ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ Li_2CO_3 В ЕКВІМОЛЯРНОМУ РОЗПЛАВІ ХЛОРИДІВ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ

І. А. Новоселова^{1*}, С. В. Кулешов¹, А. О. Омельчук¹, В. М. Биков², О. М. Фесенко²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ 03028, Україна

*e-mail: inessa_nov@ukr.net

Наведено результати досліджень електрохімічного відновлення Li_2CO_3 в розплавленій еквімолярній суміші хлоридів натрію та калію в різних газових середовищах (повітря, аргон, діоксид вуглецю). Відновлення Li_2CO_3 до вуглецю на повітрі відбувається через стадію попередньої хімічної реакції кислотно-основного типу з утворенням двох електрохімічно активних частинок CO_2 і $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ за потенціалів $-0,8$ та $-1,7$, відповідно, відносно $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ електрода порівняння. Обидва процеси незворотні, причому лімітуючою стадією відновлення $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ є дифузія деполяризатора до поверхні електрода. В атмосфері аргону та CO_2 у процесі електровідновлення бере участь лише $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$. Методами РФА, СЕМ та КР-спектроскопії встановлено, що катодний продукт – це аморфний вуглець із високою розупорядкованістю. Агломеровані частинки складаються з деградованих графенових структур із приблизним розміром кристалітів – 30–40 нм.

Ключові слова: карбонат літію, електровідновлення, розплави солей, вуглецеві наноматеріали.

ВСТУП. Вивченню особливостей електровідновлення вуглецю із карбонатних і галогенідно-карбонатних розплавів присвячено великий цикл робіт, починаючи з поч. ХХ ст. Встановлено, що за певних умов електролізу на катоді формується фаза вуглецю у вигляді плівок або порошків із 100% виходом за струмом або утворюється монооксид вуглецю СО. В останні 10 років цей напрям досліджень набув особливої актуальності і привертає увагу

провідних наукових центрів світу [1–10]. Це пов'язано з перспективою вирішення за допомогою цього процесу важливого екологічного завдання – утилізації діоксида вуглецю, що входить до складу парникового газу.

На сьогодні відомо, що для отримання вуглецю використовують термічно нестійкі карбонати першої і другої груп періодичної системи, а саме: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 [11–16]. Багато питань щодо

морфології, структури і дисперсності вуглецевих продуктів відновлення однозначно не розкрито й досі. Найчастіше вивчали електровідновлення карбонату літію як в чисто карбонатних, так і змішаних галогенідно-карбонатних розплавах, але літературні відомості з електровиділення вуглецю із Li_2CO_3 містять цілу низку розбіжностей. Наприклад, не визначено єдиного механізму, за яким відбувається електровідновлення Li_2CO_3 , точно не встановлено потенціали, за яких утворюється вуглець, не враховано вплив катіонного оточення на особливості розряду карбонат-аніону та морфологічні і структурні властивості вуглецевих фаз, не з'ясовано, які електрохімічні частинки беруть участь у процесі тощо. Метою роботи було вивчення процесу електровідновлення Li_2CO_3 на фоні розплавленої суміші NaCl-KCl у широкому діапазоні концентрацій Li_2CO_3 ($1,0\text{--}15,0 \times 10^{-4}$ моль/см³), швидкостей поляризації (0,02–0,10 мВ/с) та різних газових атмосферах (повітря, аргон та CO_2).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Особливості електровідновлення Li_2CO_3 вивчали методом циклічної вольтамперометрії за температури 750 °С, швидкостях поляризації – $V = 0,1, 0,05$, та $0,02$ В/с, у широкому діапазоні потенціалів. Дослідження проводили на повітрі, в атмосферах аргону і CO_2 у кварцовій та сталевій (розроблений для роботи під тиском) комірках (рис. 1).

