

УДК 541.135

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В РАСПЛАВАХ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПОД ИЗБЫТОЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

© 2020 г. Х. Б. Кушхов^{а, *}, М. Н. Лигидова^а, Ж. З. Али^а, А. А. Хотов^а,
М. Р. Тленкопачев^а, Р. Х. Карацуква^а

^аФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.02.2020 г.

После доработки 15.03.2020 г.

Принята к публикации 20.03.2020 г.

Установлены закономерности электрохимического поведения расплавов смеси карбонатов щелочных металлов $K_2CO_3-Na_2CO_3$ и $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ на платиновом и золотом электродах в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением до $10 \cdot 10^5$ Па. Особенности вольтамперных зависимостей расплавов карбонатов щелочных металлов объяснены с учетом кислотно-основных равновесий с участием карбонат-иона $CO_3^{2-} \leftrightarrow CO_2 + O^{2-}$. Показано, что в эвтектическом расплаве $K_2CO_3-Na_2CO_3$ карбонат-ион устойчив, т.е. катионы Na^+ и K^+ обладают слабо выраженными оксокислотными свойствами, и не проявляет электрохимическую активность до потенциалов разряда катионов щелочных металлов. В этих условиях электровосстановление CO_3^{2-} происходит совместно с катионами K^+ и Na^+ , или имеет место вторичное восстановление карбонат-иона выделяющимся щелочным металлом. Добавление карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой (большей оксокислотностью), в расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3$ смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов, приводя к появлению катодной волны восстановления CO_2 до элементарного углерода. Создание избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3$, $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ до $10 \cdot 10^5$ Па приводит к насыщению расплавов диоксидом углерода, а поляризация платинового и золотого электродов в этих системах – к восстановлению CO_2 до элементарного углерода. Показано, что продукт гальваностатического электролиза в широком интервале плотностей тока $0.25-2.0$ А/см² эквимольной смеси $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ и эвтектической смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ при температуре 873 К состоит из фаз графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} , углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: расплавы карбонатов щелочных металлов, электровосстановление, электролиз, кислотно-основные равновесия, избыточное давление CO_2 , электроосаждение наноструктур углерода

DOI: 10.31857/S0235010620040064

ВВЕДЕНИЕ

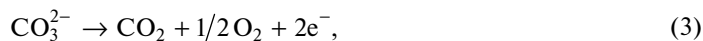
Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают целым рядом привлекательных свойств, таких как высокая электропроводность, химическая и термическая устойчивость, низкое давление паров, минимальные риски для человека и окружающей среды [1]. Этим обусловлен интерес к данным расплавленным средам при разработке новых экологически дружелюбных технологий в различных отраслях современной науки и техники, в частности, в электрогенерирующих устройствах, сенсорах, генераторах синтез газа и т.д. Применительно к высокотемпературной электрохимии, электрохимической энергетике, расплавленные карбонатные электролиты представляют особый интерес. Расплавы карбонатов также могут быть использованы для улавливания CO_2 благодаря высокой скорости растворения. В расплавах карбонатов может быть утилизирован CO_2 с помощью процесса электролиза.

Так авторы [2] впервые подтвердили возможность выделения углерода из смесей расплавленных карбонатов и галогенидов щелочных металлов при 1123 К. В последующих работах других авторов [3–5] был подтвержден факт электровыделения углерода из расплавов карбонатов при температуре ниже 873 К.

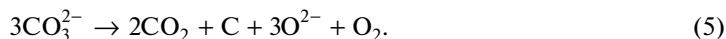
Систематические исследования электролиза и электродных процессов с участием карбонатов были проведены Ю.К. Делимарским с сотр. [6–10]. В работах [7, 8] было установлено, что при электролизе эквимольной смеси карбонатов лития и калия при температуре 853–873 К единственным катодным продуктом является порошокобразный графит с высоким выходом по току около 100%. Электродные процессы, протекающие при электролизе расплавленных карбонатов были исследованы в работах [7, 9] снятием вольтамперных характеристик и анализом продуктов электролиза. Катодный процесс, по мнению авторов, можно выразить следующими реакциями:



а анодные процессы:



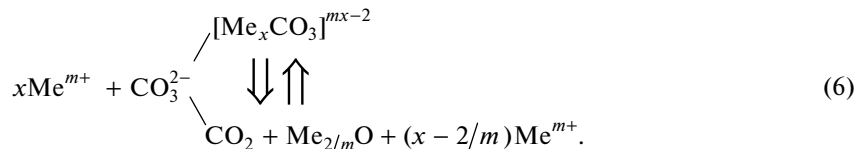
Соотношение параллельных процессов (3) и (4) определяется плотностью анодного тока. Суммарная реакция имеет вид:



Возможность протекания реакций (1) и (5), по мнению авторов, подтверждается тем, что при электролизе чистого расплава K_2CO_3 углерод не выделяется. Наоборот, если расплав K_2CO_3 насытить диоксидом углерода, то наблюдается катодное выделение углерода [8–10]. Этими же авторами исследован электролиз расплавленных хлоридов и карбонатов щелочных металлов под давлением углекислого газа, и при прохождении тока через такие расплавы протекают электродные реакции (2) и (4). Суммарная реакция заключается в электролитическом разложении углекислого газа на углерод и кислород.

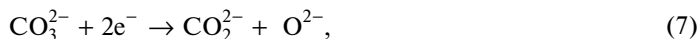
В работах [11–19] было установлено, что электровосстановление карбонатов и выход углерода по току зависит от кислотно-основных свойств расплавленных электролитов, соответствующих равновесию (1). Относительно механизма выделения углерода из карбонат-иона существуют различные точки зрения. По мнению авторов работы [20] в эвтектике FLiNaK при 1023 К карбонат-ион разлагается по реакции (1).

Эта точка зрения согласуется с результатами изучения расплавов $\text{FLiNaK}-\text{M}_2\text{CO}_3$ методом КР-спектроскопии [21, 22], согласно которым при температурах выше 823 К карбонат-ион становится неустойчивым. В работе [23] на основе квантово-химических расчетов предложена общая схема образования электрохимически активных частиц при электровосстановлении CO_3^{2-} , которую можно представить следующим образом:



Направление реакции, по которой будет смещаться равновесие (6), определяется концентрацией и поляризующей силой катиона металла Me^{m+} .

В работе [24] обнаружен двухстадийный механизм восстановления при электровыделении углерода из карбонат-иона в галогенидно-оксидных расплавах:



Авторами [25] изучено электровосстановление CO_2 , растворенного в эквимольной расплавленной смеси $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при температурах 973–1073 К в интервале избыточного давления газа над расплавом $(1.0-15.0) \cdot 10^5$ Па. Показано, что электродный процесс контролируется как стадией переноса заряда, так и стадией диффузионной доставки. Определена растворимость CO_2 под избыточным давлением и показана справедливость закона Генри в указанном интервале давлений. Позже авторами [26–29] проведены исследования по восстановлению CO_2 , но его конкретный механизм восстановления в расплавленном карбонате не установлен полностью. Было высказано предположение, что CO_2 можно восстановить непрямым методом за счет восстановления карбонатов и регенерацией адсорбцией CO_2 [30–32]. Другие авторы изучали прямое восстановление CO_2 до CO через радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$ [33].

