

УДК 544.32

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2023 г. Х. Б. Кушхов<sup>a</sup>, Ф. А. Кишева<sup>a</sup> \*, М. К. Виндижева<sup>a</sup>,  
Р. А. Мукожева<sup>a</sup>, К. Р. Кожемова<sup>a</sup>, Л. М. Бероева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

\*e-mail: fatya\_@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2023 г.

После доработки 05.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Исследовано электрохимическое поведение ионов лантана на никелевом электроде с использованием различных электрохимических методов, таких как циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи (кривые включения и выключения), квадратно-волновая вольтамперометрия в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия при температуре 973 К. На циклической вольтамперограмме имеется несколько волн восстановления на катодной ветви и соответствующие им волны окисления на анодной ветви. Первая волна А находится в области потенциалов  $-(0.0\text{--}0.1)$  В, на ней происходит восстановление ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Вторая волна В находится в области потенциалов  $-(1.72\text{--}1.77)$  В, на ней происходит электровосстановление ионов  $\text{LaCl}_6^{3-}$  на никелевом электроде с определенной деполяризацией с образованием интерметаллида лантана с никелем  $\text{La}_x\text{Ni}_y$ . А появление третьей волны С в области потенциалов  $-(2.09\text{--}2.13)$  В, связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов  $\text{LaCl}_6^{3-}$  на интерметаллиде  $\text{La}_x\text{Ni}_y$  с образованием металлического лантана. На основании полученных данных показано, что при электровосстановлении хлоридного комплекса лантана в расплаве  $\text{KCl}\text{--NaCl}$  при  $T = 973$  К никелевый электрод взаимодействует с выделяющимся лантаном, вызывая существенную деполяризацию процесса электровосстановления хлоридного комплекса, также происходит образование интерметаллида с материалом Ni электрода.

**Ключевые слова:** хлорид лантана, электровыделение, циклическая хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи, хлоридный расплав

**DOI:** 10.31857/S023501062306004X, **EDN:** EBZQHG

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство уникальных материалов, находящие применение в различных областях науки и техники, получают на основе редкоземельных металлов. Также редкоземельные элементы (РЗЭ) все чаще используются или исследуются для решения многих промышленных задач, таких как переработка отработавшего ядерного топлива [1–3], технологии возобновляемой энергии (постоянные магниты и Ni–MH (никель–металлогидридные) батареи, оптические и оптоэлектронные устройства для твердотельных лазеров [4–6]). Их также применяют в металлургии для повышения коррозионной

стойкости или пластичности стали в окислительных средах при высокой температуре [8]. Для предотвращения нехватки поставок минералов РЗЭ в настоящее время изучается возможность их извлечения из вторичных источников [9], что имеет большое значение для устойчивого развития промышленности редкоземельных металлов.

Например, переработка отслуживших свой срок никель-металлогидридных батарей практически не развита, в то время как от 6.0 до 10.0 мас. % этих батарей состоят из РЗЭ, в зависимости от типа батареи (кнопочный элемент, цилиндрический элемент, и т.д.) [5]. Первоначально аноды батарей состоят из лантан-никелевого сплава ( $\text{LaNi}_5$ ), но по экономическим соображениям лантан обычно заменяется мишметаллом (сплав  $\text{La}-\text{Ce}-\text{Pr}-\text{Nd}$ ).

Одним из способов разделения и извлечения РЗЭ является электролиз расплавленных солей с использованием расплавленных галогенидов (хлоридов, фторидов) в качестве растворителя. В этих средах электрохимическое поведение прекурсоров РЗЭ с оксидами и без них необходимо для изучения процессов электроосаждения, а также получения физико-химических и термодинамических данных. Авторами [10–12] был исследован механизм электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплавах  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  при температурах 823 и 973 К соответственно. В работе определены характер электродного процесса и рассчитаны кинетические параметры электровосстановления ионов лантана. Nagazajon с соавторами [13] было обнаружено, что электровосстановление лантана  $\text{La(III)}$  на алюминиевом катоде происходит при более высоком анодном потенциале, чем на инертном вольфрамовом электроде, за счет образования интерметаллического соединения  $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ . В работе [14] изучено электровосстановление ионов лантана в эквимольном расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  при 973 К на активных электродных материалах ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ). Обнаружено, что на этих электродах имеет место сплавообразование материала электрода с выделяющимся металлическим лантаном и образование интерметаллида лантана с серебром и платиной. Также Masset et al. исследовали электрохимическое восстановление хлоридов лантана и неодима на вольфрамовом рабочем электроде в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  с помощью циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии [15]. На основании проведенных измерений были получены термохимические данные.

