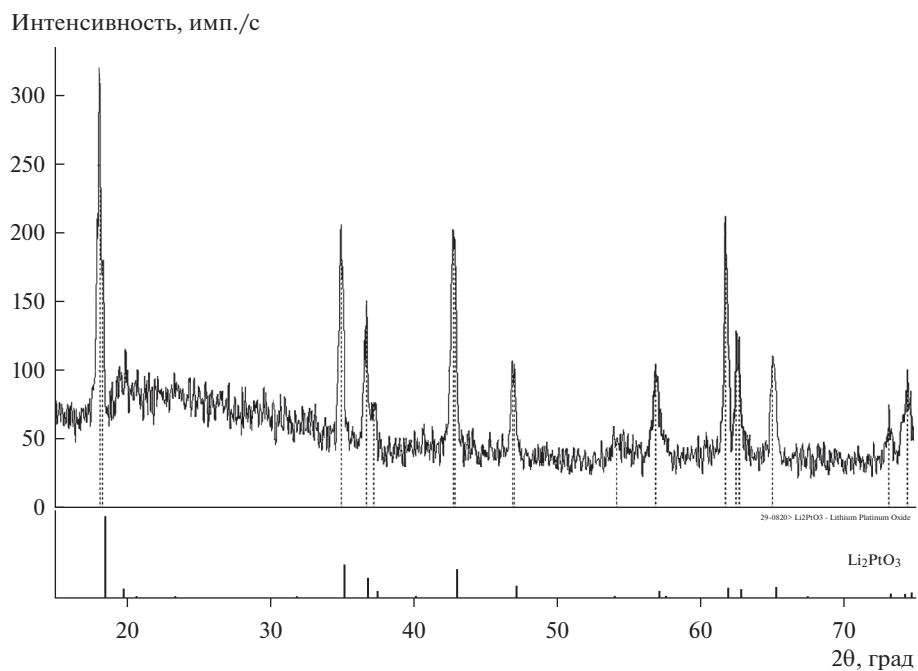
**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы, снятые на Pt в расплаве  $80\text{LiCl}-20\text{KCl} + 1.64\text{Li}_2\text{O}$  (мол. %) при температуре  $550^\circ\text{C}$ . Скорость развертки потенциала (В/с) указана в легенде графика.

в течение 15 часов при температуре  $650^\circ\text{C}$ . В результате потенциостатического электролиза на платиновом аноде была получена рыхлая желтая пленка, непрочно связанная с подложкой. Фотографии платинового анода после электролиза показаны на рис. 5. Рентгенофазовый анализ (рис. 6) показал, что продуктом электролиза является платинат лития  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ .

После электролиза  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  механически удалили с поверхности электрода, незначительные остатки платината лития удаляли с поверхности электрода обработкой 12 М раствором  $\text{HCl}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Согласно данным работы [21], платинат лития хорошо растворяется в 12 М  $\text{HCl}$  при нагревании, а платина, как известно, в  $\text{HCl}$  не растворяется. По изменению массы электрода до опыта и после удаления продукта электролиза была оценена скорость образования  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ , которая составила  $6.3 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ . Убыль массы платинового анода в условиях эксперимента составляет  $4.96 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ . В условиях выделения кислорода на платине массовые потери анодного материала возрастают, так как платинат лития плохо сцеплен с подложкой, а газовыделение на поверхности анода будет способствовать постоянному отслаиванию  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ . Очевидно, что снижение концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве снизит потери анодного материала. Также следует обратить внимание на высоту пика тока образования платината лития в зависимости от температуры. Поскольку вольтамперограммы были сняты при одинаковых концентрациях  $\text{Li}_2\text{O}$ , можно качественно сравнить скорость образования  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  при одинаковых скоростях развертки потенциала. Для этого анодного процесса при  $650^\circ\text{C}$  плотность пика тока  $I$  примерно в 1.4 раза больше, чем плотность пика тока этого же процесса при  $550^\circ\text{C}$ . Таким образом, снижение температуры электролита на  $100^\circ\text{C}$  позволит снизить потери платины.