Ревен и др. [34] изучали восстановление CO_2 в $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ (62 : 38 мол. %) в температурном диапазоне 884–1073 К с помощью линейной развертки потенциала и хроноамперометрии. Анализ и вычисления из уравнения Коттрелла предполагали одноэлектронный перенос с диффузионно-контролируемым механизмом:



Суммарная реакция:



По результатам исследования методом циклической вольтамперометрии, проведенного авторами [35] было выявлено два феномена происходящих на вольтамперных кривых при потенциалах -1.2 и -0.88 В относительно Ag/Ag^+ . Авторами [35] были предложены следующие два механизма восстановления CO_2 :

Первый механизм:



Второй механизм описывается уравнениями (9) и (10).

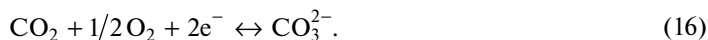
Таким образом, к настоящему времени проведен определенный объем исследований по электрохимическому поведению карбонатных расплавов. Предложен ряд реакционных схем по электровосстановлению диоксида углерода. Остается неясным вопрос об электровосстановлении CO_2 растворенного при избыточном давлении в карбонатном расплаве. Нет определенности по вопросу возможности протекания многоэлектронных реакций в одну многоэлектронную стадию переноса заряда. Практически не изучены характеристики получающихся продуктов электролиза: состав, морфология, микроструктура, размеры, удельная поверхность порошков углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование электрохимического поведения карбонатных расплавов под избыточным давлением CO_2 осуществляли в трехэлектродной ячейке из специальной нержавеющей стали, которая позволяла проводить измерения при температуре 1173 К и избыточном давлении газа до $20 \cdot 10^{-5}$ Па [25]. Наиболее приемлемым электродом сравнения для расплавленной карбонатной системы является платиновый или золотой электрод, погруженный в исследуемый расплав, находящийся в воздушной атмосфере. На этом электроде устанавливается равновесие:



При создании атмосферы диоксида углерода над карбонатным расплавом функция такого электрода может изменяться и перейти в кислородно-карбонатный электрод, на котором устанавливается равновесие.



Обратимость такого электрода обоснована в работах [34, 36]. Однако, “электродом сравнения” он может быть назван условно, так как его потенциал зависит от избыточного давления углекислоты над расплавом. Изменение функции электрода сравнения при постоянном повышении давления CO_2 в системе оценивали по потенциалу выделения щелочного металла (разряд фонового электролита), считая его потенциал независимым от состава газовой атмосферы. В качестве рабочих электродов применяли платину, золото в виде проволоки диаметром 0.5 мм, глубина погружения в расплав – 10–15 мм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см³. В качестве электролитов, с целью снижения температуры, были выбраны эвтектические смеси: $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Для их приготовления использовали химически чистые карбонаты калия, натрия и лития. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при температуре 400°C. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе LabStar (Германия). Для создания рабочей температуры 873–1173 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом в которой использовали силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, используя хромель-алюмелевую термопару (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$). Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013 (Голландия) согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применяли источник тока БП-5А.

Для определения фазового, элементного, гранулометрического состава, микроструктуры катодных осадков использовали рентгеновский дифрактометр D2 Phazer (Брюкер, Германия), рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС GV

(Спектрон, Санкт-Петербург), лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analisette – 22 Nano Tecplus (Германия), сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMN (TESCAN, Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X-Max (Oxford, Великобритания). Удельную поверхность порошков определяли с помощью многоточечного метода БЭТ на оборудовании Soft Sorbi-2 ver 1.0 при низкотемпературной адсорбции азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены циклические вольтамперограммы расплава эвтектической смеси карбонатов калия и натрия на платиновом электроде относительно платино-кислородного электрода сравнения при температуре 1023 К. На рис. 1а (кривая 1) при потенциалах отрицательнее -1.9 В наблюдается подъем тока на вольтамперной зависимости, вызванный разложением расплава смеси карбонатов натрия и калия (происходит электровосстановление катионов натрия и калия до металла). При смещении потенциала еще в более отрицательную область ток резко возрастает, но предельного тока не достигается. Перед этим подъемом тока в области потенциалов $-1.8...-1.85$ В наблюдается предволна А. Появление волны А мы связываем с деполяризацией разряда ионов щелочных металлов на платиновом электроде с образованием интерметаллида. Предельный ток этой волны сплавообразования не столь высок по сравнению с другими волнами на рис. 1а и так не заметен. Если повысить чувствительность шкалы тока при съемке вольтамперограмм, волна А ярко проявляется (рис. 1б).

На анодной ветви наблюдаются волны растворения продукта катодного цикла (волна Б и В). Появление волны Б вызвано анодным растворением выделившихся при катодной поляризации щелочных металлов, а волна В – растворением щелочного металла из интерметаллида. При многократном циклировании потенциала рабочего платинового электрода форма катодной части циклической вольтамперограммы существенно не меняется, а анодные волны (Б и В) претерпевают изменения как по высоте, так и по потенциалам. Высота волны Б мало зависит от количества циклов измерения потенциала, но существенно зависит от потенциала возврата. Чем более отрицателен потенциал возврата, тем значительнее ток пика волны Б. Волна В также растет по высоте и одновременно смещается в положительную область с увеличением числа циклов и смещением потенциала возврата в более отрицательную область.

Создание избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси карбонатов калия и натрия приводит к появлению в области более положительных потенциалов $-1.65...-1.75$ В волны восстановления Г (рис. 1а, кривая 2) до потенциалов разложения расплавленной смеси карбонатов калия и натрия. На анодной ветви наблюдаются две волны Д и Е. С увеличением избыточного давления диоксида углерода высота катодной волны восстановления Г растет, а общая картина циклической вольтамперограммы сохраняется. Если поляризацию платинового электрода проводить до -2.0 В, то на анодной ветви появляется волна окисления щелочного металла Б. При избыточном давлении диоксида углерода (выше $7.0 \cdot 10^{-5}$ Па) потенциалы волн анодного растворения продукта катодной волны существенно смещаются в положительную область и уменьшается разность потенциалов пиков волн Д и Е.