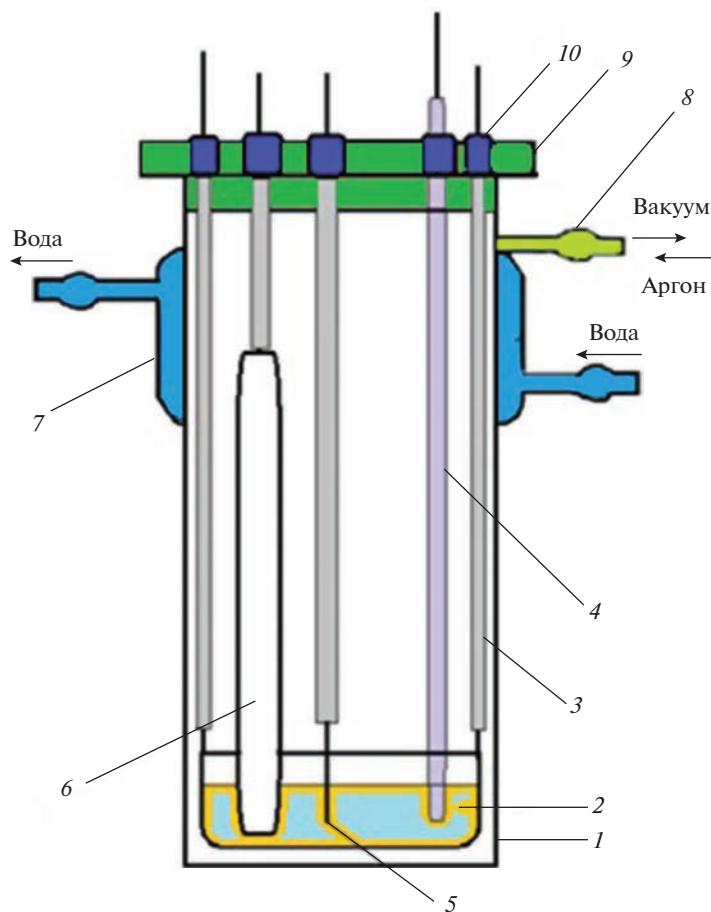
Целью нашего исследования является изучение электрохимического поведения хлорида лантана в эквимольном расплаве  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  при температуре 973 К на никелевом электроде с использованием различных электрохимических методов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Важной особенностью высокотемпературного электрохимического эксперимента является зависимость получаемых результатов от наличия небольшого количества примесей в расплаве электролита и в материале электродов. Это предъявляет серьезные требования к очистке исходных солей, газа, под атмосферой которого ведется исследование, а также металлов, применяемых для изготовления электродов. Электрод сравнения должен отвечать ряду требований, главные из которых устойчивость и воспроизводимость его потенциала при работе в ячейках в сочетании с другими электродами разнообразных типов.

### Электрохимическая ячейка и электроды

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке (рис. 1) в атмосфере очищенного и осущененного аргона. Электрохимическая ячейка состояла из кварцевого стакана (1) с отростком (8) и съемной крышки (9), представляющей собой фторопластовую втулку. Герметизация ячейки достигалась использованием плотно прилегающих к втулке колец из вакуумной резины. Во фторопластовой втулке



**Рис. 1.** Схема высокотемпературной кварцевой электрохимической ячейки: 1 – кварцевый стакан; 2 – контейнер для расплава (анод); 3 – токоподводы к аноду; 4 – термопара; 5 – индикаторный электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – рубашка охлаждения; 8 – штуцер для вакуумирования ячейки; 9 – фторопластовая втулка; 10 – пробки из вакуумной резины.

