

УДК 541.135

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
U–Ga И U–Cd В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl–CsCl**© 2023 г. А. В. Новоселова<sup>a, b, \*</sup>, В. В. Смоленский<sup>a, b</sup>, А. Л. Бове<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: alena\_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов U(III) до металла в низкотемпературном расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале температур 650–850 К на вольфрамовом, галлиевом и кадмиевом электродах в атмосфере инертного газа. В экспериментах использовали реактивы, не содержащие примесей влаги, кислорода и их соединений. Все основные операции проводили в сухом перчаточном боксе. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. На циклической вольтамперограмме расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> на инертном вольфрамовом электроде фиксируется только один катодный пик тока, соответствующий выделению металлического урана, и один анодный пик тока, связанный с растворением урана. Установлено, что потенциал катодного пика тока смещается в область более электроотрицательных значений с увеличением скорости сканирования. Катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации, при этом данная зависимость не проходит через начало координат. Следовательно, система U(III)/U(0) является необратимой, и электрохимическая реакция протекает в одну стадию. На квадратно-волновых вольтамперограммах, снятых на активных галлиевом и кадмиевом электродах, в исследуемом “электрохимическом окне” наблюдается появление новых пиков тока при более электроположительных потенциалах в отличие от инертного электрода. Сдвиг потенциалов пиков тока связан с деполяризацией вследствие образования интерметаллических соединений урана с материалом активных электродов. Определены значения потенциалов сплавообразования. Для идентификации состава катодных осадков был проведен потенциостатический электролиз. Методом рентгенофазового анализа установлено, что на галлиевом электроде происходило образование интерметаллических соединений состава Ga<sub>3</sub>U и Ga<sub>2</sub>U, а на кадмиевом электроде – Cd<sub>11</sub>U. Определены условия их образования при электролизе расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub>. Исследована реакция электрохимической экстракции урана из расплавленного электролита LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> и определена его степень извлечения на жидких активных электродах при различной продолжительности электролиза. Найдено, что степень извлечения урана превышает 97% как на Ga, так и на Cd электродах.

*Ключевые слова:* электрохимия, расплавы, катодные процессы, экстракция, сплавообразование, электролиз

DOI: 10.31857/S0235010623040047, EDN: XFVRJG

## ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в мире в связи с быстрым развитием промышленности и ростом населения наблюдается все больший спрос на разные виды энергии, что приводит к повышенной эксплуатации ископаемого топлива и возрастанию углеродного загрязнения планеты. Для устранения этого противоречия разрабатываются чистые, возобновляемые источники энергии, при этом предпочтение отдается ядерной энергетике. Однако все перспективы дальнейшего развития атомной энергетике полностью зависят от решения вопросов, связанных со следующими основными проблемами: безопасной эксплуатацией атомных электростанций (АЭС), безопасным обращением с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и безопасным обращением с радиоактивными отходами. АЭС производят экологически чистую энергию, уменьшая “парниковый эффект” и позволяя повторно использовать ядерное топливо, но при работе атомных электростанций происходит образование большого количества радиоактивных отходов, хранение и утилизация которых опасны и связаны с большими финансовыми затратами [1–3].

В настоящее время ядерный топливный цикл включает в себя множество стадий: от добычи урановой руды до переработки ОЯТ. В мире приняты две системы обращения с отработавшим ядерным топливом: его окончательное удаление (захоронение) – открытый ядерный топливный цикл и переработка ОЯТ – замкнутый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ). Разные государства придерживаются разных национальных программ, предусматривающих либо захоронение, либо переработку отработавшего ядерного топлива. Большинство стран, включая США, Канаду, Финляндию, Германию, Нидерланды, Швецию, Испанию, Чехию, ориентируется на окончательное захоронение ОЯТ, и только Россия, Франция, Индия, Япония, Великобритания занимаются переработкой отработавшего ядерного топлива. Одним из перспективных вариантов является создание ЗЯТЦ с использованием пирохимической переработки ОЯТ в расплавленных солях с электрохимическим отделением продуктов деления (ПД) от делящихся материалов (ДМ). Электролиз солевых расплавов, содержащих ПД и ДМ, может быть проведен с использованием как инертных, так и активных электродов. Применение жидкометаллических активных электродов позволяет повысить эффективность переработки отработавшего ядерного топлива. Изучение электрохимических процессов с участием урана, протекающих на инертных и активных электродах, получение новой информации по кинетике и термодинамике соединений урана в солевых расплавах разного состава необходимо для создания физико-химических основ замкнутого ядерного топливного цикла [4–7].

