

Научная статья  
УДК 544.6.018.23-143:546.791'831-31  
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СОСТАВА КАТОДНОГО ОСАДКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ

**Владимир Евгеньевич Кротов<sup>1</sup>, Юрий Павлович Зайков<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

<sup>1</sup>*vekro@ihite.uran.ru*

<sup>2</sup>*zaikov@ihite.uran.ru*

### Аннотация

При использовании уравнений Фарадея и Фика получено аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , который образуется при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Установлено качественное (а в некоторых случаях количественное) совпадение формы зависимостей величин от условий процесса.

### Ключевые слова:

аналитическое выражение, катодный осадок, состав, электрохимическая и химическая реакции

### Благодарности:

государственное задание (ЕГИСУ НИОКР) по теме научно-исследовательской работы № АААА-А19-119020190046-5.

### Для цитирования:

Кротов В. Е., Зайков Ю. П. Аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка, образующегося при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С 137–139. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

Original article

## ANALYTICAL EXPRESSION FOR CALCULATION OF THE COMPOSITION OF A CATHODE DEPOSIT FORMED WHEN ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL REACTIONS OCCUR AT THE ELECTRODE

**Vladimir E. Krotov<sup>1</sup>, Yury P. Zaikov<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

<sup>1</sup>*vekro@ihite.uran.ru*

<sup>2</sup>*zaikov@ihite.uran.ru*

### Abstract

Using the Faraday's and Fick's equations, an analytical expression was obtained for calculating the composition of the cathode deposit  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , which is formed during the simultaneous occurrence of electrochemical and chemical reactions on the electrode. Qualitative coincidence of the form of dependences, and in some cases, quantitative values, on the process conditions was established.

### Keywords:

analytical equation, cathode deposit, composition, electrochemical and chemical reactions

### Acknowledgments:

state task on the topic of research No. АААА-А19-119020190046-5.

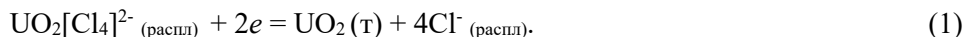
### For citation:

Krotov V. E., Zaikov Yu. P. Analytical expression for calculation of the composition of a cathode deposit formed when electrochemical and chemical reactions occur at the electrode // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 137–139. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

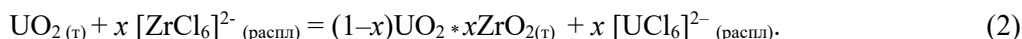
### Введение

Известны и хорошо изучены электрохимические реакции, которые сопровождаются предшествующими или последующими химическими реакциями. Появились публикации и об электрохимических реакциях, когда химические реакции протекают на электроде совместно с ними [1–5]. Так, при электролизе хлоридной расплавленной эквимольной смеси  $\text{NaCl-KCl}$ , содержащей добавки  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$ , на катоде получены кристаллические катодные осадки  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  [1–4],  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  и  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ThO}_2$  [5]. Более подробно исследовано электролитическое получение катодных осадков  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ . Концентрация диоксида циркония в них изменялась в широких пределах и достигала 98 мол. % [3].

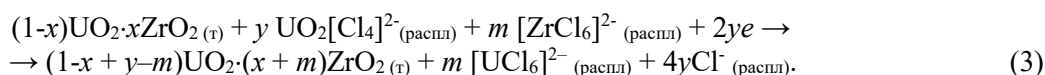
Механизм синтеза кристаллического осадка в системе  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  приведен в работе [2]. Он включает две реакции, которые одновременно протекают на катоде. Одна из них — реакция электрохимического восстановления ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  до кристаллического диоксида урана. Другая — химическая реакция обмена. При включении тока первой на инертном катоде появляется индивидуальная фаза  $\text{UO}_2$  по электрохимической реакции:



Образовавшиеся кристаллы диоксида урана взаимодействуют с ионами циркония, которые присутствуют в расплавленном электролите, с образованием кристаллического твердого раствора системы  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  по химической реакции:



Последующая кристаллизация  $\text{UO}_2$  до окончания электролиза будет происходить на поверхности твердого раствора, состав которого может меняться. Диоксид урана выделяется уже не в виде индивидуальной фазы — он входит с деполяризацией в кристаллическую решетку твердого раствора. Ионы циркония взаимодействуют уже с диоксидом урана, который является составной частью поверхностного слоя бинарной оксидной системы  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ . Процесс кристаллизации ее происходит теперь в соответствии с выражением:



Представленный механизм позволяет связать состав катодного осадка с составом солевой фазы и условиями электролиза.

Целью настоящей работы является получение аналитического выражения для расчета состава катодного осадка  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций.

## Результаты

Содержание диоксида циркония  $b(\text{ZrO}_2)$  в кристаллическом твердом растворе  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  можно рассчитать по уравнению (4):

$$b(\text{ZrO}_2) = \frac{\nu(\text{ZrO}_2)}{\nu(\text{UO}_2) + \nu(\text{ZrO}_2)} * 100 \%, \text{ мол. \%} \quad (4)$$

здесь  $\nu$  — количество вещества.