имеется шесть отверстий, в которых при помощи плотно подогнанных пробок из вакуумной резины (10) крепятся индикаторный электрод (5), электрод сравнения (6), токоподводы к аноду (3), термопара (4). В качестве системы (рубашки) охлаждения (7) от перегрева фторопластовой крышки использовалась проточная вода, которая про- пускалась через медную трубку, закрученную в спираль в три витка.

Для исключения попадания следов кислорода в атмосферу аргона в электрохимическую ячейку помещали циркониевую стружку в качестве геттера кислорода. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см<sup>3</sup>. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод Ag | KCl–NaCl (1 : 1) – AgCl (2.5 мол. %), помещенную в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила никелевая проволока диаметром 1.0 мм. На проволоку одевалась алюндовая трубка, обнажающая 40 мм проволоки, площадь рабочего электрода рассчитывали по глубине погружения в расплав

(10–15 мм). Подготовка и сборка ячейки осуществлялись в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия) в атмосфере очищенного аргона.

### *Приготовление электролита*

В качестве фонового электролита был выбран эквимольный расплав KCl–NaCl. Для его приготовления использовали KCl, NaCl марки “ос. ч.” Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 10 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 5 ч при температуре 723 К. В качестве источника ионов лантана использовали ультрасухую соль марки “ос. ч.” LaCl<sub>3</sub> (компания “Химкрафт”, Россия, Калининград).

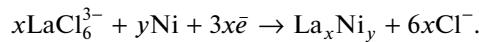
Циклические хроновольтамперограммы, хронопотенциограммы и измерения потенциала разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF-030. Вольтамперограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения GPES 4.9.

В нашей работе использовалась печь сопротивления, нагревательным элементом которой служили силовые стержни. Вблизи стержней в корундовом чехле помещалась хромель-алюмелевая термопара. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН ТРМ-1, позволявшего достичь точности поддержания температуры ±1°C. Для сушки солей использовался вакуумный сушильный шкаф. Все операции взвешивания производились на аналитических весах.

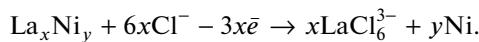
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

### *Исследование электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде в хлоридном расплаве*

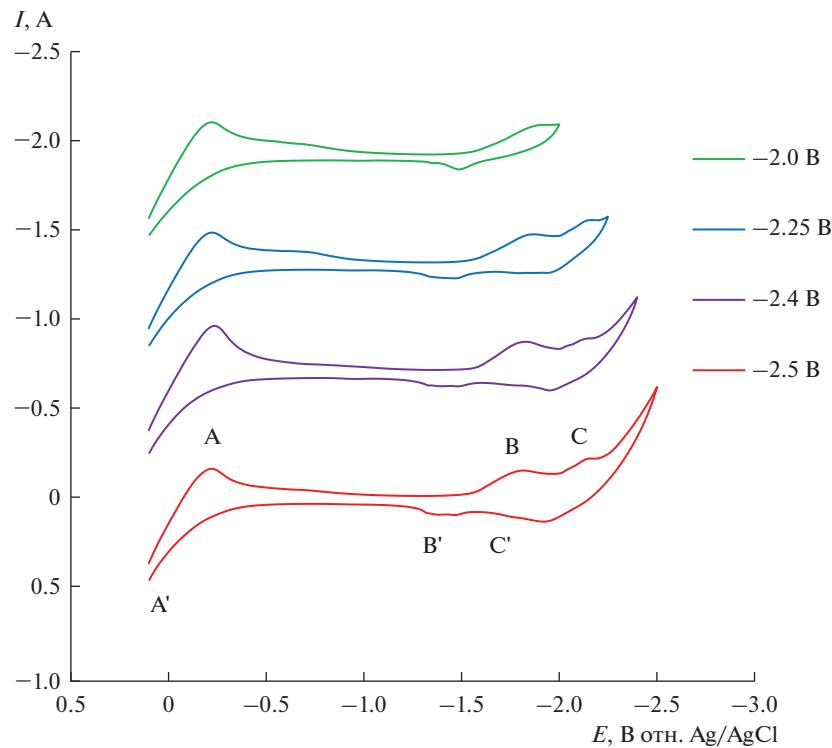
Исследование электрохимического поведения трихlorида лантана на никелевом электроде проводилось на фоне эквимольной смеси KCl–NaCl при температуре 973 К. На рис. 2 представлены вольтамперные зависимости, снятые на никелевом электроде в расплавленной смеси KCl–NaCl–LaCl<sub>3</sub> ( $3.5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) при различных потенциалах возврата. Как видно из рис. 2 (кривая I), на вольтамперной зависимости наблюдаются три волны восстановления. На волне А в области потенциалов -(0.0–0.1) В происходит восстановление ионов Ni<sup>2+</sup>, а соответствующая ей волна А' – окисление металлического никеля с образованием ионов Ni<sup>2+</sup>. На волне В происходит электровосстановление ионов LaCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> на никелевом электроде с определенной деполяризацией с образованием интерметаллида лантана с никелем La<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> по следующей схеме:



Соответствующая волна В' в анодной части циклической вольтамперограммы связана с анодным растворением более электроотрицательного элемента лантана из интерметаллида:

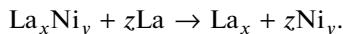


Появление волны С на хроновольтамперограмме связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов LaCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> на интерметаллиде La<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> с образованием металлического лантана. При этом не исключаем возможность образования фаз интерме-



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы, полученные на никелевом электроде в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$  ( $3.5 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$ ) при разных потенциалах возврата.  $T = 973$  К,  $V = 0.2$  В/с,  $S = 0.41$  см $^2$ .

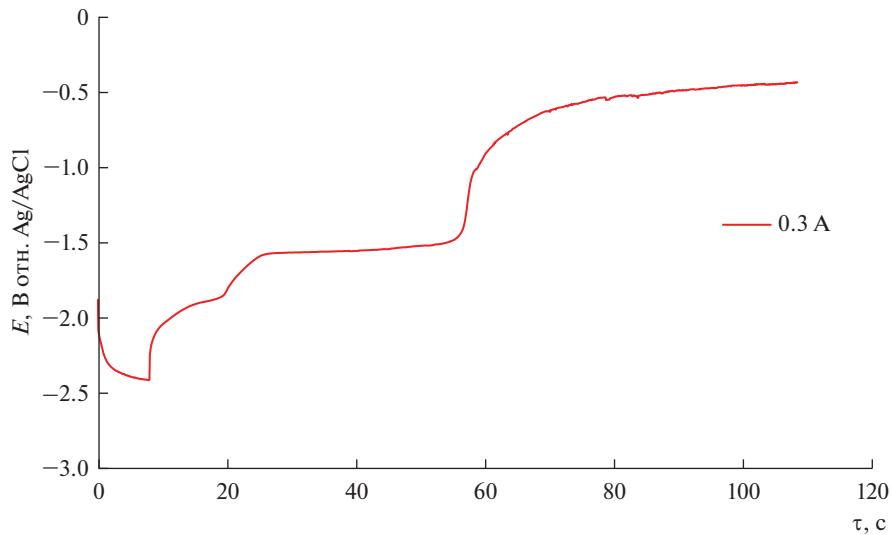
таллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида  $\text{La}_x\text{Ni}_y$  с металлическим лантаном:



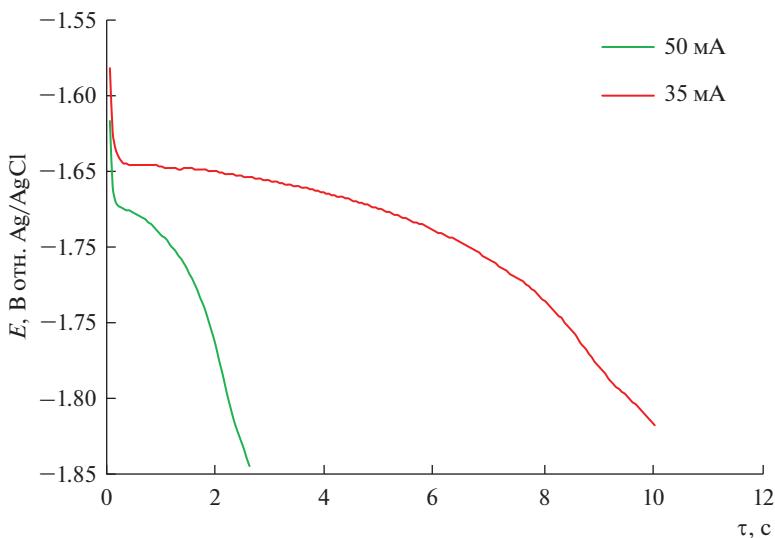
А на волне С' имеет место электроокисление металлического лантана из фазы интерметаллида с образованием хлоридных комплексов  $\text{LaCl}_6^{3-}$ .

