

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

О.В. Чернова, С.В. Жуковин

Ольга Владимировна Чернова*, Сергей Вадимович Жуковин

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, Российская Федерация, 610000

E-mail: olgavc_kirov@mail.ru*, Zhykovin@mail.ru

В работе методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии определены кинетические параметры (коэффициенты переноса, гетерогенные скорости переноса заряда) электровосстановления ионов тербия. Определена зависимость кинетических параметров от концентраций хлорида тербия масс (%): 1, 3, 5, 7, 10 и температуры от 1073 до 1173 К. Значения кинетических параметров увеличиваются с ростом температуры и уменьшаются с увеличением концентрации хлорида тербия. Эксперимент проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона. На основании результатов, полученных хронопотенциометрическим и хроновольтамперометрическим методами, показано, что процесс электровосстановления хлоридных комплексов $TbCl_6^{3-}$ в эквимольном расплаве NaCl-KCl необратим во всем изученном диапазоне температур и концентраций хлорида тербия при скоростях развертки потенциала от 0,2 до 20 В/с (хроновольтамперометрия), плотностях тока от 0,01 до 1,2 А/см² и переходного времени от 0,01 до 1,5 с (хронопотенциометрия). В данном исследовании показано, что в эквимольном расплаве NaCl-KCl тербий находится в двух- и трехвалентном состояниях, образуя комплексы $TbCl_6^{3-}$ и $TbCl_4^{2-}$. По совокупности экспериментальных данных, в изученном диапазоне температур и концентраций хлорида тербия, сделано предположение, что восстановление ионов тербия происходит в две стадии. Электродный процесс электровосстановления осложнен кинетическим током – предшествующей химической реакцией. Определены константы скорости предшествующей химической реакции. На основании полученных данных предложен механизм восстановления комплекса $TbCl_6^{3-}$ в указанном расплаве. Процесс восстановления включает предшествующую стадию диссоциации комплекса. Результаты, полученные различными методами, согласуются между собой и с литературными данными для аналогичных систем.

Ключевые слова: расплавы хлоридов, трихлорид тербия, кинетические параметры, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия

REDUCTION KINETICS OF TERBIUM IONS IN EQUIMOLAR MELTING SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDE

O.V. Chernova, S.V. Zhykovin

Olga V. Chernova*, Sergey V. Zhykovin

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Productions. Vyatka State University, Moskovskaya st., 36, Kirov, 610000, Russia

E-mail: olgavc_kirov@mail.ru*, Zhykovin@mail.ru

In this study, by means of chronopotentiometry and chronovoltamperometry we evaluated the kinetic parameters (transfer coefficients, heterogeneous charge transfer rates) of electroreduction of terbium ions. We also evaluated the dependence of the kinetic parameters on the concentrations of terbium chloride mass (%): 1, 3, 5, 7, 10 and temperatures from 1073 to 1173 K. The values of the kinetic parameters increase with the increasing temperature and decrease with the increasing concentration of terbium chloride. The experiment was carried out in a three-electrode

cell in an atmosphere of purified argon. Based on the results obtained by chronopotentiometric and chronovoltamperometric methods, it was shown that the process of electroreduction of $TbCl_6^{3-}$ chloride complexes in the equimolar NaCl-KCl melt is irreversible in the whole studied temperature range and terbium chloride concentrations at potential scan rates from 0.2 to 20 V/s (chronovoltamperometry) and current densities from 0.01 to 1.2 A/cm² and transitional time from 0.01 to 1.5 s (chronopotentiometry). In this study, it was shown that in an equimolar melt of NaCl-KCl, terbium is in the divalent and trivalent states, forming the $TbCl_6^{3-}$ and $TbCl_4^{2-}$ complexes. Based on the experimental data, in the studied temperature range and terbium chloride concentrations, we assumed that the reduction of terbium ions occurred in two stages. The electrode electroreduction is complicated by the kinetic current of the preceding chemical reaction. We determined the preceding chemical reaction's rate constants. Based on the data obtained, we could model the $TbCl_6^{3-}$ complex's reduction in the previously mentioned melt. The reduction process included the previous stage of the complex dissociation. The results obtained by different methods are consistent with each other.