Электрохимическое поведение ионов урана в солевых расплавах исследовано в ряде публикаций. В работе [8] в расплавленной эвтектике LiCl–KCl изучено электровосстановление  $UCl_4$  до металла, которое протекает в две последовательные стадии и включает перенос одного и трех электронов, соответственно. Рассчитаны коэффициенты диффузии и установлены некоторые термодинамические характеристики соединений урана. В статьях [9–13] приведены результаты исследований электрохимического поведения ионов урана на инертных электродах в расплавленных хлоридах щелочных металлов с целью получения металлического урана. На циклических вольтамперограммах наблюдаются два пика, соответствующие двум процессам:  $U(IV) + e^- \rightarrow U(III)$  и  $U(III) + 3e^- \rightarrow U(0)$ , при этом первая реакция является обратимой, а вторая – квази-обратимой.

Электрохимические свойства урана в солевых расплавах на активных жидкометаллических электродах изучены с использованием различных электрохимических методов [14–26]. В ряде работ кадмий рассматривался в качестве материала активного электрода, главным образом, из-за его привлекательных физико-химических свойств. Однако, как было установлено, кадмий имеет низкие коэффициенты разделения (КР)

для пары актинид/лантаноид. В отличие от него алюминий и галлий являются перспективными катодными материалами с точки зрения больших КР [4], но алюминий имеет высокую температуру плавления и поэтому его использование в ряде случаев – неэффективно.

Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих при экстракции урана из легкоплавкой тройной эвтектики  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  на активных жидком Ga и жидком Cd электродах, с использованием стационарных и нестационарных электрохимических методов исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали безводный хлорид лития (99.95%), хлорид калия и хлорид цезия квалификации “х. ч.”, металлический галлий (99.9999%) и кадмий (99.95%). Смеси солей заданного состава ( $0.575\text{LiCl}-0.165\text{KCl}-0.260\text{CsCl}$ ) готовили сплавлением из отдельных компонентов в заполненном аргоном перчаточном боксе СПЕКС ГВ 02М (содержание кислорода  $<1$  ppm и влаги  $<1$  ppm).