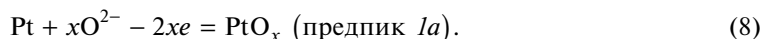
**Рис. 5.** Платиновый анод после потенциостатического электролиза при потенциале 2.41 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  в расплаве  $80\text{LiCl}-20\text{KCl} + 2.29\text{Li}_2\text{O}$  (мол. %) при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Справа – до отмывки электролита, слева – после отмывки электролита.



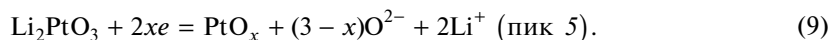
**Рис. 6.** Дифрактограмма продукта, полученного на Pt аноде в результате потенциостатического электролиза при потенциале 2.41 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Найденные литературные данные по использованию платины для электролиза оксидно-галогенидных расплавов также сообщают об образовании оксидных соединений платины на платиновом аноде. В работе [8] сообщается об окислении платины до  $Pt_xO$  в расплаве  $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$  (температура  $750^\circ C$ ). Похожая ситуация наблюдается и в расплавах  $CaCl_2-CaO$  при температуре  $810^\circ C$ . В этой системе платина окисляется до  $Pt_3O_4$  [12].

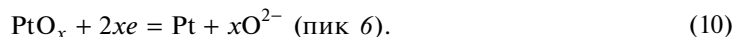
На вольтамперограммах (рис. 3 и 4) предпик *1a* (прямая развертка потенциала), пики 5 и 6 (обратная развертка потенциала) связаны с  $Li_2PtO_3$ . Циклические вольтамперограммы, аналогичные нашим, были получены в работе [22]. Мы полагаем, что предпик *1a*, вероятнее всего, связан с образованием соединения платины с кислородом, в котором степень окисления платины меньше 4. Эту электрохимическую реакцию можно представить уравнением (8):



Пик 5, появляющийся при обратной развертке потенциала при потенциале 2.20 В, соответствует катодному восстановлению  $Li_2PtO_3$ :



Пик 6 при потенциале 2.05–2.10 В соответствует катодному процессу восстановлению соединения  $PtO_x$  до металлической платины:



В работе [19] так же предполагается стадийное восстановление платината лития до металлической платины.

Из вышеописанного следует, что, как и образование  $Li_2PtO_3$  в анодном процессе, так и процесс его катодного восстановления, протекают в две стадии. Поэтому уравнение (6) отражает лишь суммарную реакцию процесса окисления Pt до  $Li_2PtO_3$ .

Потенциостатический электролиз при потенциале пика 2 проводили при потенциале 2.80 В в расплаве  $80LiCl-20KCl + 2.29Li_2O$  (мол. %) при температуре  $650^\circ C$ . Во время электролиза проводили качественный анализ газовой фазы на наличие молекулярного кислорода. В процессе электролиза происходило значительное увеличение концентрации  $O_2$  в выходящем из ячейки аргоне от фоновой в перчаточном боксе (8 ppm) до 0.6 об. %. После завершения электролиза концентрация кислорода в отходящих газах вернулась к значению концентрации  $O_2$  в аргоновом боксе. Выход по току кислорода на Pt электроде меньше 100% за счет образования  $Li_2PtO_3$ . По разнице масс Pt электрода до и после электролиза были оценены скорость образования  $Li_2PtO_3$  и выход по току кислорода, которые оставили  $23.5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  и 96.15% соответственно. Скорость образования  $Li_2PtO_3$ , и, следовательно, скорость окисления платины при 2.80 В в 3.7 раза больше, чем при 2.41 В. Таким образом, пик тока 2 при потенциале 2.80 В соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Этот электрохимический процесс описывается уравнением (7).

Анализ вольтамперограмм (рис. 3 и 4) показал, что для расплавов одинакового состава потенциал пика тока разряда оксид-ионов смещается в положительную сторону при снижении температуры расплава. Потенциал пика тока окисления оксид-ионов на платине при температуре  $550^\circ C$  составил 2.78–2.80 В, а при  $650^\circ C$  равен 2.72–2.73 В относительно пары  $Li^+/Li$ . Такое смещение потенциала пика тока согласуется с теоретическими основами метода хроновольтамперометрии, поскольку потенциал анодного пика тока связан со стандартным потенциалом электрода через величину потенциала полуволны. А стандартный электродный потенциал пары  $O_{2(r)}/O^{2-}$  увеличивается