Робочими електродами (катодами) слугували платинові голчасті та пластинчасті електроди площею $\sim 0,24$ і $\sim 3,6$ см² відповідно. Як анод (допоміжний електрод) вико-

ристовували скловуглецеві (СВ) пластини, площа поверхні яких була значно більшою за поверхню катода. Електродами порівняння (ЕП) були Pt квазіобернений ($\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$) та свинцевий ($\text{Pb}|\text{PbCl}_2$) електроди. Для розплавленого електроліту використовували скловуглецеві, алундові чи платинові тиглі. Електрохімічні комірки розташовували у печі «СШОЛ–1.1.6» із вертикальною нагрівальною шахтою, термостатування якої забезпечували за допомогою електронного потенціометра «КВП–1503» та платино-платинородієвої термопари як датчика температури.

Фоновим електролітом слугувала розплавлена еквімолярна суміш солей NaCl-KCl (1:1). NaCl та KCl (кваліфікації «х. ч.») попередньо сушили за температури 150 °С упродовж 12 годин із подальшим сплавленням у платиновому тиглі за температури 700 °С. Охолоджений розплав розтирали в агатовій ступці і повторно висушували. Li_2CO_3 («х. ч.»), висушували упродовж 24 годин за температури 200 °С.

Для вольтамперометричних досліджень та проведення електролізів використовували потенціостат «ПІІ–50–1» із програматором «ПР–8». Реєстрацію вольтамперограм здійснювали на двокоординатному приладі «ЛКД–4» із подальшим оцифруванням за допомогою програмного забезпечення «GetData Graph Digitizer 2.26».

Продукти відновлення характеризували методами РФА (дифрактометр «ДРОН–3М», $\text{CuK}\alpha$ -випромінення), СЕМ (растровий електронний мікроскоп «JEOL JSM–35») та спектроскопії КРС («Renishaw inVia Raman Microscope», Ne–He-лазер із довжиною хвилі 633 нм).

Рис. 1. (а) – Схема сталевій герметичної установки для роботи під тиском: 1 – сталевий реактор автоклавного типу; 2 – кварцовий стакан; 3 – тигель; 4 – індикаторний електрод; 5 – електрод порівняння; 6 – термопара; 7 – струмопровід; 8 – водяне охолодження реактора; 9 – клапан скидання тиску в камері; 10 – з'єднувальний шланг; 11 – кран регулювання подачі газу; 12 – сталевий ресивер ($V = 2$ л); 13 – манометр.

(б) – Схема кварцової електрохімічної комірки для роботи в газовій атмосфері: 1 – кварцовий стакан; 2 – штуцер для вакуумування; 3 – кільце з різьбою; 4 – стальна гайка; 5 – фторопластова втулка; 6 – кільце із вакуумної гуми; 7 – кільце із фторопласта; 8 – пробки з вакуумної гуми; 9 – індикаторний електрод; 10 – електрод порівняння; 11 – струмопроводи до анода; 12 – термопара; 13 – трубка для подачі солей; 14 – стопорне кільце; 15 – термостійкі шайби; 16 – алундові трубки.

Результати вольтамперометричних досліджень відновлення карбонату літію в атмосфері повітря наведено на рис. 2. Аналіз отриманих результатів показав, що розряд фонового електроліту з виділенням лужного металу починається за потенціалу $\sim -1,8$ В відносно $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ ЕП (крива 1). Жодних додаткових хвиль на вольтамперограмі не реєструється, що свідчить про відсутність сторонніх домішок. У розплав NaCl-KCl послідовно (по $0,25 \times 10^{-3}$ моль/см³) додавали Li_2CO_3 , починаючи з концентрації $0,1 \times 10^{-3}$ моль/см³. Інтервал між зніманням вольтамперограм за різних концентрацій становив не менше 10 хв.

i , мА

Рис. 2. Вольтамперограми розплаву $\text{Na, K}|\text{Cl}$ (1), що містив Li_2CO_3 : (2) – 0,5, (3) – 1,0, (4) – $1,5 \times 10^{-3}$ моль/см³. $t = 750$ °C; $V = 0,1$ В/с; $S_k = 3,6$ см²; $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ ЕП; атмосфера повітря. Вставка – залежність сили струму від концентрації Li_2CO_3 .