Цирконий попадает в твердый раствор по химической реакции. Массу и количество вещества циркония и, соответственно, количество вещества диоксида циркония можно определить, зная время электролиза  $\tau$ , с помощью закона Фика по формуле:

$$\nu(\text{ZrO}_2) = \nu(\text{Zr}) = \frac{m(\text{Zr})}{M(\text{Zr})} = \frac{D(\text{Zr}_{(\text{IV})}) * c(\text{Zr}_{(\text{IV})}) * S * \tau}{M(\text{Zr}) * \delta}, \text{ мол.}, \quad (5)$$

где  $m$  и  $M$  — масса и молярная масса;  $D$ ,  $c$ ,  $S$  и  $\delta$  — коэффициент диффузии ионов, их концентрация в расплавленной солевой фазе,  $\text{г/см}^3$ , площадь поверхности электрода и толщина диффузионного слоя расплава соответственно. Концентрация ионов  $c$  связана с массовой концентрацией  $\omega\%$  соотношением:

$$c = \frac{m(\text{Zr})}{V(\text{распл})} = \frac{m(\text{Zr})}{P(\text{распл})} * d(\text{распл}) = \frac{\omega\%(\text{Zr}_{(\text{IV})}) * d(\text{распл})}{100\%}, \text{ г/см}^3, \quad (6)$$

где  $V$ ,  $d$  и  $P$  — объем, плотность и масса расплавленного электролита соответственно.

Подставляя уравнение (6) в формулу (5), получаем выражение (7) для расчета количества вещества диоксида циркония в кристаллическом катодном осадке  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ :

$$\nu(\text{ZrO}_2) = \nu(\text{Zr}) = \frac{D(\text{Zr}_{(\text{IV})}) * \omega\%(\text{Zr}_{(\text{IV})}) * d * S * \tau}{100\% * \delta}, \text{ мол.} \quad (7)$$

Знаменатель уравнения (4) является суммой количеств веществ диоксидов урана и циркония в твердом растворе  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ . С учетом уравнения (2) она равна исходному количеству вещества

диоксида урана, который появляется на катоде по электрохимической реакции (1). Его можно рассчитать с привлечением уравнения Фарадея по формуле:

$$\nu(\text{UO}_2) + \nu(\text{ZrO}_2) = \nu(\text{UO}_2)_{\text{исходн}} = \frac{m(\text{UO}_2)}{M(\text{UO}_2)} = \frac{I \cdot \tau \cdot \eta(\text{UO}_2)}{53,6}, \text{мол.} \quad (8)$$

где  $I$ ,  $\tau$ ,  $\eta$  и  $[M(\text{UO}_2) / 2 \cdot 26,8]$  — сила тока, время электролиза, выход по току диоксида урана и его электрохимический эквивалент соответственно.

В итоге получаем следующее выражение:

$$b(\text{ZrO}_2) = \frac{53,6 \cdot D\omega(\%)d(\text{распл})S(\text{см}^2)\tau(\text{с})}{100\% \cdot \delta(\text{см}) \cdot M(\text{Zr}) \cdot I \cdot \tau \cdot \eta} \cdot 100 \%, \text{мол. \%}. \quad (9)$$

Адекватность уравнения оценили при сопоставлении экспериментальных и расчетных значений содержания  $\text{ZrO}_2$  в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  и их зависимостей от условий процесса. Установлено качественное (а в некоторых случаях и количественное) совпадение формы зависимостей содержания  $\text{ZrO}_2$  в твердой фазе от условий процесса.

## Выводы

Получено аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Установлено качественное (а в некоторых случаях и количественное) совпадение формы зависимостей содержания  $\text{ZrO}_2$  в твердой фазе от условий процесса.

## Список источников

1. Кротов В. Е. Влияние состава расплава  $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$  на среднее содержание диоксидов урана и циркония в катодном осадке  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  // Расплавы. 2011. Т. 2. С. 40–48.
2. Krotov V. Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit Formation // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 115. P. 28–30.
3. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 116. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert  $\text{ZrCl}_4$  on  $\text{UO}_2$  current efficiency during electrolysis in  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{equim-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4}$  melt // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 145. P. 254–258.
5. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$  Solutions from Salt Melts // *Electrochem. Society*. 2020. Vol. 167, Iss. 16. P. 162507.

## References

1. Krotov V. Ye. Vliyanie sostava raspplava  $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$  na srednee soderzhanie dioksidov urana i cirkoniya v katodnom osadke  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  [Influence of the composition of the  $\text{NaCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$  melt on the average content of uranium and zirconium dioxides in the cathode deposit  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ ]. *Raspilavy* [Melts], 2011, vol. 2, pp. 40–48. (In Russ.).
2. Krotov V. Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit Formation. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 28–30.
3. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  cathode deposit. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, pp. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert  $\text{ZrCl}_4$  on  $\text{UO}_2$  current efficiency during electrolysis in  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{equim-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ZrCl}_4}$  melt. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 145, pp. 254–258.
5. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$  Solutions from Salt Melts. *Electrochem. Society*, 2020, vol. 167, no. 16, pp. 162507.

## Информация об авторах

**В. Е. Кротов** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

**Ю. П. Зайков** — доктор химических наук, научный руководитель ИВТЭ, профессор.

## Information about the authors

**V. E. Krotov** — PhD (Chemistry), Leading Researcher;

**Yu. P. Zaikov** — Dr. Sc. (Chemistry), Scientific Supervisor of IHTe, Professor.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.