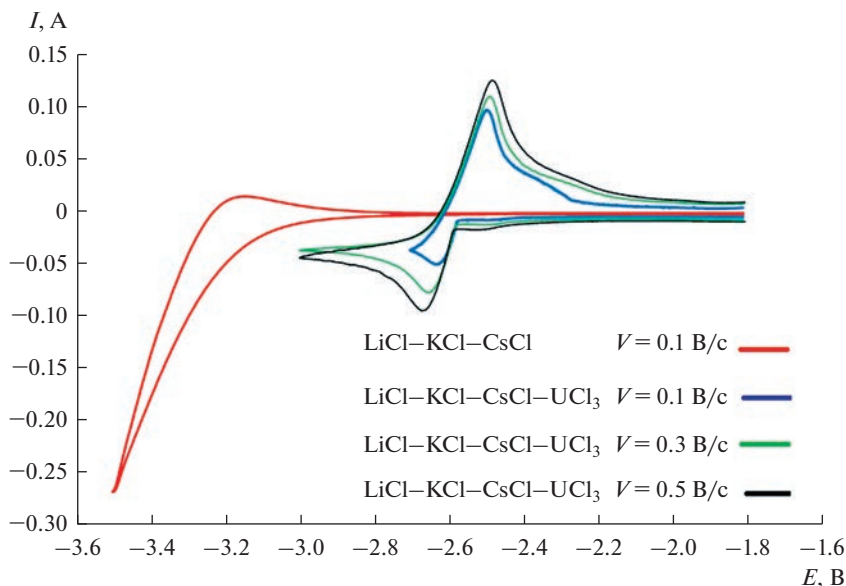
Электрохимические опыты проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в интервале температур 650–850 К в атмосфере очищенного инертного газа. Инертный рабочий электрод представлял собой вольфрамовую проволоку диаметром 1 мм, которая была погружена в расплав на глубину 5–7 мм. Исследуемый электролит  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$  помещали в тигель из стеклоуглерода. В качестве активных рабочих электродов использовали жидкий галлий и жидкий кадмий (2–5 г), находящиеся в кварцевых микротиглях с наружным диаметром 3.0–3.5 мм. Тонкая молибденовая проволока диаметром 0.5 мм служила токоподводом к жидкому металлу. Противоелектрод представлял собой стеклоуглеродный стержень диаметром 3 мм. Измерения проводили относительно стандартного хлорного электрода сравнения.

Для анализа электрохимических процессов с участием ионов урана были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие уран, анализировали на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

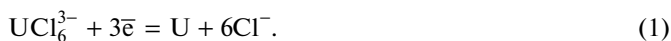
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводили в тройной эвтектике  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  (0.575–0.165–0.260) с низкой температурой плавления 533 К, что позволяло изучать электрохимические процессы осаждения урана на инертных и активных электродах в широком интервале температур. Циклические вольтамперограммы расплавленной эвтектики  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  (красная линия) и раствора  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$  (синяя, зеленая и черная линии) при 721 К на инертном W электроде приведены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” для расплавленного растворителя (красная линия) был зарегистрирован только один пик тока, соответствующий восстановлению ионов щелочного металла. После добавления в расплав трихлорида урана на циклической вольтамперограмме наблюдаются дополнительные пики тока, связанные с реакциями осаждения и растворения металлического урана. Никаких других окислительно-восстановительных сигналов в этом “электрохимическом окне” не появляется. Следовательно, можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов U(III) до металла на инертном W электроде представляет собой одностадийный процесс. Установлено, что потенциал катодного пика тока не является постоянной величиной и смещается в область более электроотрицательных значений с увеличением скорости сканирования. Катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляри-



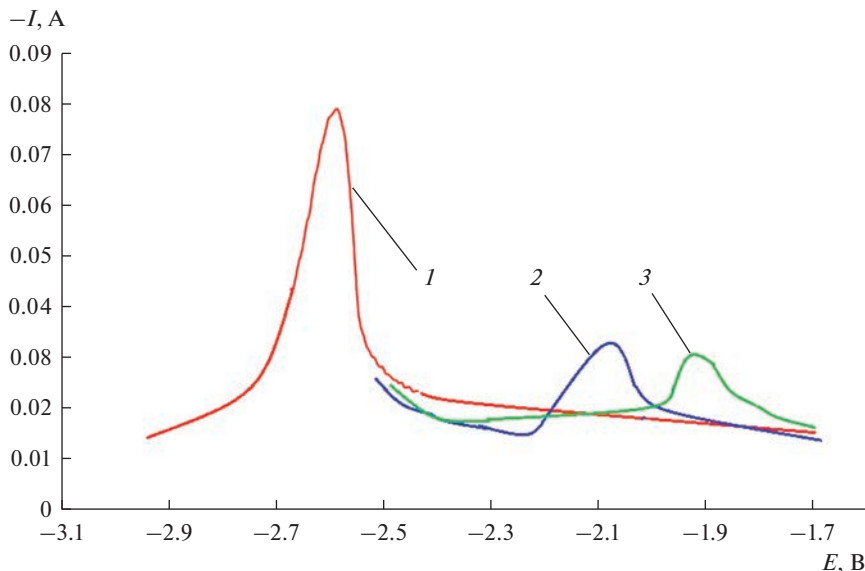
**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава LiCl–KCl–CsCl (красная линия) и LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> (синяя, зеленая и черная линии), полученные на W электроде ( $S = 0.23 \text{ см}^2$ ) при разных скоростях сканирования при 721 К.  $m(\text{UCl}_3) = 2.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