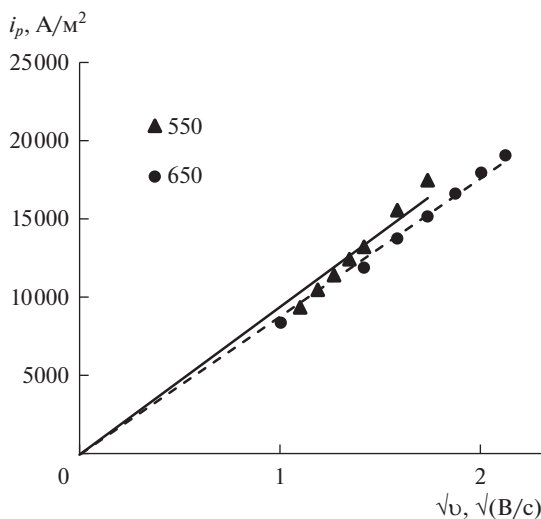


Рис. 7. Зависимость  $i_p$  окисления оксид-ионов на Pt аноде от  $\sqrt{v}$ . Расплав 80LiCl–20KCl + 1.6Li<sub>2</sub>O (мол. %). Температура указана в легенде графика.

при понижении температуры. Согласно термодинамическому расчету с помощью программы [18] при температуре 650°C стандартный потенциал этой пары равен 2.465 В, а при 550°C – 2.538 В относительно пары Li<sup>+</sup>/Li.

Амплитуда пика тока разряда окисления оксид-ионов на Pt увеличивается со скоростью развертки потенциала, при этом потенциал пика тока не смещается с увеличением скорости развертки потенциала, что говорит о диффузионном контроле электродного процесса. Зависимости пика тока окисления оксид-ионов от корня квадратного из скорости развертки потенциала для расплава 80LiCl–20KCl + 1.6Li<sub>2</sub>O (мол. %) при температурах 550 и 650°C показаны на рис. 7.

Из графиков, представленных на рис. 7, был оценен коэффициент диффузии ионов O<sup>2-</sup> по уравнению (11):

$$i_p = 0.4463 \frac{(zF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D_{O^{2-}}^{1/2} C_{O^{2-}}^{vol} v^{1/2}, \quad (11)$$

где  $i_p$  – плотность тока пика,  $A/m^2$ ;  $z$  – число электронов, участвующих в элементарном электрохимическом процессе ( $z = 2$ );  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $C_{O^{2-}}^{vol}$  – мольно-объемная концентрация оксид-ионов, моль/м<sup>3</sup>;  $D_{O^{2-}}$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с.

Для расплава 80LiCl–20KCl + 1.6Li<sub>2</sub>O (мол. %) при температурах 550 и 650°C оцененное значение коэффициента диффузии оксид-ионов составляет  $1.69 \cdot 10^{-9}$  и  $1.72 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Для расплава LiCl–1.42 мол. % Li<sub>2</sub>O при температуре 650°C авторы работы [20] определили коэффициент диффузии ионов O<sup>2-</sup>, который составил  $4.53 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Следует отметить, что авторы работы [20] для расчета коэффициента диффузии приняли число электронов, участвующих в реакции равным 4. В уравнении (14) величина  $z$  должна соответствовать числу электронов, участвующих в элементарном процессе, а

не в суммарном. Анодное окисление оксид-ионов, вероятнее всего, протекает в несколько стадий. Упрощенно этот процесс можно представить следующим образом: 1) из объема расплава к поверхности электрода подводятся оксид-ионы, после чего происходит разряд иона  $O^{2-}$  с образованием адсорбированного атома кислорода на поверхности электрода — элементарная стадия (ур. (12)); 2) в результате реакции рекомбинации на поверхности электрода образуется молекулярный кислород (ур. (13)). Суммарное уравнение разряда оксид-ионов полностью соответствует реакции (7). В работе [22] для расчета коэффициента диффузии принимали число электронов, участвующих в электродной реакции, равны двум.