На циклических вольтамперограммах, снятых на золотом электроде относительно кислородного электрода сравнения, наблюдаются две волны восстановления (волна А) при потенциалах $-1.1...-1.4$ В и (подъем тока волны В) при потенциалах отрицательнее -1.7 В (рис. 2, кривая 1). На анодной ветви при поляризации до -2.0 В также наблюдаются две волны электроокисления В и Д продуктов катодного цикла. При создании избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси карбонатов калия и натрия форма циклической вольтамперограммы на золотом электроде не изменяется. Однако имеет место смещение как катодных, так и анодных волн в положительную

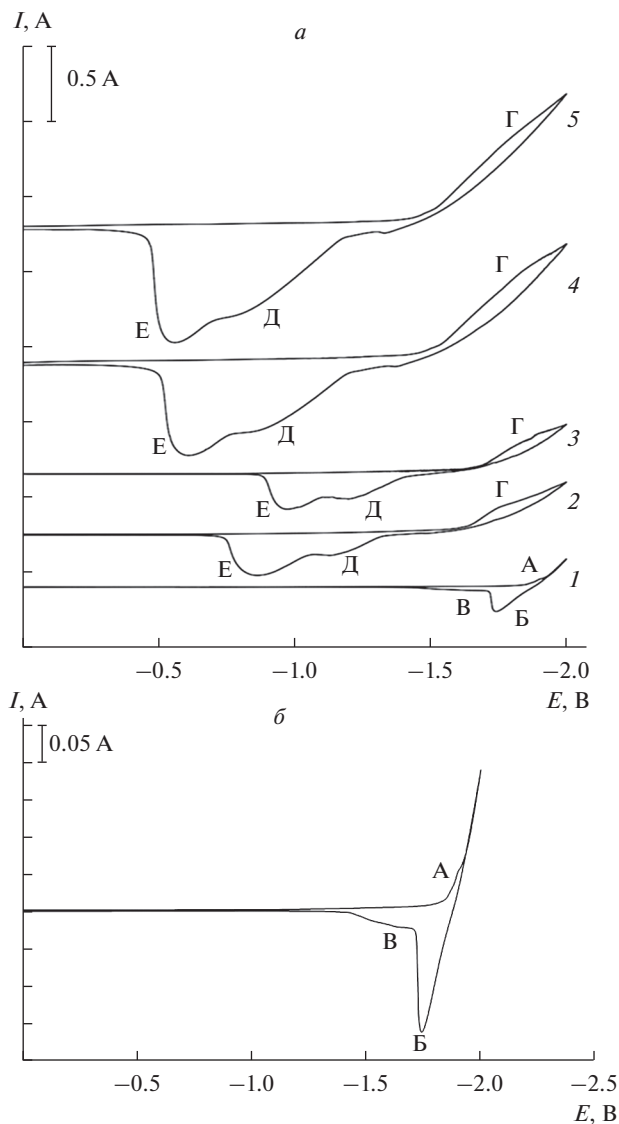


Рис. 1. Циклические вольт-амперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$: (а) при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 3.0; 3 – 5.0; 4 – 7.0; 5 – 10.0. Скорость поляризации, В/с: 1, 4, 5 – 0.2; 2, 3 – 0.05. (б) в атмосфере воздуха. Скорость поляризации, В/с: 0.2. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Pt.

область на 50–70 мВ. Если катодную поляризацию золотого электрода проводить только до потенциалов завершения первой волны Б, то на анодной ветви наблюдается только одна волна окисления Д (рис. 3). При увеличении избыточного давления диоксида углерода, как и на платиновом электроде, наблюдается рост высоты волны А.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы снятые на платиновом электроде в эвтектическом расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащем 10.0 мол. % Li_2CO_3 . Введение карбоната лития в эвтектический расплав карбонатов калия и натрия приво-

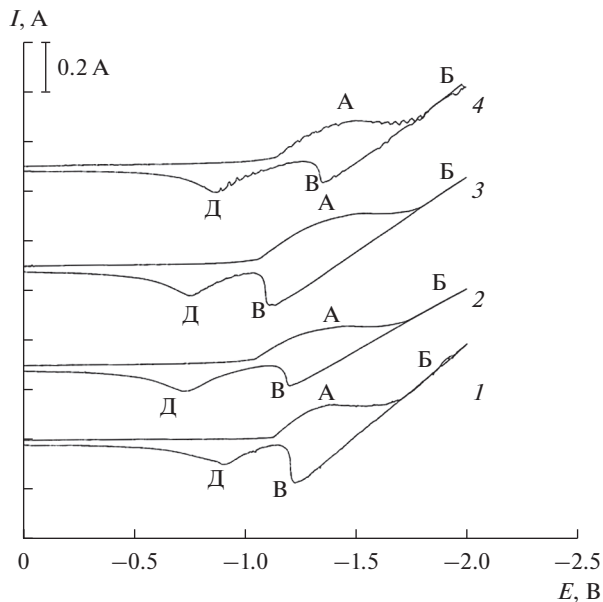


Рис. 2. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 3.0; 4 – 7.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au.

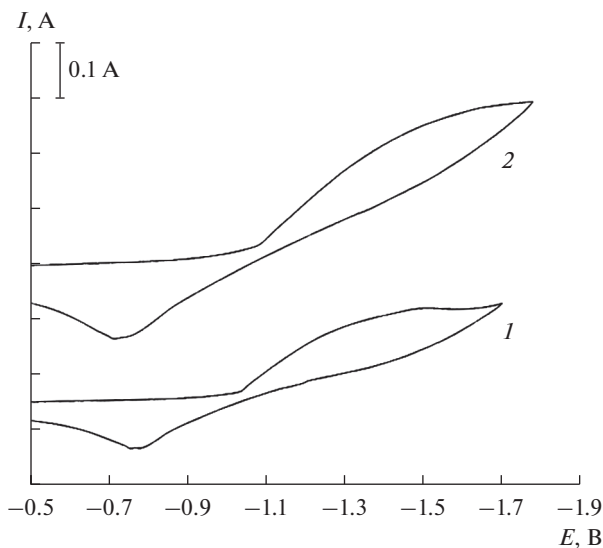


Рис. 3. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 1.0; 2 – 3.0. Скорость поляризации, В/с: 1 – 0.2; 2 – 3.0. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au. Потенциал возврата (–1.7 В).

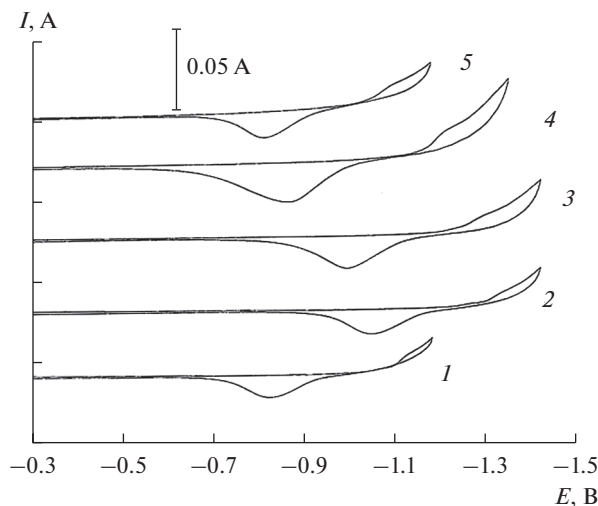


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 10.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 3.0; 4 – 5.0; 5 – 7.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Pt.