Key words: chlorides of rare-earth metals, holmium trichloride, kinetic parameters, chronopotentiometry and chronovoltamperometry

Для цитирования:

Чернова О.В., Жуковин С.В. Кинетика восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 58–63

For citation:

Chernova O.V., Zhykovin S.V. Reduction kinetics of terbium ions in equimolar melting sodium and potassium chloride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 1. P. 58–63

ВВЕДЕНИЕ

Соединения и сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые необходимы современной технике. РЗМ используют в качестве легирующих добавок в металлургии, для создания точных приборов в нанотехнологии, для производства постоянных магнитов в электротехнике [1-4]. Тербий используется в лазерных технологиях, в электронике для создания люминофоров, для производства магнитных сплавов, например, железо-бор-тербий [5]. Для создания и управления технологией получения сплавов с тербием нужны сведения об электрохимическом поведении РЗМ в солевых расплавах. В литературе имеется определенная информация по исследованию электрохимического поведения редкоземельных металлов в расплавленных хлоридах, но нет единой точки зрения на механизм протекания этих процессов. Авторы исследований [6,7,8] предполагают, что ионы РЗМ в хлоридных расплавах существуют в трехвалентном состоянии, и их восстановление происходит в одну стадию: $Ln^{3+} + 3e \rightarrow Ln$. В работах [9, 10] показано двухвалентное состояние ионов РЗМ, и катодное восстановление происходит в две стадии: $Ln^{3+} + e \rightarrow Ln^{2+}$; $Ln^{2+} + 2e \rightarrow Ln$. Известно, что редкоземельные элементы в хлоридных расплавах образуют комплексные группировки $LnCl_6^{3-}$, $LnCl_4^-$ и $LnCl_4^{2-}$. В литературных источниках мало информа-

ции о кинетических параметрах катодного восстановления тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl.

Цель данной работы состояла в комплексном исследовании процессов катодного восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с использованием методик работы [11]. Необходимые для эксперимента хлориды натрия и калия квалификации «х.ч.» предварительно сушили под вакуумом, смешивали в заданных пропорциях для получения эквимольной смеси, а затем переплавляли в кварцевой ячейке. Расплав продували осушенным хлороводородом в течение 2-3 ч. Для оценки возможного содержания влаги в хлоридах тербия использовали прибор Shimadzu DTG-60. При выдержке на воздухе до 1 мин влагосодержание составляло около 0,4 масс. % от исходной массы.

В качестве методов исследования катодного восстановления хлорида тербия были использованы методы хронопотенциометрии (ХП) со значениями плотности тока от 0,01 до 1,20 А/см², переходного времени от 0,01 до 1,5 с и хроновольтамперометрии (ХВА) скорость развертки потенциала менялась в диапазоне 0,2-20 В/с [12]. ХП и ХВА зависимости снимали с помощью потенциостата-гальваностата Р-150I. Эксперимент проводили в трехэлектродной ячейке, в качестве рабочего электрода был молибден, вспомогательным и

одновременно контейнером служил тигель из стеклоглерода (СУ-2000). В качестве электрода сравнения использовался свинцовый электрод, который представлял молибденовый токоподвод, погруженный в Pb/NaCl – KCl (эквимоль) + 2,56 % мол. PbCl₂. Чтобы избежать попадания кислородсодержащих соединений с расплавом, алундовый чехол свинцового электрода предварительно покрывали нитридом титана.

