



температур. Растворимость трифторида церия в расплаве (LiF-NaF-KF)<sub>эвт</sub> увеличивается с ростом температуры и составляет 10 мол.% при 497 °С и 25 мол.% при 663 °С.

#### Список литературы

1. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., et al. // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 11–17.*
2. *Volozhin M. V., Zakirov R.Y., Mushnikov P. N., et al. // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 18–21.*
3. *Seregin M.V., Parshin A.P., Kuznetsov A.Yu. // Radiochemistry. 2011. V. 53. P. 491–493.*

УДК 544.653.3

### ОЦЕНКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O

А.Ю. Николаев<sup>1,2</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: nau\_81@mail.ru

**Введение.** Расплавленные смеси на основе хлорида лития являются перспективными средами для осуществления ряда операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1, 2]. Одной из таких операций является восстановление окисленного топлива при электролизе расплавов LiCl-Li<sub>2</sub>O или LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O. Сущность операции заключается в том, что выделяющийся при электролизе указанных расплавов литий селективно восстанавливает оксиды актинидов до соответствующих металлов, которые используют для изготовления топлива. Однако в составе окисленного ОЯТ в значительном количестве присутствует ZrO<sub>2</sub>, данные о степени восстановления которого литием противоречивы [3, 4].

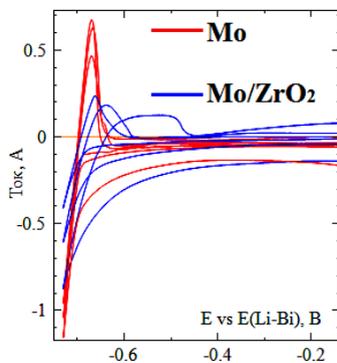
В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов анализа оценена возможность восстановления ZrO<sub>2</sub> до металлического циркония при электролизе расплава LiCl-KCl-(1 мас. %)Li<sub>2</sub>O.

**Эксперимент.** Для приготовления электролита использовали индивидуальные хлориды LiCl и KCl, которые поэтапно нагревали под вакуумом, переплавляли в аргоне, после чего подвергали зонной перекристаллизации [5]. Оксид в готовый расплав добавляли в виде предварительно приготовленного концентрата LiCl-Li<sub>2</sub>O [2]. Все операции, включая хранение солей, выполнение экспериментов и вспомогательные операции проводили в сухом аргоновом боксе.

Электрохимические измерения и электролиз проводили в стальном контейнере с исследуемым расплавом, который дополнительно изолировали от атмосферы бокса в кварцевой пробирке с фторопластовой крышкой. В крышке размещали противэлектрод, два рабочих молибденовых электрода с одинаковой геометрической поверхностью (эталонный Mo и погруженный в тигель MgO с порошком ZrO<sub>2</sub> электрод Mo/ZrO<sub>2</sub>), термопару и квазиэлектрод сравнения Bi-Li. Для проведения измерений и электролиза использовали PGSTAT AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру расплава измеряли и поддерживали при помощи термопары Pt/PtRh и модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Электролиз вели в импульсном гальваностатическом режиме, обеспечивающем выделение лития и фиксацию потенциала электрода при отключении тока.

По окончании электролиза восстановленный порошок ZrO<sub>2</sub> извлекали из тигля MgO и промывали в дистиллированном спирте. Для определения состава восстановленного порошка использовали комплекс методов: рентгенофазовый (XRD) анализ, метод карботермического восстановления, ядерный микроанализ с использованием реакций <sup>16</sup>O(d,p)<sup>17</sup>O, <sup>6</sup>Li(d,p)<sup>7</sup>Li и <sup>7</sup>Li(d,p)<sup>8</sup>Li.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах Mo и Mo/ZrO<sub>2</sub>: на первом видна четкая волна электровыделения лития в области потенциалов отрицательнее – 0,7 В относительно потенциала ЭС и пик анодного растворения лития; на втором – рост катодного тока при более положительных потенциалах и отсутствие пика растворения лития. Такая ситуация характерна в случае расходования восстановленной формы на последующие химические реакции [6], например, на восстановление ZrO<sub>2</sub>.