дит к появлению волны восстановления при потенциалах $-1.1\text{...}-1.2$ В относительно платино-кислородного электрода сравнения и волны окисления продукта катодной волны при потенциалах $-0.8\text{...}-1.0$ В. Подача диоксида углерода под избыточным давлением над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (10.0 мол. %) не приводит к появлению других волн, а наблюдается только рост волны катодного восстановления и волны электроокисления продукта катодного процесса. Наблюдаемый скачок потенциала при подаче CO_2 под избыточным давлением (рис. 4, кривые 1 и 2) вызван изменением функции электрода сравнения от кислородного к карбонатному.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы эвтектического расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с содержанием 30.0 мол. % карбоната лития на золотом поляризуемом электроде в атмосфере воздуха. На вольтамперограммах до потенциалов разложения эвтектического расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ наблюдается только одна катодная волна восстановления $-1.25\text{...}-1.30$ В и одна анодная волна окисления $-1.2\text{...}-1.05$ В продукта катодного цикла. При подаче диоксида углерода под избыточным давлением ($3.0 \cdot 10^5$ Па) над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) форма циклической вольтамперной кривой не меняется, однако волны восстановления смещаются в область потенциалов $-0.9\text{...}-0.95$ В. На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается одна волна окисления продукта катодного цикла. Повышение избыточного давления диоксида углерода над расплавленной смесью $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) до $10 \cdot 10^5$ Па не приводит к изменению общей картины вольтамперных зависимостей, кроме роста высот волн восстановления и окисления. Если поляризацию электрода в расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) проводить до потенциалов $-1.7\text{...}-2.0$ В, как в атмосфере воздуха, так и атмосфере диоксида углерода под избыточным давлением, то на анодной ветви в области более положительных потенциалов $-0.1\text{...}-0.35$ В наблюдается волна окисления (рис. 6). Причем потенциал

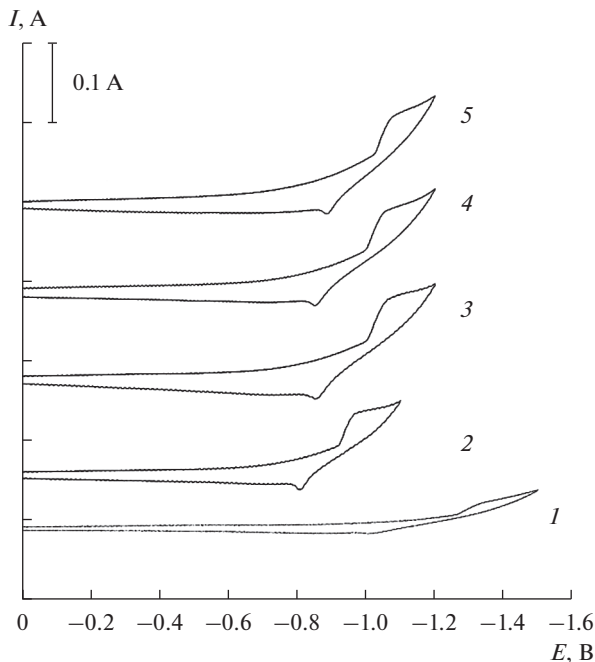


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 30.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 3.0; 3 – 5.0; 4 – 7.0; 5 – 10.0. Скорость поляризации – 0.1 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au.

этой волны зависит от значений потенциалов возврата циклической вольтамперной зависимости. Чем отрицательнее значение потенциала возврата, тем волна окисления находится в более положительной области потенциалов.

Наблюдаемые особенности вольтамперных зависимостей расплавов карбонатов щелочных металлов под избыточным давлением диоксида углерода мы объясняем на основе кислотно-основных равновесий, которые имеют место в исследуемых карбонатных расплавленных системах. В расплавленных смесях карбонатов калия и натрия, содержащих слабо поляризующие катионы (K^+ , Na^+), карбонат-ион устойчив и кислотно-основное равновесие (1) смещено в сторону CO_3^{2-} . В этой расплавленной системе карбонат-ион не проявляет электрохимическую активность на платиновом электроде до потенциалов -1.75 В. Выделение углерода при потенциалах отрицательнее -1.75 В может происходить совместно с выделением щелочного металла или вторичным восстановлением карбонат-иона щелочным металлом. Наблюдаемые волны анодного растворения продукта катодного цикла связаны с растворением щелочного металла (волна Б) и интерметаллида платины с щелочным металлом (волна В). Волна С, появляющаяся при более положительных потенциалах при подаче CO_2 над расплавом под избыточным давлением, связана с восстановлением растворенного в расплаве CO_2 до элементарного углерода. Волнам Д и Е отвечают процессы анодного растворения углерода до СО и CO_2 соответственно. Соотношение высот волн окисления углерода до

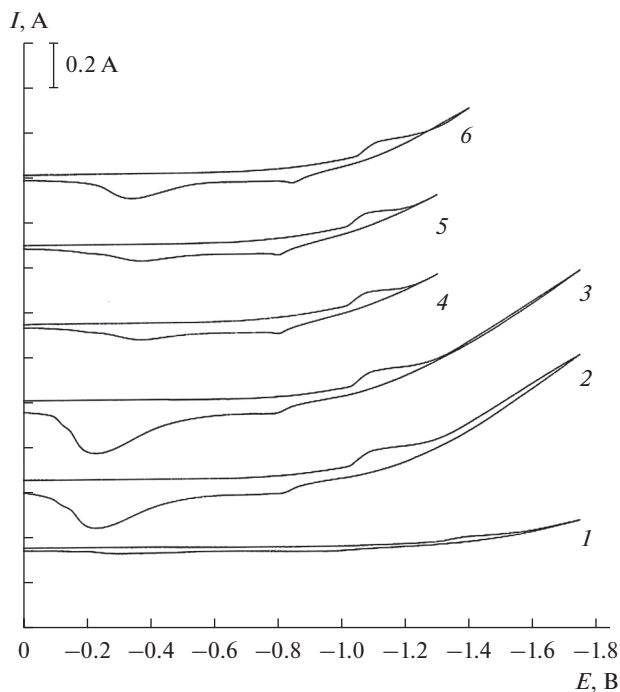


Рис. 6. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 30.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 5.0; 3 – 7.0; 4 – 7.0; 5 – 7.0; 6 – 10.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au. Потенциал возврата, В: 1, 2, 3 – –1.75; 4, 5 – –1.3; 6 – –1.4.

CO и CO_2 зависит от величины избыточного давления CO_2 над расплавом и значения потенциала возврата в катодной ветви.