На хронопотенциограмме, снятой на никелевом электроде в расплавленной смеси  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$  (рис. 3) в области потенциалов  $-(1.65-1.85)$  В, четко фиксируется задержка потенциала и достижение переходного времени. Данная область потенциала совпадает с появлением волны В на циклической вольтамперограмме.

На  $E-t$  зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения, рис. 4) наблюдаются плато задержки потенциала. При отключении гальваностатического импульса тока 0.3 А (рис. 4) потенциал с  $-2.4$  В падает мгновенно до  $-2.0$  В соответствующий потенциальному электроокислению металлического лантана из фазы интерметаллида с наибольшим содержанием лантана. Затем скорость падения потенциала замедляется до  $-1.8$  В. Причем в этом интервале потенциала наблюдается тенденция раздвоения. После достижения потенциала  $-1.8$  В опять наблюдается резкое падение потенциала до  $-(1.5-1.6)$  В. В этой области происходит растворение металлического лантана из фазы интерметаллида с меньшим содержанием лантана. В течении 25–30 с значение потенциала электрода остается постоянным, а затем за



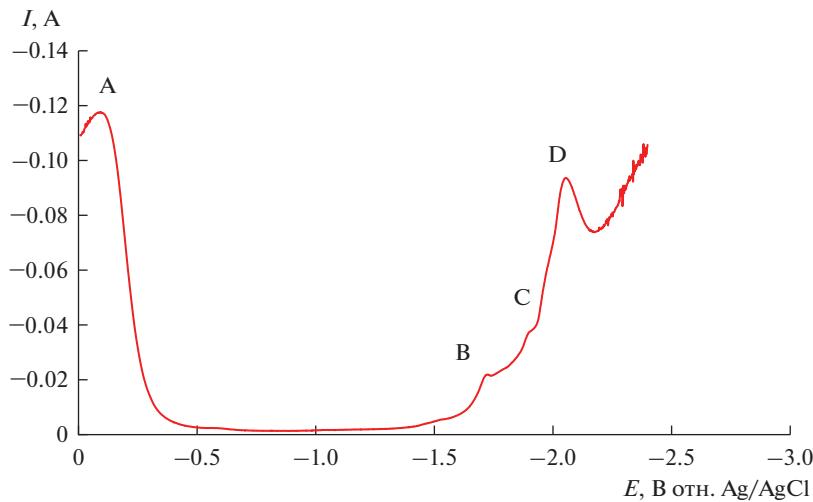
**Рис. 3.** Хронопотенциограмма расплавленной смеси  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3 (3.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3)$  на никелевом электроде.  $T = 973 \text{ K}$ ,  $S = 0.41 \text{ см}^2$ .



**Рис. 4.** Хронопотенциограмма разомкнутой цепи (включения/выключения) расплавленной смеси  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3 (3.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3)$  на Ni-электроде, продолжительность поляризации 8.0 с;  $T = 973 \text{ K}$ ,  $S = 0.41 \text{ см}^2$ .