Пересчет коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$ , рассчитанного в работе [20], на 2 электрона дает величину  $3.62 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для расплава LiCl с добавкой 1.42 мол. %  $Li_2O$  коэффициент диффузии ионов  $O^{2-}$  почти в 5 раз меньше по сравнению с расплавом  $80LiCl-20KCl + 1.58Li_2O$  (мол. %), если сравнивать эти коэффициенты при одинаковой температуре ( $650^\circ\text{C}$ ) и примерно одинаковых концентрациях  $Li_2O$ . Из сравнения коэффициентов диффузии, рассчитанных в этой работе для расплавов одинакового состава, но при разной температуре видно, что повышение температуры электролита приводит к незначительному увеличению коэффициента диффузии. Следует отметить, что анодный ток на платиновом электроде, который мы приписываем окислению оксид-ионов до газообразного кислорода, на самом деле приставляет собой сумму анодных токов окисления платины до  $Li_2PtO_3$  и разряда оксид-ионов до газообразного кислорода. Поэтому возможен только оценочный расчет коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$ .

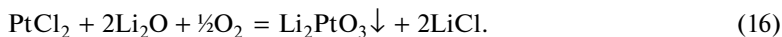
При обратном сканировании на платиновом электроде в исследуемом расплаве при температурах  $550$  и  $650^\circ\text{C}$  наблюдается катодный пик 4 при потенциалах  $2.62-2.67 \text{ В}$ , соответствующий катодному восстановлению адсорбированного на поверхности электрода кислорода. Реакция протекает по уравнению (7) в обратном направлении. Авторы работы [22] так же относят эту волну к восстановлению кислорода до оксид-ионов при обратной развертке потенциала. В работе [20] сообщается, что волна, соответствующая восстановлению кислорода, не была обнаружена. Отсутствие катодной волны, соответствующей этому процессу, скорее всего, связано с тем, что развертку потенциала проводили далеко в анодную область — до  $3.5 \text{ В}$  относительно  $Li^+/Li$ . Это, как мы считаем, и могло привести к удалению кислорода с поверхности электрода в процессе анодного растворения платины за счет взаимодействия кислорода с  $Pt^{2+}$ . Потенциал пика тока катодного восстановления кислорода при увеличении температуры смещается в отрицательную область потенциалов. При  $650^\circ\text{C}$  величина потенциала пика тока составляет примерно  $2.62 \text{ В}$ , а при  $550^\circ\text{C}$  —  $2.67 \text{ В}$ .

При смещении потенциала анода в более положительную область, чем потенциал выделения кислорода, начинается анодное растворение платины (волна 3 на рис. 3 и рис. 4) по реакции (14):



Было установлено, что платина начинает растворяться при потенциалах положительнее  $3.0 \text{ В}$ . Эти результаты согласуются с данными, полученными в расплаве  $80LiCl-20KCl$  (мол. %) без добавки  $Li_2O$ . При обратной развертке потенциала на

вольтамперограммах, полученных на платиновом электроде в исследуемых расплавах при температурах 550 и 650°C, не наблюдается процесс, обратный реакции (12). Это связано с тем, что ионы  $Pt^{2+}$  являются неустойчивыми в оксидно-хлоридном расплаве. В процессе анодного растворения платинового электрода, образующийся хлорид платины(II), взаимодействует с  $Li_2O$  и кислородом, образующимся по реакции (7). Суммарное уравнение этой реакции можно записать следующим образом (16):



Образование платината лития в процессе анодного растворения платины объясняет отсутствие волны при обратном сканировании потенциала, соответствующей реакции (14), протекающей в обратном направлении.