За концентрації у фоновому розплаві $0,5 \times 10^{-3}$ моль/см³ Li_2CO_3 в катодній області потенціалів на вольтамперограмі реєструють дві хвилі K_1 і K_2 при $E_{\text{н/2}} = -0,45$ та $-1,6$ В

відповідно (крива 2). На зворотному ході вольтамперограми, в анодній області, їм відповідають хвилі A_1 та A_2 ($E_{n/2} = +0,2$ та $-1,2$ В відповідно), що характеризують окиснення продуктів катодного відновлення. Подальше збільшення концентрації Li_2CO_3 у розплаві (рис. 2, криві 3, 4) зумовлює зростання висоти як катодної хвилі K_2 , так і анодної A_2 , що їй відповідає. Висота хвиль K_1 і A_1 залишається практично незмінною. Відбувається незначне зміщення потенціалів катодних і анодних хвиль у позитивну область. Процес, якому відповідає хвиля K_2 , контролюється швидкістю доставки деполяризатора до поверхні електрода, оскільки при збільшенні концентрації Li_2CO_3 у розплаві (криві 3–4) відбувається прямо пропорційне зростання сили струму, що відповідає пікам цих хвиль (рис. 2, вставка).

Рис. 3. Вольтамперограми розплавленої суміші $Na,K[Cl]-Li_2CO_3$ ($0,75 \times 10^{-3}$ моль/см³) в різних інтервалах сканування потенціалу. $t = 750^\circ C$; $S_k = 0,24$ см²; $Pt|O_2/O_2^-$ ЕП; атмосфера повітря.

Якщо циклічну вольтамперограму записати в інтервалі розгортки потенціалів, який не досягає потенціалу хвилі K_2 ($-2,25$ В), наприклад, в інтервалі від 0 до $-1,2$ В (пунктирна лінія, рис. 3), то, як і у випадку, коли вольтамперограму записували в інтервалі потенціалів від 0 до $-2,25$ В (суцільна лінія, рис. 3), в анодній області при $E_{n/2} = -0,45$ В (відносно $Pt|O_2/O_2^-$ ЕП) також реєструють одну хвилю. Це свідчить на користь того, що хвиля A_1 характеризує окиснення продукту, утвореного в інтервалі потенціалів хвилі K_1 .

Наявність добре відтворюваних хвиль на вольтамперограмах дозволяє оцінити лімітуючі стадії електродного процесу і деякі його параметри. Характер стадії перенесення заряду визначали за загальноприйнятими критеріями, а саме:

– із залежності потенціалу напівпіку катодної хвилі від швидкості поляризації (критерій Делаксея [17]):

$$E_{n/2} = -CRT/\alpha n_\alpha F - \ln(D^{1/2})RT/\alpha n_\alpha F + \ln(k_s^0)RT/\alpha n_\alpha F - \ln(\alpha n_\alpha \nu^{1/2})RT/\alpha n_\alpha F \quad (1)$$

де $E_{n/2}$ – потенціал напівпіку, В; C – концентрація деполяризатора, моль/см³; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К; α – коефіцієнт переносу; n_α – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; F – стала Фарадея, Кл/моль; D – коефіцієнт дифузії, см²/с; k_s^0 – гетерогенна константа швидкості електродного процесу; ν – швидкість поляризації, В/с.

– за значеннями потенціалу півширини піку ($\Delta E = E_{nk} - E_{nk/2}$) (критерій Матсуді – Аябе [18]):

$$\Delta E = 1,857 RT / \alpha n_\alpha F \quad (2)$$

Зменшення швидкості сканування потенціалу (рис. 4) зумовлює зменшення сили

струму, що відповідає пікам катодних та анодних хвиль, і зміщення потенціалу обох хвиль у позитивну область. Згідно діагностичного критерію Делахея це свідчить про те, що електрохімічні процеси в цьому інтервалі потенціалів незворотні. Із рівняння Матсуди – Аябе розраховано коефіцієнти переносу заряду, для хвиль K_1 і K_2 вони дорівнюють 0,26 та 0,41 відповідно.