Эксперимент проводили в температурном интервале 1073-1173 К. Концентрация хлорида тербия составляла, % масс.: 1; 3; 5; 7 и 10. Для исключения образования оксихлоридов навеску хлорида тербия взвешивали в закрытой пробирке. Тигель с расплавом помещали в герметичную ячейку из оптического кварца. Для нагрева ячейки использовали печь СШОЛ с автоматическим регулированием температуры. Перед экспериментом ячейку герметизировали и заполняли очищенным аргоном. Хлорид тербия в расплав вводили после заполнения аргоном и нагрева ячейки до температуры опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку кислород и кислородсодержащие примеси существенно влияют на результаты эксперимента, предварительно снимались фоновые кривые эквимольа NaCl–KCl. На фоновых ХВА кривых отсутствуют пики и площадки с переходным временем на ХП кривых, что говорит об отсутствии примесей в расплаве. При добавлении в эквимольную смесь NaCl – KCl хлорида тербия на ХП кривой появляется площадка, а на ХВА – пик. Типичные хронопотенциометрические и хроновольтамперометрические кривые приведены на рис. 1.

При обработке хроновольтамперограмм оценка обратимости электродного процесса проводилась с помощью различных методов. О необратимости можно судить на основании отклонения $E_{p/2} - E_p$, рассчитанного по уравнению (1) [12] для обратимого процесса и экспериментальными значениями.

$$E_{p/2} - E_p = 2,20 \frac{RT}{zF} \tag{1}$$

где E_p – потенциал пика, В; $E_{p/2}$ – потенциал полупика, В; z – число электронов (предполагаем, что число электронов, принимающих участие в электродной реакции равно единице); R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея.

Сравнение расчетных и экспериментальных величин $E_{p/2} - E_p$ при скорости развертки $V = 5$ В/с приведено в табл. 1. Аналогичные значения получены для других условий эксперимента.

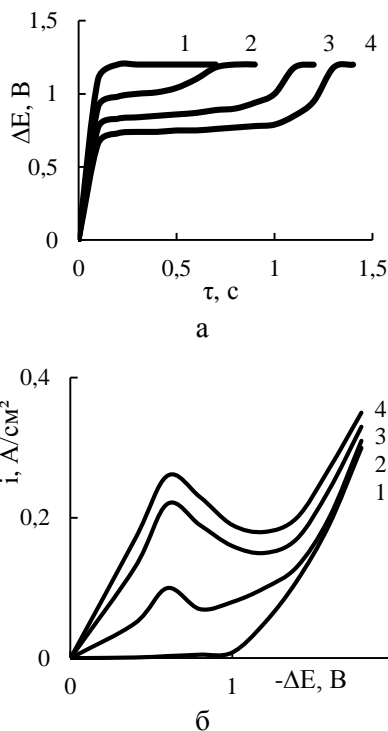


Рис. 1. Типичные ХП (а) и ХВА (б) кривые при T= 1273 К (скорость развертки 5 В/с): 1 – эквимоль NaCl-KCl, 2 – NaCl-KCl + TbCl₃ (1 % (масс.)), 3 – NaCl-KCl + TbCl₃ (5 % (масс.)), 4 – NaCl-KCl + TbCl₃ (10 % (масс.))

Fig. 1. Typical HP (a) and HVA (б) curves at 1273 K (sweep speed is 5 V / s.): 1 – equimole NaCl-KCl, 2 – NaCl-KCl + TbCl₃ (1 % (mass.)), 3 – NaCl-KCl + TbCl₃ (5 % (mass.)), 4 – NaCl-KCl + TbCl₃ (10 % mass.)

Таблица 1

Экспериментальные (числитель) и расчетные (знаменатель) значения $E_{p/2} - E_p$, В, для TbCl₆³⁻

Table 1. Experimental (numerator) and the calculated values (the denominator) values of $E_{p/2} - E_p$ for TbCl₆³⁻

C = 1 % (масс.) T = 1073 К	C = 5 % (масс.) T = 1123 К	C = 10 % масс. T = 1173 К
0,20	0,50	0,22
0,21	0,49	0,48

Большое отклонение экспериментальных и расчетных значений позволяет утверждать, что процесс протекает необратимо. В ХП методе наблюдается нелинейная зависимость в координатах $\Delta E - \ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2})/\tau^{1/2}$ рис. 2 а, и линейная зависимость в координатах $\Delta E - \ln(1 - (\tau/\tau_0)^{1/2})$ рис. 2 б (τ_0 – переходное время, τ – текущее время), указывает на необратимость процесса.