зации, при этом данная зависимость не проходит через начало координат. Согласно теории циклической вольтамперометрии [27, 28] система U(III)/U(0) является необратимой, и электрохимическая реакция протекает в одну стадию. Таким образом, реакцию катодного электрохимического осаждения металлического урана на инертном электроде можно записать в виде:



Методом квадратно-волновой вольтамперометрии были исследованы катодные процессы электрохимического восстановления ионов U(III) на активных жидком Ga и жидком Cd электродах в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl с целью изучения реакций, приводящих к образованию интерметаллических соединений Ga–U и Cd–U. На рис. 2 представлены полученные вольтамперограммы, снятые на инертном и активных электродах в исследуемом “электрохимическом окне”. Видно, что при поляризации активных электродов происходило появление новых пиков тока при более электроположительных потенциалах, рис. 2 (2, 3), в отличие от потенциала осаждения металлического урана при использовании инертного катода, рис. 2 (1). Вероятно, этот сдвиг потенциалов может быть связан с образованием сплавов или интерметаллических соединений урана с материалом активных электродов. Подобное явление описано в литературе ранее [15–20].

Для идентификации состава катодных осадков был проведен потенциостатический электролиз при потенциалах пиков тока, наблюдаемых на активных электродах, рис. 2 (2, 3). Известно, что на фазовой диаграмме U–Ga в исследуемом интервале температур присутствуют три интерметаллических соединения (Ga<sub>3</sub>U, Ga<sub>2</sub>U и Ga<sub>3</sub>U<sub>2</sub>) [29]. Потенциостатический электролиз на активном жидком галлиевом электроде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> проводили в течение четырех часов при потенциале –2.09 В относительно хлорного электрода сравнения при температуре 736 К. После

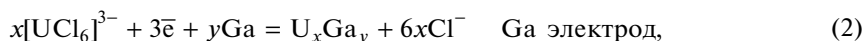


**Рис. 2.** Квадратно-волновые вольтамперограммы расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$ , полученные на  $W(I)$  ( $S = 0.15 \text{ см}^2$ ), Ga (2) ( $S = 0.37 \text{ см}^2$ ) и Cd (3) ( $S = 0.41 \text{ см}^2$ ) электродах при 725 К. Высота импульса 25 мВ; шаг потенциала 1 мВ; частота 12 Гц.  $m(\text{UCl}_3) = 2.1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

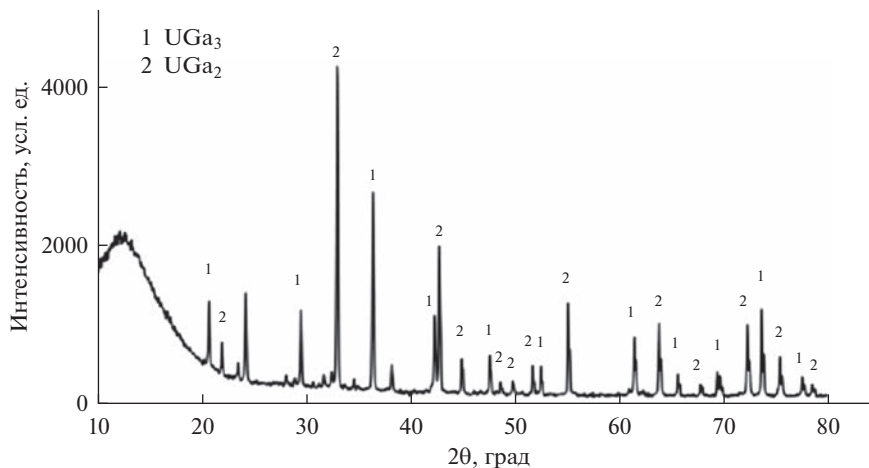
электролиза катодный продукт, находящийся в тигле, представлял собой твердую губчатую массу серого цвета, которую легко можно было разделить на фрагменты. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный осадок состоял, в основном, из смеси двух интерметаллических соединений –  $\text{Ga}_3\text{U}$  и  $\text{Ga}_2\text{U}$ , рис. 3.