Рис. 4. Вольтамперограми розплавленої суміші $\text{Na,K|Cl-Li}_2\text{CO}_3$ ($0,75 \times 10^{-3}$ моль/ cm^3) за різних швидкостей сканування. $t = 750$ °C; $S_k = 0,24$ cm^2 ; атмосфера повітря

Дещо інший характер мають вольтамперограми відновлення Li_2CO_3 в атмосфері аргону та вуглекислого газу під тиском. За концентрації Li_2CO_3 $0,75 \times 10^{-3}$ моль/ cm^3 у розплаві на вольтамперограмах в атмосфері аргону (рис. 5, а) фіксують лише одну катодну ($E_{\text{п/2}} = -1,5$ В) хвилю K_2 , а на зворотному ході розгортки потенціалу відповідну їй анодну A_2 ($E_{\text{п/2}} = -0,7$ В) хвилю (потенціали вказано відносно Pb|PbCl_2 ЕП). За змі-

ни атмосфери з повітря на CO_2 і поступовому збільшенні його тиску над розплавом (рис. 5, б) висота хвилі K_1 зменшується і за тиску 0,5 МПа її практично не реєструють, у той час як висота хвиль K_2 і A_2 збільшується.

Рис. 5. Вольтамперограми розплавленої суміші $\text{Na,K|Cl-Li}_2\text{CO}_3$ ($0,75 \times 10^{-3}$ моль/ cm^3) в атмосфері аргону (а), повітря та вуглекислого газу за тиску 0,5 МПа (б). $t = 750$ °C, $V = 0,1$ В/с, $S_k = 3,6$ cm^2 , Pb|PbCl_2 ЕП.

Із метою ідентифікації продуктів електроновідновлення (природи катодних хвиль) проведено потенціостатичні електролізи ($t = 750^\circ\text{C}$) за потенціалів $E_1 = -1,0\text{ В}$ ($i_{k1} = 0,08\text{ А/см}^2$) та $E_2 = -1,8\text{ В}$ ($i_{k2} = 0,15\text{ А/см}^2$) на повітрі. В обох випадках після електролізу тривалістю 2 години на катоді утворювалися темні сольові «груші» – тверда су-

міш продуктів електролізу та електроліту (рис. 6, а). Сольова складова «груші» добре розчинялася у гарячій дистильованій воді, при цьому на дні стакана залишався дисперсний чорний порошок, який відмивали при кип'ятінні до негативної реакції на хлорид-йон. Отриманий порошок сушили за температури $105\text{--}130^\circ\text{C}$ на повітрі.

Рис. 6. Фото Pt катода до та після електролізу (а), рентгенівські дифрактограми (б), СЕМ-зображення (в) та Раман-спектри (г) катодних продуктів, одержаних електролізом розплавленої суміші $\text{Na,K[Cl-Li}_2\text{CO}_3$ (2×10^{-3} моль/ cm^3) при потенціалах, що відповідають різним хвилям вольтамперограм за температури 750°C .

Методом РФА (рис. 6, б) встановлено, що катодний продукт в обох випадках – аморфний вуглець. Про аморфність вуглецю свідчить той факт, що на дифрактограмах реєструють розмитий (за 2θ – 21°) та слабковиражений (за 43°) піки (гало), характерні для аморфно-кристалічного вуглецю (графіту).

Морфологію та структуру електролітичних порошків вуглецю вивчали методами СЕМ та КР-спектроскопії. Із зображень СЕМ (рис. 6, в) видно, що агреговані частинки складаються з деградованих графітових структур. Загальний вигляд нагадує модель «пом'ятого паперу».