Анализируя результаты ХП и ХВА измерений, можно сделать вывод: процесс перезаряда ионов тербия в эквимольном расплаве NaCl – KCl необратим в изученном диапазоне температур 1073-1173 К и концентраций хлорида тербия 1-10 % масс. Полученный нами вывод о необратимости перезаряда хлорида тербия в хлоридном расплаве согласуется с работой [13].

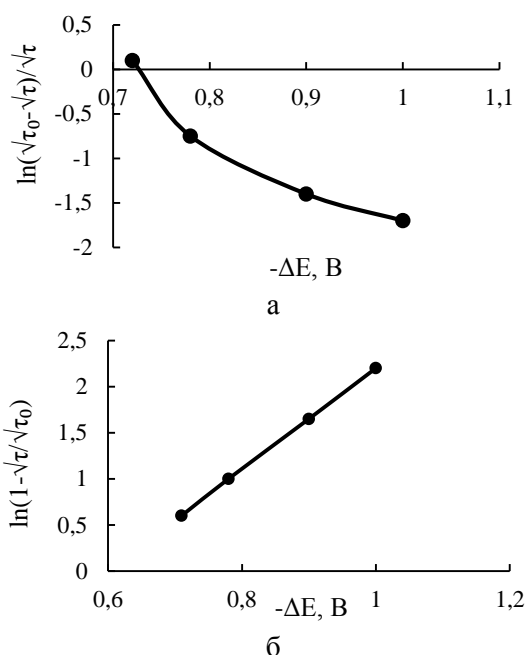


Рис. 2. Зависимость $\ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2})/\tau^{1/2}$ (а) и $\ln(1 - (\tau/\tau_0)^{1/2})$ (б) от ΔE , при $C=3\%$ (масс.), $T=1173$ К
 Fig. 2. The dependence $\ln(\tau_0^{1/2} - \tau^{1/2})/\tau^{1/2}$ (a) and $\ln(1 - (\tau/\tau_0)^{1/2})$ (б) on ΔE , at $C=3\%$ (mass.), $T=1173$ К

В XII методе наблюдается уменьшение $i\tau_0^{1/2}$ с ростом i (плотность тока) (рис. 3), что в соответствии с [12] указывает на осложнение электродного процесса кинетическим током – предшествующей химической реакцией.

Согласно литературным данным, в хлоридных расплавах РЗМ существуют преимущественно в виде комплексов. На основании работы [12], кинетический ток связан с реакцией диссоциации комплексов, мы предполагаем, что предшествующей стадией электродного процесса, является процесс диссоциации иона $TbCl_6^{3-}$: $TbCl_6^{3-} = TbCl_4^- + 2Cl^-$.

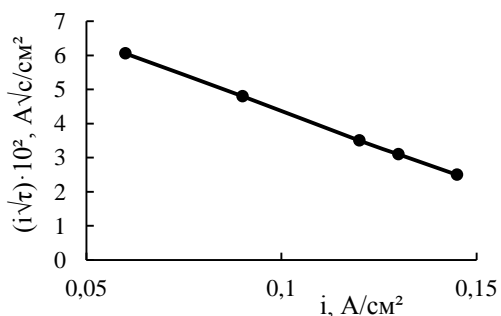


Рис. 3. Зависимость $i\tau_0^{1/2}$ от i при $C=3\%$ масс., $T=1123$ К
 Fig.3. The dependence $i\tau_0^{1/2}$ on i at $C=3\%$ (mass.), $T=1173$ К

Используя расчетные значения коэффициентов диффузии работы [14], определена константа скорости химической реакции по уравнению (2) для случая с предшествующей химической реакцией метода XII.

$$i\tau_0^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z F C D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2k} i \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции, D – коэффициент диффузии.