Потенциостатический электролиз на активном жидком кадмиевом электроде в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$  проводили в течение четырех часов при потенциале  $-1.91 \text{ В}$  относительно хлорного электрода сравнения при температуре 710 К. Особо следует отметить, что согласно фазовой диаграмме  $\text{U-Cd}$  [29] существование единственного интерметаллического соединения  $\text{Cd}_{11}\text{U}$  возможно только при температуре ниже 746 К. Полученный осадок был сформирован в виде компактного слитка. Рентгенофазовый анализ показал, что он состоял из смеси кадмия и интерметаллического соединения  $\text{Cd}_{11}\text{U}$ , рис. 4.

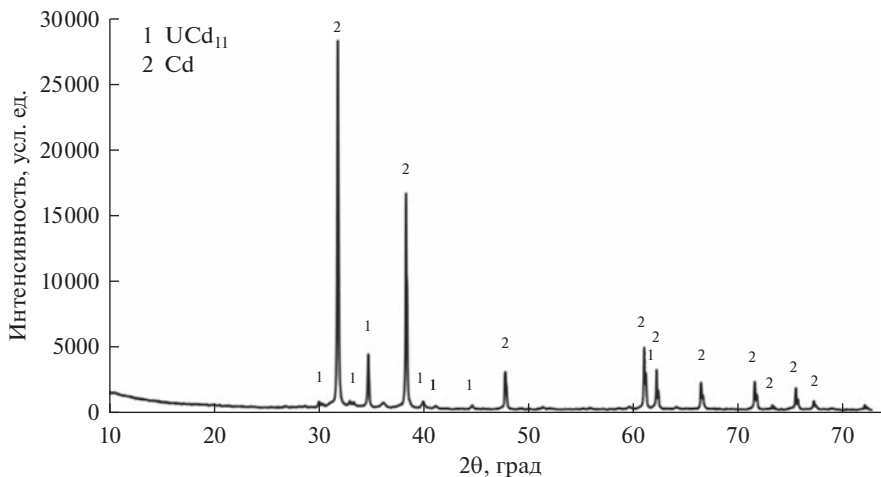
Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что электролиз расплавленных растворов  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$  на активных электродах приводит к образованию интерметаллических соединений согласно уравнениям реакций:



Результаты выполненных электрохимических исследований могут найти практическое применение при электрохимическом извлечении урана из расплавленных солей с использованием активных жидкометаллических электродов. Так, для изучения электрохимической экстракции урана из расплавленного электролита  $\text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3$  проводили потенциостатический электролиз при потенциалах  $-1.91 \text{ В}$  на кадмиевом и  $-2.09 \text{ В}$  на галлиевом электродах относительно хлорного электрода срав-



**Рис. 3.** Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> с использованием жидкого галлиевого катода при 736 К. Потенциал осаждения –2.09 В, τ = 4 ч.  $m(\text{UCl}_3) = 3.1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.



**Рис. 4.** Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> с использованием жидкого кадмиевого катода при 710 К. Потенциал осаждения –1.91 В, τ = 4 ч.  $m(\text{UCl}_3) = 3.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

нения при температуре 730 К в течение двенадцати часов. Через равные промежутки времени из электролита отбирали пробы и анализировали их на содержание урана. Степень извлечения урана, ( $\eta$ ), на жидких активных электродах рассчитывали с использованием следующего выражения:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $C_{\text{нач}}$  – начальная концентрация урана в расплаве;  $C_{\text{кон}}$  – конечная концентрация урана в расплаве.