Методом КРС встановлено, що вуглець, який одержаний за різних потенціалів (–1,0 та –1,8 В), має високу розупорядкованість (дефектність). На це вказує висока інтенсивність піку D (частота 1318–1327 cm^{-1}), який пов'язаний з порушенням графенової структури, а також високі значення співвідношення інтенсивності піків D та G (рис. 6 г). Середній розмір кристалітів вуглецевого продукту складає 30–40 нм (розраховано за формулою Tuinstra – Koenig [19]).

Відміни у морфології (рис. 6, в), характер Раман-спектрів (рис. 6, г) продуктів відновлення дають підстави вважати, що за зазначених умов (різниця потенціалів відновлення 0,8 В) вуглець утворюється на катоді з 2-х різних електрохімічно активних частинок (ЕХАЧ).

На основі аналізу цих експериментальних даних можна запропонувати наступний механізм електровідновлення Li_2CO_3 у хлоридному розплаві.

Перша катодна хвиля K_1 відповідає електровідновленню CO_2 . Цей процес можна описати загальним рівнянням (1):

CO_2 утворюється в результаті термічної дисоціації Li_2CO_3 за хімічною реакцією (2), спрощене рівняння якої можна записати в іонному вигляді (3):

Рівноваги (2) і (3) чутливі до змін газового середовища над розплавом, оскільки в інертному середовищі аргону та в атмосфері CO_2 , на вольтамперограмах (рис. 5) фіксують лише катодну хвилю K_2 ($E_{n/2} = -1,5$ В) і відповідну їй анодну хвилю A_2 ($E_{n/2} = -0,7$ В), а хвилі K_1 та A_1 відсутні. Відсутність цих хвиль пояснюється тим, що при зміні атмосфери відбувається зміщення рівноваг (2) і (3) у ліву сторону.

За потенціалу катодної хвилі K_2 відбувається електровідновлення Li_2CO_3 (ЕХАЧ – $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$) з утворенням вуглецю за реакцією (4):

Це підтверджено літературними даними. Делімарський Ю. К. із співр. [20] при дослідженні електровідновлення Li_2CO_3 у хлоридному розплаві на повітрі, методами осцилографічної полярографії та хронопотенціометрії припустили, що процес електровідновлення CO_3^{2-} є ступінчастим із попередньою кінетичною реакцією кислотно-основного типу. Підтвердженням цього факту також є робота колективу авторів Кунмінського університету науки і технологій [21]. Методом термогравіметрії вони встановили, що процес дисоціації карбонату літію дуже залежить від атмосфери, в якій проводять розкладання.

Підтвердженням зроблених висновків можна також вважати результати робіт [6–16], оскільки на вольтамперограмах,

отриманих авторами зазначених статей, у розплавах, що містять карбонат літію, зафіксовано катодні хвилі, які відповідали утворенню вуглецевих структур за потенціалів, близьких до встановлених нами. На відміну від виконаних нами досліджень, автори робіт [6–16] експерименти проводили лише в атмосфері аргону, тому катодну хвилю K_1 не реєстрували.

Як вказано вище, електрохімічні процеси (1) та (4) є незворотними, оскільки потенціал обох хвиль зі зміною швидкості сканування змінюються, а також різниця між потенціалами ($E_{пК1} - E_{пА1}$) і ($E_{пК2} - E_{пА2}$) значно більша, ніж для 4-х електронного оборотного переносу заряду.

За потенціалів анодних хвиль A_1 та A_2 відбуваються такі перетворення:

Не виключено, що під час електролізу можна утворити карбід літію Li_2C_2 у результаті сумісного електровідновлення іонів літію та карбонату, який за температур, вищих за 650 °С, може розкладатися на літій і вуглець.

Вихід вуглецю за струмом при електролізі становив 40–60%. Це могло бути наслідком втрат при відмиванні продуктів відновлення водою (не більше 3–5 мас.%); побічних реакцій на катоді: хімічним відновленням карбонат-йонів ($CO_3^{2-} + C \rightarrow CO_2 + CO$) та/або вуглекислого газу ($CO_2 + C \rightarrow 2CO$); окисненням на аноді одержаного вуглецю, оскільки електродні простори не ізольовані один від одного.