Значения констант скорости химической реакции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения $k \cdot 10^3$
 Table 2. Values of $k \cdot 10^3$

T, K	Концентрация $TbCl_3$, % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	4,91	4,56	2,70	2,07	2,10
1098	5,19	5,23	2,86	2,40	2,61
1123	5,42	5,48	3,14	2,95	3,02
1148	5,67	5,68	4,02	2,96	2,85
1173	6,02	4,88	3,49	3,04	2,96

Так как, значения $k \ll 1$, химическая реакция диссоциации комплекса протекает медленно, и это значительно осложняет процесс восстановления тербия из ионного расплава. На основании результатов данной работы, процесс восстановления тербия осложнен химической реакцией, по нашему мнению, эта реакция диссоциации $TbCl_6^{3-}$ до $TbCl_4^-$.

Значения αz и k_{fh}^0 (табл. 3) для необратимого процесса можно рассчитать по уравнению (3) [12].

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha z F} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{k_{fh}^0}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha z F} \ln \alpha z V, \quad (3)$$

где α – коэффициент переноса, k_{fh}^0 – гетерогенная константа скорости переноса заряда.

Таблица 3

Значения αz (числитель) и $k_{fh}^0 \cdot 10^3$, см/с (знаменатель)
 Table 3. Values of αz (numerator) and $k_{fh}^0 \cdot 10^3$ cm/s (denominator)

T, K	Концентрация $TbCl_3$, % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	<u>0,63</u>	<u>0,55</u>	<u>0,54</u>	<u>0,54</u>	<u>0,55</u>
	0,69	0,27	0,25	0,25	0,11
1098	<u>0,65</u>	<u>0,62</u>	<u>0,59</u>	<u>0,58</u>	<u>0,58</u>
	0,85	0,30	0,26	0,27	0,13
1123	<u>0,65</u>	<u>0,63</u>	<u>0,60</u>	<u>0,57</u>	<u>0,58</u>
	0,98	0,29	0,31	0,30	0,14
1148	<u>0,69</u>	<u>0,65</u>	<u>0,62</u>	<u>0,60</u>	<u>0,59</u>
	1,03	0,30	0,34	0,33	0,20
1173	<u>0,70</u>	<u>0,66</u>	<u>0,65</u>	<u>0,64</u>	<u>0,60</u>
	1,71	0,44	0,45	0,37	0,27

На основании полученных значений $\alpha z < 1$, можно предположить, что электровосстановление $TbCl_6^{3-}$ происходит в две стадии. Первой стадией является реакция диссоциации: $TbCl_6^{3-} = TbCl_4^- + 2Cl^-$, вторая – электровосстановление тербия: $TbCl_4^- + e \rightarrow$

→TbCl₄²⁻. Ранее подобный процесс восстановления РЗМ обсуждался в работах [15-18]. Экспериментальные значения, полученные в настоящей работе, в достаточной степени согласуются со значениями, приведенными в литературе. Константа скорости электрохимической реакции согласуется с константой работы [19], коэффициент переноса совпадает с исследованием, выполненным в [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гилярова А.А.** Редкоземельные металлы: применение в Hi-Tech и потенциал Кольского полуострова. *Экономика и бизнес: теория и практика*. 2018. № 3. С. 40-45.
2. **Петров И.М., Наумов А.В.** Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2012. № 2. С. 61–71.
3. **Кузнецов С.А.** Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе. Тез. докл. XIV Всеросс. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. М.: Екатеринбург ИВЭ УрО РАН. 2007. Т. 1. С. 110.
4. **Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.В., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П.** Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины. *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2008. № 1. С. 195–201.
5. **Eliseeva S.V.** Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* 2011. V. 35. N 6. P. 1165–1176. DOI: 10.1039/c0nj00969e.
6. **Кушков Х.Б., Чуksин С.И., Жаникаева З.А.** Электровосстановление ионов неодима и празеодима в эквимольном KCl–NaCl и эвтектическом KCl–NaCl–CsCl расплавах на вольфрамовом электроде. *Расплавы*. 2013. № 3. С. 87–96.
7. **Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas P.D., Martínez A.M., Barrado E.** Electro-chemical behaviour of praseodymium (III) in molten chlorides. *J. Electroanal. Chem.* 2005. V. 575. N 1. P. 61–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.08.020.
8. **Кушков Х.Б., Калибатова М.Н., Виндизева М.К., Мукожева Р.А.** Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве NaCl–KCl при T=973K. *Расплавы*. 2017. № 2. С. 142–152.
9. **Новоселова А.В., Смоленский В.В.** Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов. *Радиохимия*. 2013. Т. 55. № 3. С. 193–204.
10. **Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.** Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chloride. *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 414. N 2. P. 336–339. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.004.
11. **Поляков Е.Г., Стангрит П.Т.** Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы. *Расплавы*. 1993. № 2. С. 17–27.
12. **Галюс З.** Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.