**Таблица 1.** Концентрация и степень извлечения урана при потенциостатическом электролизе расплава LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub>

Электрод	Время, ч	Концентрация урана, моль/кг	Степень извлечения (η), %
Ga	0	0.163	0
	6	0.071	56.44
	12	0.002	98.77
Cd	0	0.157	0
	6	0.081	48.41
	12	0.004	97.51

В табл. 1 приведена степень извлечения урана из солевого расплава на активных жидком Ga и жидком Cd электродах при различной продолжительности электролиза. Установлено, что степень извлечения урана превышает 97% как на Ga, так и на Cd электродах.

### ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов U(III) до металла в низкоплавком эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале температур 650–850 К на вольфрамовом, галлиевом и кадмиевом электродах в атмосфере инертного газа. Установлен механизм осаждения металлического урана на инертном W электроде. Доказано, что электродная реакция является необратимой и протекает в одну стадию.

Установлено, что на активных Ga и Cd электродах реакция электрохимического осаждения урана связана с процессом сплавообразования, который протекает с деполаризацией и предшествует выделению металлического урана. Найдены условия электрохимического получения интерметаллических соединений Ga<sub>2</sub>U, Ga<sub>3</sub>U и Cd<sub>11</sub>U. Полученные результаты представляют интерес при разработке физико-химических основ неводной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, а активные жидкометаллические электроды могут быть успешно использованы при электрохимической экстракции урана из солевого расплава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Msigwa G., Yang M., Osman A.I., Fawzy S., Rooney D.W., Yap P.S. Strategies to achieve a carbon neutral society: a review // Environ. Chem. Lett. 2022. **20**. P. 2277–2310.
2. Sun D., Xia J. Research on road transport planning aiming at near zero carbon emissions: Taking ruicheng county as an example // Energy. 2023. **263**. 125834.
3. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
4. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.

5. Kinoshita K., Tadafumi K., Tadashi I., Ougier M., Glatz J.P. Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **66**. P. 619–624.
6. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
7. Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts-data review // *J. Nucl. Mater.* 2014. **447**. P. 271–284.
8. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of  $\text{UCl}_4$  and  $\text{UCl}_3$  dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. P. C203–C212.
9. Reddy B.P., Vandarkuzhali S., Subramanian T., Venkatesh P. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. P. 2471–2478.
10. Xu M.H., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K.W., Yu J., Liu J.Y., Chen R.R., Zhang H.S., Zhang M.L., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 136506.
11. Serrano K., Taxil P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides // *J. Appl. Electrochem.* 1999. **29**. P. 497–503.
12. Rappleye D., Teaford K., Simpson M.F., Investigation of the effects of uranium(III)-chloride concentration on voltammetry in molten LiCl–KCl eutectic with a glass sealed tungsten electrode // *Electrochim. Acta*. 2016. **219**. P. 721–733.
13. Gao F., Wang C., Liu L., Guo J., Chang S., Chan L., Ouyang Y. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. **280**. P. 207–218.
14. Koyama T., Iizuka M., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Electrodeposition of uranium in stirred liquid cadmium cathode // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 227–231.
15. Koyama T., Iizuka M., Shoji Y., Fujita R., Tanaka H., Kobayashi T., Tokiwai M. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
16. Iizuka M., Koyama T., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods // *J. Nucl. Mater.* 2007. **247**. P. 183–190.
17. Yin T., Liu K., Liu Y.L., Yan Y.D., Wang G.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Uranium on the Liquid Bismuth Electrode in LiCl–KCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. P. D722–D731.
18. Liu K., Tang H.B., Pang J.W., Liu Y.L., Feng Y.X., Chai Z.F., Shia W.Q. Electrochemical properties of uranium on the liquid gallium electrode in LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D554–D561.
19. Moriyama H., Yamana H., Nishikawa S., Miyashita Y., Moritani K., Mitsugashira T. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 197–202.
20. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium // *J. Alloys Compd.* 1996. **234**. P. 83–92.
21. Zhang J., Lahti E.A., Zhou W. Thermodynamic properties of actinides and rare earth fission products in liquid cadmium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. **303**. P. 1637–1648.
22. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmitt D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Comp.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
23. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl–KCl molten salt phases // *Electrochim. Acta*. 2014. **133**. P. 354–358.
24. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium-indium alloy/molten salt system // *Electrochim. Acta*. 2014. **145**. P. 81–85.
25. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A., Bychkov A., Griffiths T.R. The effect of Al concentration on thermodynamic properties of Nd and U in Ga–Al-based alloys and the separation factor of Nd/U couple in a “molten salt-liquid metal system” // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. **311**. P. 687–693.