Как видно из экспериментальных данных, в процессе электролиза расплава  $LiCl-KCl-Li_2O$  на платиновом аноде одновременно образуются  $Li_2PtO_3$  и  $O_2$ . При этом  $Li_2PtO_3$  образуется при более отрицательном потенциале, чем кислород. Это неизбежно приведет к потерям дорогостоящей платины. Кроме того, при низких концентрациях  $Li_2O$  в расплаве и высоких анодных потенциалах будет иметь место процесс электрохимического растворения платины. Следовательно, платина не является инертным анодным материалом для электролиза оксидно-хлоридных расплавов на основе  $LiCl-Li_2O$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза исследованы анодные процессы на платине в расплавах  $80LiCl-20KCl$  и  $80LiCl-20KCl$  (мол. %) с добавкой  $Li_2O$  при 550 и 650°C. В расплаве  $80LiCl-20KCl$  без добавки  $Li_2O$  платина анодно растворяется с образованием ионов  $Pt^{2+}$  при потенциалах положительнее 3.1 В при 550°C и 3.0 В (относительно  $Li^+/Li$ ) при 650°C. В расплавах  $80LiCl-20KCl$  с добавкой  $Li_2O$  при потенциалах 2.40–2.43 В (относительно  $Li^+/Li$ ) происходит двухстадийное окисление платины с образованием  $Li_2PtO_3$ . Выход по току кислорода при потенциале 2.8 В относительно  $Li^+/Li$  и температуре 650°C составляет 96.15%. Увеличение температуры электролита приводит к увеличению потерь массы платины, поэтому электролиз расплавов  $80LiCl-20KCl$  (мол. %) с добавкой  $Li_2O$  с применением платиновых анодов рекомендуется вести при температуре 550°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frederic L., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. 2013. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00049-X>
2. Hur J.-M., Cha J.-S., Choi E.-Y. // ECS Electrochemistry Letters. 2014. 3. № 10. P. E5–E7. <https://doi.org/10.1149/2.0071410eel>
3. Kim S.-W., Jeon M.K., Kang H.W. et al. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. 310. P. 463–467. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4786-5>
4. Tarcy G.P. // Light Metals. 1986. P. 309–320. <https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch145>
5. Ray S.P. Inert Anodes for Hall Cell // Light Metals. 1986. P. 287–298.
6. Yin H., Gao L., Zhu H. et al. // Electrochimica Acta. 2011. 56. P. 3296–3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.026>
7. Chapman V., Welch B.J., Skyllas-Kazacos M. // Electrochimica Acta. 2011. № 56. P. 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.095>
8. Suzdaltsev A., Khramov A., Kovrov V., Limanovskaya O., Nekrasov V., Zaikov Y. // Materials Science Forum. 2016. 844. P. 19–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19>

9. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdal'tsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // Russian Metallurgy. 2014. № 4. P. 70–79.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029514080084>
10. Kovrov V.A., Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2009. **50**. № 5. P. 492–499.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821209050113>
11. Choi E.-Y., Lee J.W., Park J.J., Hur J.-M., Kim J.-K., Jung K.Y., Jeong S.M. // Chemical Engineering J. 2012. **207–208**. P. 514–520.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.161>
12. Sakamura Y., Kurata M., Inoue T. // J. Electrochemical Society. 2006. **153**. № 3. P. D31–D39.  
<https://doi.org/10.1149/1.2160430>
13. Park B.H., Lee I.W., Seo C.-S. // Chem. Engineering Science. 2008. **63**. P. 3485–3492.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.021>
14. Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. **412**. P. 177–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055>
15. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 169–173.  
<https://doi.org/10.1134/S003602951802009X>
16. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. // J. Nuclear Materials. 2018. **500**. P. 235–241.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.004>
17. Sakamura Y. // J. Electrochemical Society. 2010. **157**. № 9. P. E135–E139.  
<https://doi.org/10.1149/1.3456631>
18. Roine A., HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at [www.outotec.com/HSC](http://www.outotec.com/HSC).
19. Jeong S.M., Shin H.-S., Cho S.-H., Hur J.-M., Lee H.S. // Electrochimica Acta. 2010. **54**. P. 6335–6340.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.080>
20. Biju Joseph T., Sanil N., Shakila L., Mohan-das K.S., Nagarajan K. // Electrochimica Acta. 2014. **139**. P. 394–400.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.025>
21. Kasuya R., Miki T., Tai Y. // J. Ceramic Society of Japan. 2013. **121**. P. 261–264.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.261>
22. Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. **412**. P. 177–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055>

## CYCLIC VOLTAMPEROMETRY ON PLATINUM IN LiCl–KCl AND LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>O MELTS

A. R. Mullabaev<sup>1</sup>, V. A. Kovrov<sup>1</sup>, N. G. Molchanova<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia*