ВЫВОДЫ

По совокупности полученных данных электровосстановление TbCl₆³⁻ в эквимольном расплаве NaCl–KCl на молибденовом электроде в интервале температур 1073–1173 К и концентраций хлорида тербия 1–10 % масс. включает следующие стадии: TbCl₆³⁻ = TbCl₄⁻ + 2Cl⁻, TbCl₄⁻ + e → TbCl₄²⁻.

REFERENCES

1. **Gilyarova. A.A.** Rare earth metals: application of Hi-Tech and potential of Kola peninsula. *Ekonomika Biznes. Teoriya i Praktika*. 2018. N 3. P. 40–45 (in Russian).
2. **Petrov I.M., Naumov A.V.** The current state of the global market for rare earth metals and Russian prospects in this market. *Izv. Vuzov. Tsvet. Metallurgiya*. 2012. N 2. P. 61–71 (in Russian).
3. **Kuznetsov S.A.** Electrochemistry of rare-earth, rare metals in salt melts and the synthesis of new compounds and functional materials based on them. Abstracts of XIV All Russian Conf. on physical chemistry and electrochemistry of ionic melts and solid electrolytes. M.: Ekaterinburg IVE UB RAS. 2007. V. 1. P. 110 (in Russian).
4. **Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.V., Rybalchenko N. D., Shevyakova E.P.** Possibilities of the use of rare-earth elements in the creation of structural materials for the atomic industry of Ukraine. *Vopr. Atomn. Nauki Tekhniki. Ser. Vakuuum, Chistye Materialy, Sverkhprovodniki*. 2008. N 1. P. 195–201 (in Russian).
5. **Eliseeva S.V.** Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* 2011. V. 35. N 6. P. 1165–1176. DOI: 10.1039/c0nj00969e.
6. **Kushkhov Kh.B., Chuksin S.I., Zhanikayeva Z.A.** Electroreduction of neodymium and praseodymium ions in equimolar KCl – NaCl and eutectic KCl – NaCl – CsCl melts on a tungsten electrode. *Rasplavy*. 2013. N 3. P. 87–96 (in Russian).
7. **Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas P.D., Martínez A.M., Barrado E.** Electro-chemical behaviour of praseodymium (III) in molten chlorides. *J. Electroanal. Chem.* 2005. V. 575. N 1. P. 61–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.08.020.
8. **Kushkhov Kh.B., Kalibatova M.N., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A.** Investigation of the electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in an equimolar melt of NaCl–KCl at T = 973K. *Rasplavy*. 2017. N 2. P. 142–152 (in Russian).
9. **Novoselova A.V., Smolenskii V.V.** Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in Alkali metal chloride melts. *Radiokhimiya*. 2013. V. 55. N 3. P. 193–204 (in Russia).
10. **Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.** Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chloride. *J. Nucl. Mater.* 2011. V. 414. N 2. P. 336–339. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.004.
11. **Polyakov EG, Stangrit P.T.** Methodical features of electrochemical studies of halide melts containing rare elements. *Rasplavy*. 1993. N 2. P. 17–27 (in Russian).
12. **Galyus Z.** Theoretical Foundations of Electrochemical Analysis. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).
13. **Kushkov Kh.B., Zhanikayeva Z.A., Chuksin S.I.** Electroreduction of neodymium ions in chloride melts. *Rasplavy*. 2009. N 3. P. 51–59 (in Russian).