ВИСНОВКИ. Електрохімічне відновлення карбонату літію є складним процесом, що супроводжується низкою можливих

побічних реакцій. Перебіг цього процесу (склад ЕХАЧ та область потенціалів відновлення) залежить від атмосфери газового середовища над розплавом і протікає в повітряній атмосфері через стадію попередньої хімічної реакції кислотно-основного типу з утворенням електрохімічно активних частинок CO_2 і $Li_xCO_3^{2-x}$, які відновлюються за різних потенціалів: –0,8 та –1,7 В ($Pb|PbCl_2$ ЕП) відповідно. В атмосфері аргону та вуглекислого газу за великого тиску процес протікає через утворення катіонного комплексу $Li_xCO_3^{2-x}$, який відновлюється до вуглецю.

Ця публікація підтримана джерелом фінансування Національної академії наук України № 0118U003438.

PECULIARITIES OF ELECTROREDUCTION OF Li_2CO_3 IN THE EQUIMOLAR MELT OF SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES

**I.A. Novoselova^{1*}, S.V. Kuleshov¹,
A.O. Omel'chuk¹, V.M. Bykov²,
O.M. Fesenko²**

¹*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nauky Avenue, Kyiv, 03032, Ukraine*

* e-mail: iness@ionc.kar.net,
inessa_nov@ukr.net

Recently, preparation of carbon materials by molten salt electrolysis has been demonstrated as a promising way of carbon capture, utilization and storage. This paper discusses the results of studies on the mechanism of carbon electro-deposition reactions in molten carbonate salts, especially voltammetric investigations. A CV study of the electroreduction of Li_2CO_3 against the background electrolyte NaCl-KCl was carried out. It was found that the electroreduction of Li_2CO_3 to carbon occurs through the stage of a preliminary chemical reaction of acid-base type with forming of electrochemically active particles – CO_2 and $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ at potentials of -0.8 and -1.7 V (against Pb|PbCl_2 reference electrode), respectively. Both processes are irreversible, and the electroreduction of $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ takes place with diffusion control of the delivery of the depolarizer to the electrode surface. Electrolysis of melts have been carried out under potentiostatic conditions in an air atmosphere at different potentials ($E = -1.0$ and -1.8 V) at the temperature 750°C . The product yield was 40–60%. Compositions, morphological and structural peculiarities of carbon products have been studied by XRD analyses, SEM and Raman spectroscopy. XRD study shows that a symmetrical halo occurs at $2\theta \sim 21$ and 43° , suggesting that obtained carbon materials are amorphous. The ratio of the intensities of D and G bands (I_D/I_G) on Raman spectra was > 1 that indicates the extent of defects and impurities in the electrolytic carbon or the presence of ultrathin carbon. Agglomerated particles consist of degraded graphite structures with an approximate crystallite size of 30–40 nm. Their general appearance resembles the model of "crumpled paper".

The electroreduction of Li_2CO_3 to carbon in molten salts presented in this study is envi-

ronmentally benign and affordable, providing a promising route for the production carbon nanomaterials. Also, this work highlights the possibility of using Li_2CO_3 as a precursor of high-temperature electrochemical synthesis of various carbonaceous materials, in particular, tungsten carbides.

Keywords: lithium carbonate, electroreduction, molten salts, carbon nanomaterials.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hughes M. A., Allen J. A., Donne S. W. Carbonate reduction and the properties and applications of carbon formed through electrochemical deposition in molten carbonates: a review. *Electrochimica Acta*, 2015. **176**. P. 1511–1521.
2. A carbon science perspective in 2018: Current achievements and future challenges / A. Bianco et al. *Carbon*, 2018. **132**. P. 785–801.
3. Yin H., Wang, D. Electrochemical valorization of carbon dioxide in molten salts. *Materials and Processes for CO_2 Capture, Conversion, and Sequestration* / eds. L. Li, W. Wong-Ng, K. Huang, L.P. Cook. John Wiley & Sons, Inc., 2018. P. 267–295.
4. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry / D. Chery et al. *International journal of hydrogen energy*, 2016. **41** (41) P. 18706–18712.
5. Transformation of the greenhouse gas carbon dioxide to graphene / X. Liu et al. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020. **36**. P. 288–294.

6. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates / K. Le Van et al. *Electrochimica Acta*, 2009. **54** (19). P. 4566–4573.
7. Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates. / D. Chery, V. Albin, L. Lair, M. Cassir. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. **39** (23). P. 12330–12339.
8. Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition / B. W. Deng et al. *Faraday Discussions*, 2016. **190**. P. 241–258.
9. Sustainable carbons and fuels: recent advances of CO₂ conversion in molten salts / A. Yu et al. *ChemSusChem*, 2020. **13** (23). P. 6229–6245.
10. Chery D., Lair V., Cassir M. Overview on CO₂ valorization: challenge of molten carbonates. *Frontiers in Energy Research*, 2015. **3**. P. 1–10.
11. Ijije H. V., Chen G. Z. Electrochemical manufacturing of nanocarbons from carbon dioxide in molten alkali metal carbonate salts: roles of alkali metal cations. *Advances in Manufacturing*, 2016. **4**. P. 23–32.
12. Electrochemical graphitization conversion of CO₂ through soluble NaVO₃ homogeneous catalyst in carbonate molten salt / Y. Chen et al. *Electrochimica Acta*, 2019. **331**. P. 135461.
13. Electrochemical deposition of carbon in LiCl–NaCl–Na₂CO₃ melts / J. B. Ge et al. *Carbon*, 2016. **98**. P. 649–657.
14. Hughes M. A., Allen J. A., Donne S. W. The properties of carbons derived through the electrolytic reduction of molten carbonates under varied conditions: Part I. A study based on step potential electrochemical spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. **165** (11). P. A2608–A2624.
15. Deng B., Tang J., Gao M. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO₂ in molten LiCl–KCl–CaCO₃: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, 2018. **259**. P. 975–985.
16. Wang X., Liu X., Licht G., Licht S. Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of CO₂ in molten carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019. **34**. P. 303–312.
17. Delahay P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography. *Journal of American Chemical Society*, 1953. **75** (5). P. 1190–1196.
18. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcik schen Kathodenstrahl-Polarographie. *Zeitschrift fuer Elektrochemie and Angewandte Physikalische Chemie*, 1955. **59** (6). P. 494–503.
19. Cançado L. G., Takai K., Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2006. **88** (16). P. 163106.
20. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. Значение кинетического процесса при электровосстановлении CO₃²⁻ в расплавленном KCl–NaCl. *Электрохимия*, 1971. **7** (9). С. 1301–1304.
21. Shi L., Qu T., Liu D., Deng Y., Yang B., Dai Y. Process of thermal decomposition of lithium carbonate. *Materials Processing*

Fundamentals / eds. J. Lee et al. Springer, Cham, 2020. P. 107–116.