Anode processes on platinum in 80LiCl–20KCl and 80LiCl–20KCl + Li<sub>2</sub>O (mol %) melts were investigated depending on the temperature by the methods of cyclic voltammetry and potentiostatic electrolysis. According to the experimental results obtained in the 80LiCl–20KCl (mol %) melt, platinum begins to dissolve anodically with the formation of Pt<sup>2+</sup> ions at the potentials of 3.14 and 3.04 V relative to Li<sup>+</sup>/Li at the temperatures of 550°C and 650°C, respectively. In 80LiCl–20KCl (mol %) melt with the addition of Li<sub>2</sub>O at the potentials of 2.40–2.43 V relative to Li<sup>+</sup>/Li, platinum oxidizes in two stages with the formation of Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub> at a rate of 4.96 mg/cm<sup>2</sup> · h. The rate of formation of Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub> and oxygen current efficiency at the potential of 2.8 V relative to Li<sup>+</sup>/Li and the temperature of 650°C are 23.5 mg/cm<sup>2</sup> · h and 96.15%, respectively. An increase in the temperature of the electrolyte leads to platinum corrosion losses.

*Keywords:* oxide-halide melts, anodic processes, platinum anode, lithium chloride, lithium oxide

## REFERENCES

1. Frederic L., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. 2013. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00049-X>
2. Hur J.-M., Cha J.-S., Choi E.-Y. // *ECS Electrochemistry Letters*. 2014. **3**. № 10. P. E5–E7. <https://doi.org/10.1149/2.0071410eel>
3. Kim S.-W., Jeon M.K., Kang H.W. et al. // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. **310**. P. 463–467. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4786-5>
4. Tarcy G.P. // *Light Metals*. 1986. P. 309–320. <https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch145>
5. Ray S.P. Inert Anodes for Hall Cell // *Light Metals*. 1986. P. 287–298.
6. Yin H., Gao L., Zhu H. et al. // *Electrochimica Acta*. 2011. **56**. P. 3296–3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.026>
7. Chapman V., Welch B.J., Skyllas-Kazacos M. // *Electrochimica Acta*. 2011. № 56. P. 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.095>
8. Suzdaltsev A., Khramov A., Kovrov V., Limanovskaya O., Nekrasov V., Zaikov Y. // *Materials Science Forum*. 2016. **844**. P. 19–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19>
9. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdal'tsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // *Russian Metallurgy*. 2014. № 4. P. 70–79. <https://doi.org/10.1134/S0036029514080084>
10. Kovrov V.A., Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P. // *Russian J. Non-Ferrous Metals*. 2009. **50**. № 5. P. 492–499. <https://doi.org/10.3103/S1067821209050113>
11. Choi E.-Y., Lee J.W., Park J.J., Hur J.-M., Kim J.-K., Jung K.Y., Jeong S.M. // *Chemical Engineering J*. 2012. **207–208**. P. 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.161>
12. Sakamura Y., Kurata M., Inoue T. // *J. Electrochemical Society*. 2006. **153**. № 3. P. D31–D39. <https://doi.org/10.1149/1.2160430>
13. Park B.H., Lee I.W., Seo C.-S. // *Chem. Engineering Science*. 2008. **63**. P. 3485–3492. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.021>
14. Sakamura Y. // *J. Nuclear Materials*. 2011. **412**. P. 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055>
15. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/S003602951802009X>
16. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. // *J. Nuclear Materials*. 2018. **500**. P. 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.004>
17. Sakamura Y. // *J. Electrochemical Society*. 2010. **157**. № 9. P. E135–E139. <https://doi.org/10.1149/1.3456631>
18. Roine A., HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at [www.outotec.com/HSC](http://www.outotec.com/HSC).
19. Jeong S.M., Shin H.-S., Cho S.-H., Hur J.-M., Lee H.S. // *Electrochimica Acta*. 2010. **54**. P. 6335–6340. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.080>
20. Biju Joseph T., Sanil N., Shakila L., Mohan-das K.S., Nagarajan K. // *Electrochimica Acta*. 2014. **139**. P. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.025>
21. Kasuya R., Miki T., Tai Y. // *J. Ceramic Society of Japan*. 2013. **121**. P. 261–264. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.261>
22. Sakamura Y. // *J. Nuclear Materials*. 2011. **412**. P. 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055>