**Рисунок 1.** Вольтамперограммы на катодах Mo и Mo/ZrO<sub>2</sub>, полученные в расплаве LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O при температуре 650 °С и скорости развертки потенциала от 0,01 до 1 В/с



При длительном импульсном электролизе из зависимости изменения потенциала электрода  $\text{Mo/ZrO}_2$  (Рис. 2) наблюдается другая картина: при электролизе потенциал электрода изменяется от -1,6 до -1,4 В, в то время как при отключении потенциал электрода соответствует потенциалу литиевого электрода. Следовательно, выделенный литий сохраняется на катоде и практически не расходуется на вторичное восстановление порошка  $\text{ZrO}_2$ .

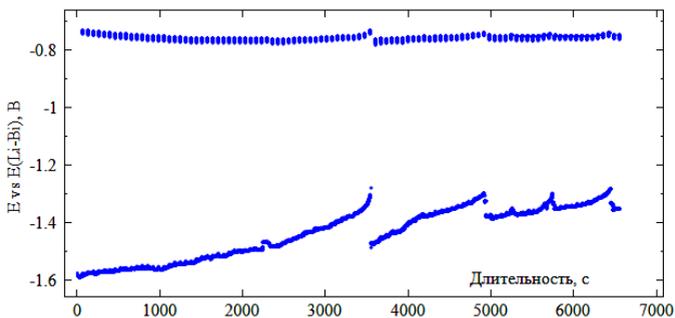
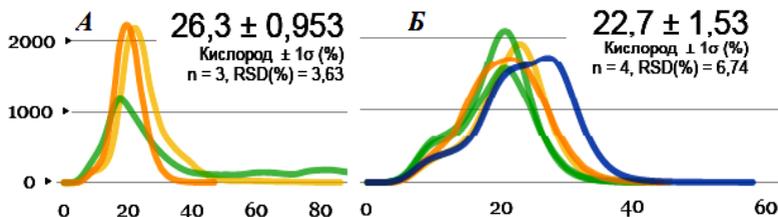


Рисунок 2. Изменение потенциала катода  $\text{Mo/ZrO}_2$  в ходе импульсного гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$

На Рис. 3 приведены фотографии катодного узла после электролизных испытаний, из которых видно, что порошок  $\text{ZrO}_2$  приобрел темно-серую окраску. Согласно данным XRD анализа порошок после отмывки от солей содержал фазы  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  и  $\text{ZrO}_{0.334}$ . Соответственно, по данным метода карботермического плавления в образце порошка  $\text{ZrO}_2$  после восстановления наблюдается понижение содержания кислорода (Рис. 4).



Рисунок 3. Катодный узел (молибден, тигель  $\text{MgO}$  и восстановленный  $\text{ZrO}_2$ ) после электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$



**Рисунок 4.** Содержание кислорода по данным анализатора LECO в порошке  $ZrO_2$  до и после восстановления в расплаве  $LiCl-KCl-Li_2O$

По данным ядерного микроанализа состав восстановленного порошка стехиометрически соответствует формуле  $Li_{0,87}ZrO_{1,98}$  (доля кислорода  $24.6 \pm 1$  мас.%). Это означает, что валентность циркония достоверно изменилась и восстановление  $ZrO_2$  произошло. Формула продукта восстановления может означать, что полученный порошок представляет собой одну из смесей:  $Zr_2O_3$  и  $Li_2O$ ;  $ZrO$  и  $Li_2ZrO_3$ ;  $Zr$ , оксиды циркония и цирконаты лития.

**Вывод.** Полученные в работе новые данные указывают на то, что восстановление  $ZrO_2$  происходит преимущественно до оксидов циркония низкой валентности и цирконатов лития, при этом степень восстановления до металлического циркония крайне мала.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФМ УрО РАН Выходцу В.Б. и Куренных Т.Е. за выполнение ядерного микроанализа, а также сотрудникам ИВТЭ УрО РАН Анохиной И.А. и Павленко О.Б. за выполнение рентгенофазового и карботермического анализа.

### Список литературы

1. Choi Eu.Y., Lee J. // J. Nuclear Materials. 2017. V. 494. P. 439.
2. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. // J. Nuclear Materials. 2018. V. 500. P. 235.
3. Sakamura Y., Iizuka M., Kitawaki S., Nakayoshi A., Kofuji H. // J. Nuclear Materials. 2015. V. 466. P. 269.
4. Choi Eu.Y., Neo D.H. // J. Nuclear Materials. 2018. V. 512. P. 193.
5. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. 1976.
6. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 1264.