13. Кушков Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. Электровосстановление ионов неодима в хлоридных расплавах. *Расплавы*. 2009. № 3. С. 51-59.
14. Хранилов Ю.П., Самоделькина О.В., Жуковин С.В. Определение коэффициентов диффузии на основе редкоземельных металлов в эквимольном расплаве NaCl-KCl хроновольтамперометрическим и хронопотенциометрическим методами. *Деп. в ВИНТИ*. № 475-B2004. 24.03.04. 52 с.
15. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R. A study of samarium ions electroreduction at various electrodes in KCl-NaCl-CsCl melt at T = 823 K. *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. N 6. P. 691-701. DOI: 10.1134/S1023193510060145.
16. Qi X., Zhu H.M. Reduction behavior of cerium (III) ions in NaCl-2CsCl melt. *Rare Metals*. 2005. V. 24. N 1. P. 8-14.
17. Иванов А.Б., Соболев А.А., Волкович В.А., Васин Б.Д. Электрохимическое и спектроэлектрохимическое поведение иттербия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и церия. *Расплавы*. 2015. № 1. С. 55-63.
18. Кушков Х. Б., Виндижева М. К., Мукожева Р. А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при T = 823 K. *Расплавы*. 2012. № 1. С. 50-59.
19. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительной реакции Yb (III) + e = Yb (II) в расплавленной эвтектике NaCl-CsCl. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. Вып. 12. С. 1991-1996.
20. Колутененко А.Д., Новоселова А.В., Смоленский В.В. Окислительно-восстановительные потенциалы Tm(III)/Tm(II) в расплавленной эвтектической смеси NaCl-2CsCl. Сб. тр. Международ. науч.-практ. конф. «Уральская горная школа – регионам». Екатеринбург. 2011. С. 521-522.
14. Khranilov Yu.P., Samodelkina O.V., Zhukovin S.V. Determination of diffusion coefficients based on rare-earth metals in an equimolar melt of NaCl-KCl using chronovoltamperometric and chronopotentiometric methods. *Dep. VINTI*. N 475-B2004. 03/24/04. 52 p. (in Russian).
15. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R. A study of samarium ions electroreduction at various electrodes in KCl-NaCl-CsCl melt at T = 823 K. *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. N 6. P. 691-701. DOI: 10.1134/S1023193510060145.
16. Qi X., Zhu H.M. Reduction behavior of cerium (III) ions in NaCl-2CsCl melt. *Rare Metals*. 2005. V. 24. N 1. P. 8-14.
17. Ivanov A.B., Sobolev A.A., Volkovich V.A., Vasin B.D. Electrochemical and spectroelectrochemical behavior of ytterbium in the melt of a eutectic mixture of sodium chloride and cerium. *Rasplavy*. 2015. N 1. P. 55-63 (in Russian).
18. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. Investigation of the electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in halide melts at T = 823 K. *Rasplavy*. 2012. N 1. P. 50-59 (in Russian).
19. Novoselova A.V., Smolensky V.V. Electrochemical investigation of the redox reaction Yb (III) + e = Yb (II) in the molten NaCl-CsCl eutectic. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2009. V. 82. N 12. P. 1991-1996 (in Russian).
20. Kolutenenko A.D., Novoselova A.V., Smolensky V.V. Redox potentials Tm (III) / Tm (II) in a molten eutectic mixture NaCl-2CsCl. Proceedings of International Scientific-Practical conf. "Ural Mountain School to the regions." Yekaterinburg. 2011. P.521-522 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.05.2019
Принята к опубликованию 02.12.2019

Received 13.05.2019
Accepted 02.12.2019