короткий промежуток времени смещается к стационарному потенциалу никелевого электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Для подтверждения полученных результатов электрохимическое поведение  $\text{La}^{3+}$  в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3 (3.5 \cdot 10^{-4}) \text{ моль/см}^3$  на никелевом электроде было изучено более чувствительным методом. На рис. 5 приведена квадратно-волновая вольтампе-



**Рис. 5.** Квадратно-волновая вольтамперометрия на никелевом электроде в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$  ( $3.5 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$ ), 25 Гц.  $T = 973$  К,  $S = 0.41$  см $^2$ .

rogramma, полученная в расплаве  $\text{KClNaCl}-\text{NaCl}-\text{LaCl}_3$  ( $3.5 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$ ) на никелевом электроде при 973 К, потенциал  $-2.4$  В, частота 25 Гц. Четыре сигнала были обнаружены приблизительно при потенциалах  $-0.1$  В (волна А),  $-(1.65-1.8)$  В (волна В имеющая тенденцию к раздвоению),  $-2.1$  В (волна С). Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами циклических вольтамперограмм и подтверждают наличие различных фаз La–Ni. Ширина полулука  $W_{1/2}$  зависит от числа переносимых электронов согласно уравнению:

$$W_{1/2} = 3.52(RT/nF). \quad (1)$$

Как видно из рис. 5, квадратно-волновая вольтамперограмма ассиметрична из-за эффекта сплавообразования. Число переносимых электронов  $n$  (волна D), посчитанное по уравнению (1) составляет  $3.1 \pm 0.06$ .

Таким образом, исследован процесс электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде. И в результате проведенных исследований можно заключить, что при электровосстановлении хлоридного комплекса лантана в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  при  $T = 973$  К никелевый электрод взаимодействует с выделяющимся лантаном, вызывая существенную деполяризацию процесса электровосстановления хлоридного комплекса, также происходит сплавообразование с материалом электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, соглашение № 23-23-00360.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chesser R., Guo S., Zhang J. // Annals of Nuclear Energy. 2018. 120. P. 246–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.045>
2. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. // Electrochemistry Communications. 2019. **104**. P. 106468.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
3. Liu Y.-I., Ren H., Yin T.-Q., Yang D.-W., Chai Z.-F., Shi W.-Q. // Electrochimica Acta. 2019. **326**. P. 134971.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134971>
4. Yusheng Y., Chaoqun L., Lingyun G., Zhuoqing A., Zengwu Z., Baowei L. // Separation and Purification Technology. 2020. **233**. P. 116030.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116030>

5. Grandell L., Lehtilä A., Kivinen M., Koljonen T., Kihlman S., Lauri L.S. // Renewable Energy. 2016. **95**. P. 53–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.102>
6. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chemistry. 2019. **227**. P. 109374.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
7. Omodora L., Pitkäaho S., Turpeinen E.M., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. // Journal of Cleaner Production. 2019. **236**. P. 117573.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
8. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earth (2nd edition), CRC Press, 2016.  
<https://doi.org/10.1201/b19055>
9. Iida T., Ikeda M., Iwadate Y., Mochinaga J. Proceedings of 22nd symposium on Molten Salt chemistry. Kitakyushu. 43. 1990. (in Japanese).
10. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукохова Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при  $T = 823$  К // Расплавы. 2012. № 1. С. 50–59.
11. Кушхов Х.Б., Калибатова М.Н., Виндижева М.К., Мукохова Р.А. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве NaCl–KCl при  $T = 973$  К // Расплавы. 2017. № 2. С. 142–152.
12. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Узденова А.С., Зимин А.В., Пупков О.Л. Механизм электровосстановления лантана в галогенидных расплавах // Физическая химия и электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов. Новомосковск, 2000. С. 12–17.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. // Electrochim. Acta. 2012. № 59. P. 245–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.062>
14. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К. Механизмы электровосстановления хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов лантана в галогенидных расплавах // Укр. Хим. Журн. 2000. **66**. № 5. С. 49–52.
15. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. // J. Nucl. Mater. 2005. **344**. P. 173–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>

## INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF LANTHANUM IONS ELECTROREDUCTION ON NICKEL ELECTRODE IN CHLORIDE MELT

**Kh. B. Kushkhov<sup>1</sup>, F. A. Kisheva<sup>1</sup>, M. K. Vindizheva<sup>1</sup>, R. A. Mukozheva<sup>1</sup>,  
K. R. Kozhemova<sup>1</sup>, L. M. Beroeva<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