REFERENCES

1. Hughes, M.A., Allen, J.A. and Donne, S.W. (2015). Carbonate Reduction and the Properties and Applications of Carbon Formed Through Electrochemical Deposition in Molten Carbonates: A Review. *Electrochimica Acta*. 176: 1511–1521.
2. Bianco, A., Chen, Y., Chen, Y., Ghoshal, D., Hurt, R.H., Kim, Y.A., Koratkar, N., Meunier, V. and Terrones, M. (2018). A carbon science perspective in 2018: Current achievements and future challenges. *Carbon*. 132: 785–801.
3. Yin, H. and Wang, D. (2018). 'Electrochemical Valorization of Carbon Dioxide in Molten Salts', in Li, L., Wong-Ng, W., Huang, K. and Cook, L.P. (eds.) *Materials and Processes for CO₂ Capture, Conversion, and Sequestration*. <https://doi.org/10.1002/9781119231059.ch6>
4. Chery, D., Albin, V., Meléndez-Ceballos, A., Lair, V. and Cassir, M. (2016). Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41(41): 18706–18712.
5. Liu, X., Wang, X., Licht, G. and Licht, S. (2020). Transformation of the greenhouse gas carbon dioxide to graphene. *Journal of CO₂ Utilization*. 36: 288–294.
6. Le Van, K., Groult, H., Lantelme, F., Dubois, M., Avignant, D., Tressaud, A., Komaba, S., Kumagai, N. and Sigrist, S. (2009). Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochimica Acta*. 54(19): 4566–4573.
7. Chery, D., Albin, V., Lair, V. and Cassir, M. (2014). Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39(23): 12330–12339.
8. Deng, B., Chen, Z., Gao, M., Song, Y., Zheng, K., Tang, J., Xiao, W., Mao, X. and Wang, D. (2016). Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition. *Faraday Discussions*. 190: 241–258.
9. Yu, A., Ma, G., Ren, J., Peng, P. and Li, F. (2020). Sustainable Carbons and Fuels: Recent Advances of CO₂ Conversion in Molten Salts. *ChemSusChem*. 13(23): 6229–6245.
10. Chery, D., Lair, V. and Cassir, M. (2015). Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates. *Frontiers in Energy Research*. 3: 1–10.
11. Ijije, H.V. and Chen, G.Z. (2015). Electrochemical manufacturing of nanocarbons from carbon dioxide in molten alkali metal carbonate salts: roles of alkali metal cations. *Advances in Manufacturing*. 4(1): 23–32.
12. Chen, Y., Wang, M., Lu, S., Tu, J. and Jiao, S. (2020). Electrochemical graphitization conversion of CO₂ through soluble NaVO₃ homogeneous catalyst in carbonate molten salt. *Electrochimica Acta*. 331:135461.
13. Ge, J., Wang, S., Hu, L., Zhu, J. and Jiao, S. (2016). Electrochemical deposition of carbon in LiCl–NaCl–Na₂CO₃ melts. *Carbon*. 98: 649–657.

14. Hughes, M.A., Allen, J.A. and Donne, S.W. (2018). The Properties of Carbons Derived through the Electrolytic Reduction of Molten Carbonates under Varied Conditions: Part I. A Study Based on Step Potential Electrochemical Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*. 165(11): A2608–A2624.
15. Deng, B., Tang, J., Gao, M., Mao, X., Zhu, H., Xiao, W. and Wang, D. (2018). Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO₂ in molten LiCl–KCl–CaCO₃: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. *Electrochimica Acta*. 259: 975–985.
16. Wang, X., Liu, X., Licht, G., Wang, B. and Licht, S. (2019). Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of CO₂ in molten carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*. 34:303–312.
17. Delahay, P. (1953). Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. *Journal of the American Chemical Society*. 75(5):1190–1196.
18. Matsuda, H., Ayabe, Y. (1955) Zur Theorie der Randles-Sevcik schen Kathodenstrahl-Polarographie. *Zeitschrift fuer Elektrochemie and Angewandte Physikalische Chemie*. (59): 494–503.
19. Cançado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y.A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L.N., Magalhães-Paniago, R. and Pimenta, M.A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 88(16):163106.
20. Delimarskiy, Y. K., Shapoval, V.I., Vasilenko, V.A. (1971). Znachenie kineticheskogo processa pri jelektrovosstanovlenii CO₃²⁻ v rasplavlennom KCl–NaCl. *Soviet electrochemistry*. 7(9): 1301–1304 (in Russian).
21. Shi, L., Qu, T., Liu, D., Deng, Y., Yang, B. and Dai, Y. (2020) ‘Process of thermal decomposition of lithium carbonate’, in Lee, J., Wagstaff, S., Lambotte, G., Allanore, A., Tesfaye, F. (eds.) *Materials Processing Fundamentals*. Springer. Cham: 107–116.

Стаття надійшла 21.07.2021