Электрохимическое поведение расплава смеси карбонатов калия и натрия на золотом электроде отличается от их поведения на платиновом электроде. На золотом электроде расплавленная смесь $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ проявляет электрохимическую активность при значительно положительных потенциалах –1.1 В (рис. 2, волна А). На катодной ветви при потенциалах отрицательнее –1.75 В, также как и на платиновом электроде, начинается разложение карбонатного расплава с выделением щелочного металла, и подъем тока (волна Б). На анодной ветви наблюдается волна растворения щелочного металла (волна В) и волна Д растворения продукта волны восстановления А. Создание избыточного давления диоксида углерода не приводит к изменению характера циклических вольтамперных зависимостей. Повышение избыточного давления CO_2 , приводит к увеличению высоты волны А, на которой происходит восстановление диоксида углерода до элементарного углерода. Если проводить поляризацию катода до потенциалов завершения волны А, то на анодной ветви наблюдается только одна волна окисления продукта катодного восстановления (углерода до CO_2). Соотношение токов пика катодного и анодного процессов (i_p^k/i_p^{al}) и существенное различие по-

Таблица 1. Качественный фазовый состав порошков углерода, полученных электролизом эквивалентного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. $T = 873$ К. Продолжительность электролиза 1 час

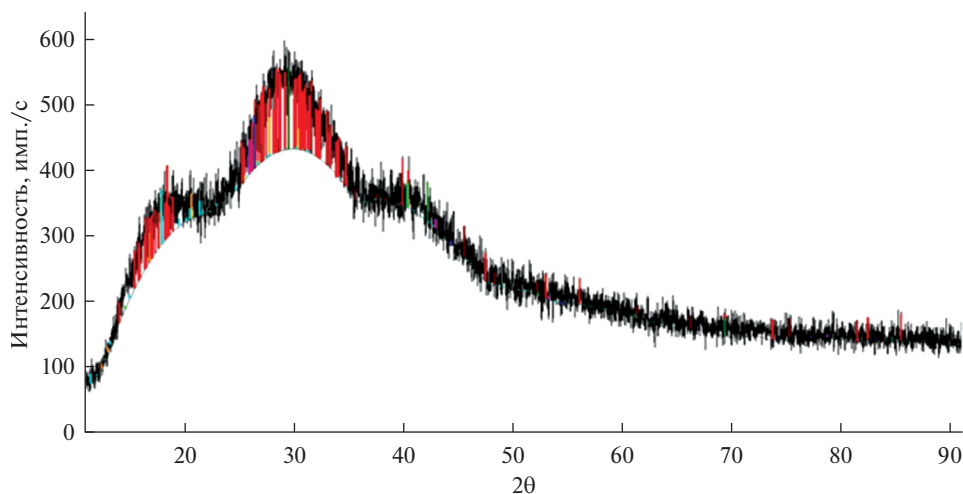
Плотность катодного тока, A/cm^2	0.25	0.5	1.0	2.0
Качественный фазовый состав порошков углерода	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки

тенциалов пиков ($\varphi_p^k - \varphi_p^a > 0.5$ В) свидетельствует о необратимом характере процесса электровосстановления диоксида углерода.

Добавление в карбонатный расплав более поляризующего катиона лития смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов. Как видно на рис. 5, добавление 30.0 мол. % Li_2CO_3 приводит к появлению волны восстановления CO_2 до элементарного углерода при потенциалах $-1.1\dots-1.2$ В. Следует отметить, что циклические вольтамперограммы на платиновом электроде расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ под избыточным давлением схожи с таковыми в расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в атмосфере воздуха. Создание избыточного давления CO_2 над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ не приводит к появлению других волн на вольтамперных зависимостях, наблюдается только рост единственной волны восстановления диоксида углерода. На золотом электроде наблюдается аналогичная картина изменений вольтамперных зависимостей расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$.

Таким образом, в карбонатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ , Na^+) карбонат-ион на платиновом электроде не проявляет электрохимическую активность до потенциалов выделения щелочных металлов. В этих условиях, имеет место вторичное восстановление карбонат-иона выделившимся щелочным металлом. Создание избыточного давления диоксида углерода приводит к восстановлению растворенного в расплаве CO_2 до элементарного углерода. На золотом электроде происходит каталитическое разложение карбонат-иона с образованием CO_2 и его последующее восстановление до углерода при значительно положительных областях потенциалов. Введение в карбонатный расплав сильнополяризующего катиона лития смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и последующее восстановление до элементарного углерода.

Принимая во внимание результаты вольтамперных измерений, нами было проведено электроосаждение углерода из карбонатных расплавов при температуре 873°C в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока $0.25\text{--}2.0$ A/cm^2 . В качестве катода использовали никелевый прутки диаметром 3.0 мм, площадью $2.0\text{--}2.5$ cm^2 , а в качестве анода – стеклоуглеродный тигель. Электролиз осуществляли в эквивалентной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Продолжительность электролиза 60 мин. В процессе электролиза катодный продукт осаждался на никелевом катоде в виде “груши”. После окончания электролиза катодный осадок отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423 К и взвешивали. На рис. 7 и в табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в интервале плотностей тока $0.25\text{--}2.0$ A/cm^2 . На рентгенограммах катодных



Соединение	Формула	У-масштаб, %	I/I _c DB	d x by	Длина волны	Система
Основной образец		100		1.000	1.54060	
Графит – 2H	C	49.2174	7.78	1.000	1.54060	Гексагональная
Углерод	C ₆₀	23.2961		1.000	1.54060	Кубическая
Углерод	C	57.1846		1.000	1.54060	
Углеродные нанотрубки	C	32.0271		1.000	1.54060	Гексагональная
Углерод	C ₇₀	46.9601		1.000	1.54060	Ромбическая по оси H
Углерод	C ₈	74.8326	1.09	1.000	1.54060	Кубическая
Фуллерен	C ₆₀	49.6540	1.13	1.000	1.54060	Ромбическая

Пространственная группа	a	b	c	Z	Объем	Плотность	F(N)
363/mmc (194)	2.4704		6.7244	4	35.54	2.160	F10 = 18.5(0.0420, 13)
P (0)	12.08			4	1762.79	3.000	F4 = 1.8(0.0880, 25)
					0.00		
	2.43		6.87	4	35.13	2.271	F5 = 11.3(0.0400, 11)
R-3m (204)	9.92		26.51	3	2259.25	1.800	F9 = 5.7(0.0880, 18)
Im-3 (204)	4.28			2	78.40	4.070	F13 = 999.9(0.0001, 13)
Pnnm (58)	14.475	9.842	9.092	2	1319.57	1.814	F30 = 999.9(0.000, 33)

Рис. 7. Рентгенофазовый анализ образца катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава Na₂CO₃–Li₂CO₃ при плотности тока 1.0 А/см². T = 873 К. Продолжительность электролиза 60 мин.

осадков присутствуют характеристические линии фаз графита, фуллеренов C₆₀; C₇₀, углеродных нанотрубок.