The electrochemical behavior of lanthanum ions on a nickel electrode has been studied using various electrochemical methods such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry (on-off curves), and square wave voltammetry in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides at 973 K. The cyclic voltammetry curves have several reduction waves on the cathodic branch and corresponding oxidation waves on the anodic branch. The first wave A is located in the potential region  $-(0.0–0.1)$  V, where the reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  ions takes place. The second wave B is in the region of potentials  $-(1.72–1.77)$  V, on it occurs electroreduction of ions  $\text{LaCl}_6^{3-}$  on nickel electrode with certain depolarization with formation of intermetallide of lanthanum with nickel  $\text{La}_x\text{Ni}_y$ . The appearance of the third wave C in the potential region  $-(2.09–2.13)$  V, we associate with the electroreduction of chloride complexes  $\text{LaCl}_6^{3-}$  on intermetallide  $\text{La}_x\text{Ni}_y$  with the formation of metallic lanthanum. On the basis of the obtained data it is shown that during the electroreduction of lanthanum chloride complexes in KCl–NaCl melt at  $T = 973$  K the nickel electrode interacts with the released lanthanum, causing a significant depolarization of the process of electroreduction of the chloride complex, also formation of intermetallide with Ni electrode occurs.

**Keywords:** lanthanum chloride, electroreduction, cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry, chloride melt

## REFERENCES

1. Chesser R., Guo S., Zhang J. // Annals of Nuclear Energy. 2018. 120. P. 246–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.045>
2. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. // Electrochemistry Communications. 2019. **104**. P. 106468.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
3. Liu Y.-I., Ren H., Yin T.-Q., Yang D.-W., Chai Z.-F., Shi W.-Q. // Electrochimica Acta. 2019. **326**. P. 134971.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134971>
4. Yusheng Y., Chaoqun L., Lingyun G., Zhuoqing A., Zengwu Z., Baowei L. // Separation and Purification Technology. 2020. **233**. P. 116030.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116030>
5. Grandell L., Lehtilä A., Kivinen M., Koljonen T., Kihlman S., Lauri L.S. // Renewable energy. 2016. **95**. P. 53–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.102>
6. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chemistry. 2019. **227**. P. 109374.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
7. Omodora L., Pitkäaho S., Turpeinen E.M., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. // Journal of Cleaner Production. 2019. **236**. P. 117573.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
8. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earth (2nd edition), CRC Press, 2016.  
<https://doi.org/10.1201/b19055>
9. Iida T., Ikeda M., Iwadate Y., Mochinaga J. Proceedings of 22nd symposium on Molten Salt chemistry. Kitakyushu. 43. 1990. (in Japanese).
10. Kushkhov H.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. Issledovaniye elektrovosstanovleniya ionov lantana na vol'framovom elektrode v galogenidnykh rasplavakh pri  $T = 823$  K [Investigation of electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in halide melts at  $T = 823$  K] // Rasplavy. 2012. № 1. P. 50–59. [In Russian].
11. Kushkhov Kh.B., Kalibatova M.N., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A. Issledovaniye elektrovosstanovleniya ionov lantana na vol'framovom elektrode v ekvimol'nom rasplave NaCl–KCl pri  $T = 973$  K [Investigation of electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in equimolar NaCl–KCl melt at  $T = 973$  K] // Rasplavy. 2017. № 2. P. 142–152. [In Russian].
12. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Uzdenova A.S., Zimin A.V., Pupkova O.L. Mekhanizm elektrovosstanovleniya lantana v galogenidnykh rasplavakh [Mechanism of electroreduction of lanthanum in halide melts] // Fizicheskaya khimiya i elektrokhimiya: Mezhvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov. Novomoskovsk, 2000. P. 12–17. [In Russian].
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. // Electrochim. Acta. 2012. № 59. P. 245–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.062>
14. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K. Mekhanismy elektrovosstanovleniya khloridnykh i khloridnofloridnykh kompleksov lantana v galogenidnykh rasplavakh [Mechanisms of electroreduction of chloride and chloride-fluoride lanthanum complexes in halide melts] // Ukr. Khim. Zhurnal. 2000. **66**. № 5. P. 49–52. [In Russian].
15. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. // J. Nucl. Mater. 2005. **344**. P. 173–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>