26. Novoselova A., Smolenski V. The influence of the temperature and Ga–In alloy composition on the separation of uranium from neodymium in molten Ga–In/3LiCl–2KCl system during the recycling of high-level waste // *J. Nucl. Mater.* 2018. **509**. P. 313–317.
27. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
28. Galus Z. *Theoretical Basis of Electrochemical Analysis*. Moscow: Mir, 1974.
29. *ASM Binary Phase Diagrams, Software*, ASM International, Copyright USA (1996). ISBN 0-87170-562-1.

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC U–Ga AND U–Cd COMPOUNDS IN MOLTEN LiCl–KCl–CsCl EUTECTIC

A. V. Novoselova<sup>1, 2</sup>, V. V. Smolenski<sup>1, 2</sup>, A. L. Bovet<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The processes of cathodic reduction of U(III) ions to metal in a low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic at the temperature range 650–850 K on tungsten, gallium and cadmium electrodes in an inert gas atmosphere have been studied by non-stationary and stationary electrochemical methods. Reagents without contain impurities of moisture, oxygen and their compounds were used in the experiments. All major operations were performed in a dry glove box. The following methods were used to analyze the electrochemical processes: cyclic voltammetry, square-wave voltammetry and potentiometry at zero current. On cyclic voltammogram of the molten LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> solution on an inert tungsten electrode, one cathode current peak corresponding to the deposition of metallic uranium and one anode current peak associated with its dissolution were recorded. It was found that the potential of the cathode peak was shifted to a region of more negative values with an increase of the scan rate. The value of the cathode peak current was directly proportional vs. the square root of the polarization rate, but this dependence does not pass through the origin. Consequently, the system of U(III)/U(0) couple was irreversible and proceeds in one stage. It was found that on square-wave voltammograms in the studied “electrochemical window” the deposition of uranium on liquid reactive gallium and cadmium electrodes was carried out at more positive values than on inert tungsten electrode. It was established that this potential shift was associated with the formation of intermetallic compounds of uranium with the material of reactive electrodes. The values of the alloy formation potentials were determined. For identification of the composition of cathode deposits, potentiostatic electrolysis was performed. By X–ray diffraction analysis, it was found that the formation of the intermetallic compounds Ga<sub>3</sub>U and Ga<sub>2</sub>U occurs on the gallium reactive electrode, and Cd<sub>11</sub>U occurs on the cadmium one. The conditions of their formation during the electrolysis of molten LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> solutions were established. The reaction of the electrochemical extraction of uranium from molten LiCl–KCl–CsCl–UCl<sub>3</sub> electrolyte was investigated on liquid reactive electrodes at different duration of electrolysis. It was found that the electrochemical extraction of uranium exceeds 97% on both Ga and Cd electrodes.