Проведенный элементный анализ синтезированных образцов (рис. 8) показал наличие углерода, кислорода и следы Al, Na, Cl. При этом содержание углерода выше 85 мас. %. Содержание кислорода достаточно высокое (более 10 мас. %). Кислород в порошках содержится, по-видимому, в сорбированном состоянии из-за развитой поверхности образцов углерода. На рис. 9 также представлена цветная карта распределение элементов в синтезированных порошках углерода. Проведенные измерения удельной поверхности порошков низкотемпературной адсорбции азота показали, что

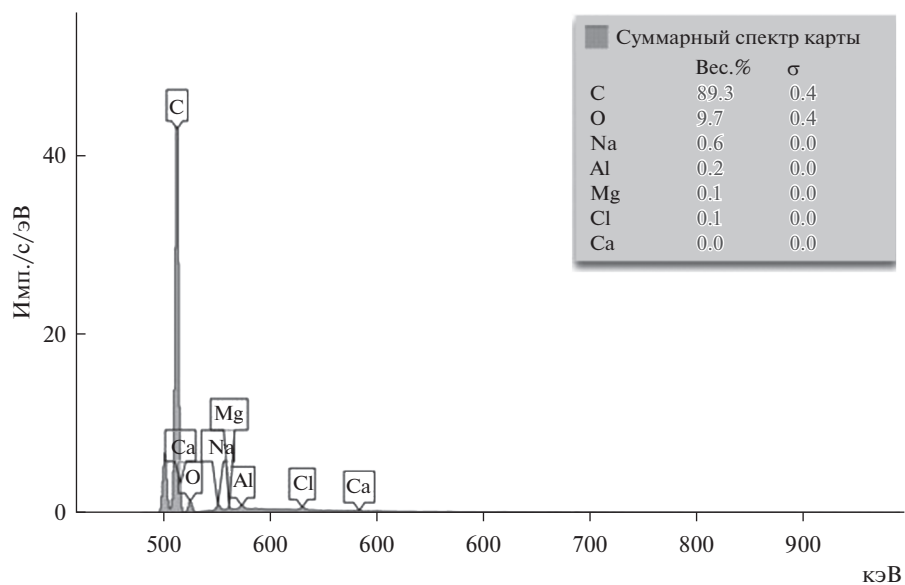


Рис. 8. Результаты элементного анализа образцов катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 1.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

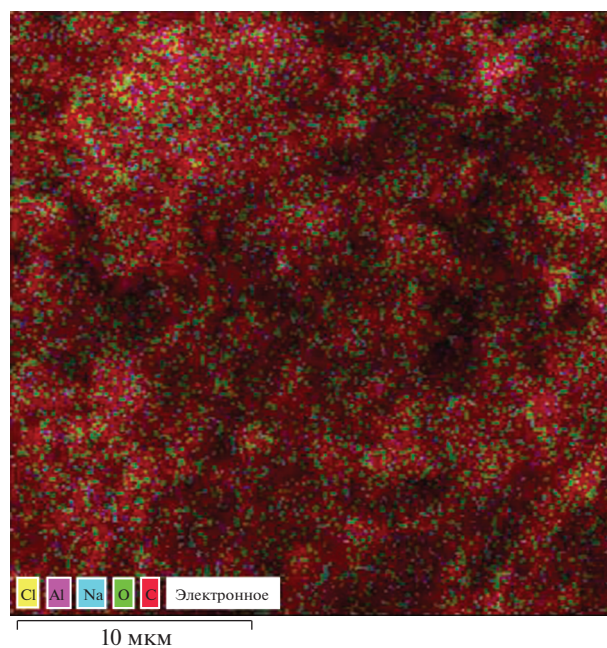


Рис. 9. Цветная карта распределения элементов в образце катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 1.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

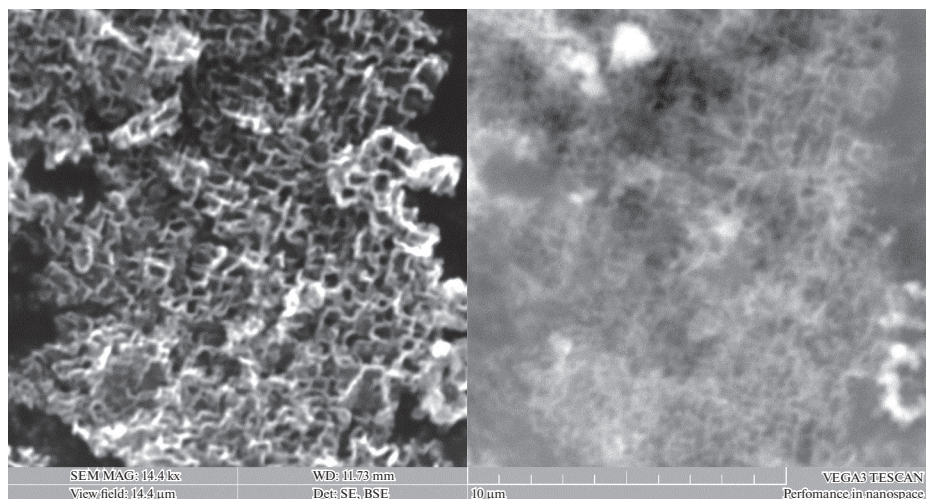


Рис. 10. Микрофотографии порошков образца катодного осадка, полученного при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 0.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

удельная поверхность синтезированных порошков изменяется от 80.0 до $130 \text{ м}^2/\text{г}$, в зависимости от плотности катодного тока. На микрофотографиях синтезированных углеродных порошков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 10) видно, что образцы содержат искривленные нанотрубки углерода диаметром до 20 нм и длиной до нескольких мкм.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности электрохимического поведения расплавов смесей карбонатов щелочных металлов $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением CO_2 до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Показано, что в эвтектическом расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ карбонат-ион устойчив и не проявляет электрохимическую активность до потенциала разрядов щелочных металлов, а электровосстановление карбонат-иона происходит совместно с катионами K^+ и Na^+ или имеет место вторичное восстановление карбонат-иона щелочным металлом. Добавление в эвтектический расплав $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой (большей оксокислотностью) смещает кислотно-основное равновесие $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ в сторону образования более электрофильной частицы CO_2 и ее восстановления до элементарного углерода.

2. Создание над карбонатными расплавами $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ атмосферы газообразного CO_2 под избыточным давлением до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ приводит к насыщению расплава диоксидом углерода, а поляризация платинового и золотого электродов в расплаве — к восстановлению CO_2 до элементарного углерода.

3. Проведена диагностика и характеристика полученных наноструктурированных порошков углерода (фазовый и элементный состав, размеры частиц, удельная поверхность, морфология, микроструктура).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 19-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fragini S., Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part 1. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. P. 18739–18740.
2. Andrieux I.-L., Weiss G. Carbon electrodeposition from molten chlorides // *Comptes rendus Acad. Sci Pares*. 1944. **219**. P. 551–555.
3. Dubois I., Buvet R. Carbon electrodeposition from molten carbonates // *Bull. Soc. Chim. France*. 1963. № 11. P. 2522–2527.
4. Janz G.J., Conte A., Neclenswandez E. Corrosion of platinum, gold, silver and refractories in molten carbonates // *Corrosion*. 1963. **19**. P. 292–294.
5. Ingre M.D., Janz G. Electrochemical studies in fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–786.
6. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Гриценко В. Ф. Катодное выделение углерода из расплавленных карбонатов // *Докл. АН СССР*. 1964. **166**. № 1. С. 650–653.
7. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Гриценко В.Ф. Изучение реакций происходящих при электролизе расплавленных карбонатов // *Укр. хим. журн*. 1965. **31**. № 2. С. 32–37.
8. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Гриценко В.Ф. Катодное выделение углерода из расплавов // *Докл. АН СССР*. 1968. **183**. № 6. С. 1332–1336.
9. Делимарский Ю.К., Гриценко В.Ф., Василенко В.А. Электролиз расплавленных карбонатов щелочных металлов // *Журн. прикл. химии*. 1969. **42**. № 1. С. 224–226.
10. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Электролиз хлоридных расплавов под избыточным давлением углекислоты // *Журн. прикл. химии*. 1970. **43**. № 12. С. 2634–2637.
11. Смирнов М.В., Циовкина Л.А., Олейникова В.А. Процессы на платиновом и никелевом катоде при электролизе карбонатных расплавов // *Труды института электрохимии УФ АН СССР*. 1965. № 6. С. 69–73.
12. Janz G.J., Conte A. Potentiostatic polarization studies in fused carbonates – II. Stainless steel // *Electrochim. Acta*. 1964. **9**. № 10. P. 1279–1287.
13. Ingram M.D., Boron B., Janz G.J. The electrolytic Deposition of carbon from fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1996. **41**. P. 1629–1639.
14. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrolysis of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ system // *Can. J. Chem.* 1966. **44**. № 18. P. 2119–2121.
15. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrochemical studies in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1967. **114**. № 6. P. 457–461.
16. Dubois I. Carbonate electroreduction in molten electrolysis // *Annal. Chem.* 1963. **10**. P. 120–126.
17. Ingre M.D., Janz G.J. The thermodynamics of corrosion in molten carbonates: application of E/p CO_2 diagrams // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–792.
18. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Значение кинетического процесса при электровосстановлении CO_3^{2-} в расплаве NaCl--KCl // *Электрохимия*. 1971. **7**. № 9. С. 1301–1304.
19. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Хронопотенциометрическое изучение стадии разряда при электровосстановлении CO_3^{2-} // *Укр. хим. журн*. 1973. **39**. № 6. С. 616–619.
20. Deanhardt M.L., Stern K.H., Kende A. Thermal decomposition and reduction of carbonate ion in fluoride melts // *J. Electrochem. Soc.* 1986. **135**. P. 48–52.
21. Witing F.L., Mamahtov G., Begun G.M., Young I.P. Raman spectra of solute species in molten fluorides O_2^- , CrO_4^{2-} and CO_3^{2-} // *Inorg. Chim. Acta*. 1971. **5**. P. 260–262.
22. Stern K.H., Weise E.L., Physico-chemical study of $\text{FLiNaK--K}_2\text{CO}_3$ melt // *Nat. standart reference Data Service; National bureau of standarts*. 1969. № 30.
23. Соловьев В.В., Шаповал В.И. Квантово-химический расчет влияния трех основных факторов на процесс электровосстановления аниона // *Укр. хим. журн*. 1995. **61**. № 8. С. 100–106.
24. Ito I. Carbon film electrodeposition from melts // *The 1st West Pac. Electrochem. Symp. (WPES)*, Tokyo 1992. Abstr. P. 37–38.
25. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. Электрохимическое поведение углекислого газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия // *Электрохимия*. 1987. **23**. № 7. С. 952–956.
26. Ijije H.V., Sun C., Chen G.Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nano-powders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties // *Carbon*. 2014. **73**. P. 163.
27. Wu H., Li Z., Ji D., Liu Y., Li L., Yuan D., Zhang Z., Ren J., Lefler M., Wang B., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbondioxide via electrolysis in molten carbonate salts // *Carbon*. 2016. **106**. P. 208.

28. Deng B., Chen Z., Gao M., Song Y., Zheng K., Tang Xiao I., Mao X., Wang D. Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition // *Faraday Discuss.* 2016. **190**. P. 241.
29. Ijije H.V., Lawrence R.C., Chen G.Z. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications // *RSC Adv.* 2014. **4**. P. 35808.
30. Kaplan V., Wachtel E., Carlsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. P. 552.
31. Yin H., Mao X., Tang D., Xiao W., Xing L., Zhu H., Wang D., D.R. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis Sadoway // *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**. P. 1538.
32. Helmann M.M., Stainberg M., Green house gas carbon dioxide mitigation: science and technology. Lewis Boca Raton (Florida), 1999.
33. Peelen W.H.A., Hammes K., Wd I.H. Wit. CO₂ reduction in molten 62/38 mol. % Li/K carbonate mixture // *I. Electrochimical Acta.* 1997. **43**. № 7. P. 763–769.
34. Chery D., Albin V., Melendez-Ceballos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016.
35. Selman J.R., Maru H.C. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum press, New York, 1981. **4**.
36. Lachance G.R., Traill R.J. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis // *Appl. Spectrosc.* 1966. **11**. P. 43–48.

ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN ALKALI METAL CARBONATES MELTS UNDER EXCESSIVE PRESSURE OF CARBON DIOXIDE

**Kh. B. Kushkhov¹, M. N. Ligidova¹, J. Z. Ali¹, A. A. Khotov¹,
M. R. Tlenkopachev¹, R. Kh. Karatsukova¹**

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova”, Nalchik, Russia*

The regularities of the electrochemical behavior of melts of a mixture of alkali metal carbonates K₂CO₃–Na₂CO₃ and K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ on platinum and gold electrodes in an atmosphere of air and carbon dioxide under an overpressure of up to 10 · 10⁵ Pa were established. The peculiarities of the current-voltage dependences of alkali metal carbonate melts are explained taking into account acid-base equilibria with the participation of the carbonate ion CO₃²⁻ ↔ CO₂ + O²⁻. It was shown that in the eutectic melt K₂CO₃–Na₂CO₃, the carbonate ion is stable, i.e. Na⁺ and K⁺ cations possess weakly pronounced oxoacidic properties and do not exhibit electrochemical activity up to the discharge potentials of alkali metal cations. Under these conditions, the electroreduction of CO₃²⁻ occurs together with Na⁺ and K⁺ cations, or a secondary reduction of the carbonate ion by the liberated alkali metal takes place. The addition of lithium carbonate containing a cation with a higher polarizing force (greater oxoacidity) to the K₂CO₃–Na₂CO₃ melt shifts the acid – base equilibrium toward the formation of CO₂ and affects the electrochemical behavior of carbonate melts, leading to the appearance of a cathodic wave of CO₂ reduction to elemental carbon. The creation of excess pressure of carbon dioxide over the melt of the K₂CO₃–Na₂CO₃ and K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ mixture to 10 · 10⁵ Pa leads to saturation of the melts with carbon dioxide, and the polarization of the platinum and gold electrodes in these systems leads to the reduction of CO₂ to elemental carbon. It was shown that the product of galvanostatic electrolysis in a wide range of current densities of 0.25–2.0 A/cm² of the equimolar mixture Na₂CO₃–Li₂CO₃ and the eutectic mixture K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ at a temperature of 873 K consists of graphite phases, C₆₀ and C₇₀ fullerenes, and carbon nanotubes.