*Keywords:* electrochemistry, molten salts, cathode processes, extraction, alloy formation, electrolysis

## REFERENCES

1. Chen L., Msigwa G., Yang M., Osman A.I., Fawzy S., Rooney D.W., Yap P.S. Strategies to achieve a carbon neutral society: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2022. **20**. P. 2277–2310.
2. Sun D., Xia J. Research on road transport planning aiming at near zero carbon emissions: Taking ruicheng county as an example // *Energy*. 2023. **263**. 125834.
3. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Rasplavy*. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].

4. Lebedev V.A. Izbiratel'nost' zhidkometallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [In Russian].
5. Kinoshita K., Tadafumi K., Tadashi I., Ougier M., Glatz J.P. Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **66**. P. 619–624.
6. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
7. Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts—data review // *J. Nucl. Mater.* 2014. **447**. P. 271–284.
8. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of  $UCl_4$  and  $UCl_3$  dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. P. C203–C212.
9. Reddy B.P., Vandarkuzhali S., Subramanian T., Venkatesh P. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. P. 2471–2478.
10. Xu M.H., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K.W., Yu J., Liu J.Y., Chen R.R., Zhang H.S., Zhang M.L., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 136506.
11. Serrano K., Taxil P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides // *J. Appl. Electrochem.* 1999. **29**. P. 497–503.
12. Rappleye D., Teaford K., Simpson M.F. Investigation of the effects of uranium(III)-chloride concentration on voltammetry in molten LiCl–KCl eutectic with a glass sealed tungsten electrode // *Electrochim. Acta*. 2016. **219**. P. 721–733.
13. Gao F., Wang C., Liu L., Guo J., Chang S., Chan L., Ouyang Y. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. **280**. P. 207–218.
14. Koyama T., Iizuka M., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Electrodeposition of uranium in stirred liquid cadmium cathode // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 227–231.
15. Koyama T., Iizuka M., Shoji Y., Fujita R., Tanaka H., Kobayashi T., Tokiwai M. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
16. Iizuka M., Koyama T., Kondo N., Fujita R., Tanaka H. Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods // *J. Nucl. Mater.* 2007. **247**. P. 183–190.
17. Yin T., Liu K., Liu Y.L., Yan Y.D., Wang G.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Uranium on the Liquid Bismuth Electrode in LiCl–KCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. P. D722–D731.
18. Liu K., Tang H.B., Pang J.W., Liu Y.L., Feng Y.X., Chai Z.F., Shia W.Q. Electrochemical properties of uranium on the liquid gallium electrode in LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D554–D561.
19. Moriyama H., Yamana H., Nishikawa S., Miyashita Y., Moritani K., Mitsugashira T. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system // *J. Nucl. Mater.* 1997. **247**. P. 197–202.
20. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium // *J. Alloys Compd.* 1996. **234**. P. 83–92.
21. Zhang J., Lahti E.A., Zhou W. Thermodynamic properties of actinides and rare earth fission products in liquid cadmium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. **303**. P. 1637–1648.
22. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
23. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl–KCl molten salt phases // *Electrochim. Acta*. 2014. **133**. P. 354–358.
24. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium–indium alloy/molten salt system // *Electrochim. Acta*. 2014. **145**. P. 81–85.

25. Smolenski V., Novoselova A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A., Bychkov A., Griffiths T.R. The effect of Al concentration on thermodynamic properties of Nd and U in Ga–Al-based alloys and the separation factor of Nd/U couple in a “molten salt-liquid metal system” // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. **311**. P. 687–693.
26. Novoselova A., Smolenski V. The influence of the temperature and Ga–In alloy composition on the separation of uranium from neodymium in molten Ga–In/3LiCl–2KCl system during the recycling of high-level waste // *J. Nucl. Mater.* 2018. **509**. P. 313–317.
27. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
28. Galus Z. *Theoretical Basis of Electrochemical Analysis*. Moscow: Mir, 1974.
29. *ASM Binary Phase Diagrams, Software*, ASM International, Copyright USA (1996). ISBN 0-87170-562-1.