Keywords: alkali metal carbonates melts, electroreduction, electrolysis, acid-base equilibria, CO₂ overpressure, electrodeposition of carbon nanostructures

REFERENCES

1. Fragini S., Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part 1. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. P. 18739–18740.
2. Andrieux I.-L., Weiss G. Carbon electrodeposition from molten chlorides // *Comptes rendus Acad. Sci Pares*. 1944. **219**. P. 551–555.
3. Dubois I., Buvet R. Carbon electrodeposition from molten carbonates // *Bull. Soc. Chim. France*. 1963. № 11. P. 2522–2527.
4. Janz G.J., Conte A., Neclenswandez E. Corrosion of platinum, gold, silver and refractories in molten carbonates // *Corrosion*. 1963. **19**. P. 292–294.
5. Ingrem M.D., Janz G. Electrochemical studies in fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–786.
6. Delimarskiy Yu.K., Gorodyskiy A.V., Gritsenko V.F. Katodnoye vydeleniye ugleroda iz rasplavlennykh karbonatov [Cathodic emission of carbon from molten carbonates] // *Dokl. AN SSSR*. 1964. **166**. № 1. P. 650–653. (In Russian).
7. Delimarskiy Yu.K., Gorodyskiy A.V., Gritsenko V.F. Izucheniye reaktsiy proiskhodyashchikh pri elektrolize rasplavlennykh karbonatov [Studying the reactions occurring during the electrolysis of molten carbonates] // *Ukr. khim. zhurn*. 1965. **31**. № 2. P. 32–37. (In Russian).
8. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Gritsenko V.F. Katodnoye vydeleniye ugleroda iz rasplavov [Cathodic carbon emission from melts] // *Dokl. AN SSSR*. 1968. **183**. № 6. P. 1332–1336. (In Russian).
9. Delimarskiy Yu.K., Gritsenko V.F., Vasilenko V.A. Elektroliz rasplavlennykh karbonatov shchelochnykh metallov [Electrolysis of molten alkali metal carbonates] // *Zhurn. prikl. khimii*. 1969. **42**. № 1. P. 224–226. (In Russian).
10. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Elektroliz khloridnykh rasplavov pod izbytochnym davleniyem uglekisloty [Electrolysis of chloride melts under excess pressure of carbon dioxide] // *Zhurn. prikl. khimii*. 1970. **43**. № 12. P. 2634–2637. (In Russian).
11. Smirnov M.V., Tsiiovkina L.A., Oleynikova V.A., Protsessy na platinovom i nikel'evom katode pri elektrolize karbonatnykh rasplavov [Processes on a platinum and nickel cathode during the electrolysis of carbonate melts] // *Trudy instituta elektrokhemii UF AN SSSR*. 1965. № 6. P. 69–73. (In Russian).
12. Janz G.J., Conte A. Potentiostatic polarization studies in fused carbonates – II. Stainless steel // *Electrochim. Acta*. 1964. **9**. № 10. P. 1279–1287.
13. Ingram M.D., Boron B., Janz G.J. The electrolytic Deposition of carbon from fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1996. **41**. P. 1629–1639.
14. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrolysis of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ system // *Can. J. Chem*. 1966. **44**. № 18. P. 2119–2121.
15. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrochemical studies in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1967. **114**. № 6. P. 457–461.
16. Dubois I. Carbonate electroreduction in molten electrolysis // *Annal. Chem*. 1963. **10**. P. 120–126.
17. Ingrem M.D., Janz G.J. The thermodynamics of corrosion in molten carbonates: application of E/p CO_2 diagrams // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–792.
18. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Znachenkiye kineticheskogo protsessa pri elektrososstanovlenii CO_3^{2-} v rasplave NaCl--KCl [Importance of the kinetic process during electroreduction of CO_3^{2-} in the NaCl--KCl melt] // *Elektrokhemiya*. 1971. **7**. № 9. P. 1301–1304. (In Russian).
19. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Khronopotentsiometricheskoye izucheniye stadii razryada pri elektrososstanovlenii CO_3^{2-} [Chronopotentiometric study of the discharge stage during electroreduction of CO_3^{2-}] // *Ukr. khim. zhurn*. 1973. **39**. № 6. P. 616–619. (In Russian).
20. Deanhardt M.L., Stern K.H., Kende A. Thermal decomposition and reduction of carbonate ion in fluoride melts // *J. Electrochem. Soc.* 1986. **133**. P. 48–52.
21. Witing F.L., Mamahtov G., Begun G.M., Young I.P. Raman spectra of solute species in molten fluorides O_2^- , CrO_4^{2-} and CO_3^{2-} // *Inorg. Chim. Acta*. 1971. **5**. P. 260–262.
22. Stern K.H., Weise E.L., Physico-chemical study of $\text{FLiNaK--K}_2\text{CO}_3$ melt // *Nat. standart reference Data Service; National bureau of standards*. 1969. № 30.
23. Solov'yev V.V., Shapoval V.I. Kvantovo-khimicheskiy raschet vliyaniya trekh osnovnykh faktorov na protsess elektrososstanovleniya aniona [Quantum-chemical calculation of the influence of three main factors on the process of electroreduction of anion] // *Ukr. khim. zhurn*. 1995. **61**. № 8. P. 100–106. (In Russian).
24. Ito I. Carbon film electrodeposition from melts // *The 1st West Pac. Electrochem. Symp. (WPES)*, Tokyo 1992. Abstr. P. 37–38.

25. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Novoselova I.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye uglekislogo gaza pod izbytochnym davleniyem v ekvimol'nom rasplave khloridov kaliya i natriya [Electrochemical behavior of carbon dioxide under excess pressure in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides] // *Elektrokhimiya*. 1987. **23**. № 7. P. 952–956. (In Russian).
26. Ijije H.V., Sun C., Chen G.Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nano-powders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties // *Carbon*. 2014. **73**. P. 163.
27. Wu H., Li Z., Ji D., Liu Y., Li L., Yuan D., Zhang Z., Ren J., Lefler M., Wang B., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbondioxide via electrolysis in molten carbonate salts // *Carbon*. 2016. **106**. P. 208.
28. Deng B., Chen Z., Gao M., Song Y., Zheng K., Tang Xiao I., Mao X., Wang D. Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition // *Faraday Discuss.* 2016. **190**. P. 241.
29. Ijije H.V., Lawrence R.C., Chen G.Z. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications // *RSC Adv.* 2014. **4**. P. 35808.
30. Kaplan V., Wachtel E., Carlsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. P 552.
31. Yin H., Mao X., Tang D., Xiao W., Xing L., Zhu H., Wang D., Capture D.R. and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis Sadoway // *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**. P. 1538.
32. Helmann M.M., Stainberg M. Green house gas carbon dioxide mitigation: science and technology. Lewis Boca Raton (Florida), 1999.
33. Peelen W.H.A., Hammes K., Wd Wit I.H.. CO₂ reduction in molten 62/38 mol % Li/K carbonate mixture // *J. Electrochemical Acta.* 1997. **43**. № 7. P. 763–769.
34. Chery D., Albin V., Melendez-Ceballos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016.
35. Selman J.R., Maru H.C. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum press, New York, 1981. **4**.
36. Lachance G.R., Traill R.J. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis // *Appl. Spectrosc.* 1966. **11**. P. 43–48.