
УДК 544.351.3–16.032.4

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ, ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 С. И. Жук*, М. И. Власов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: *zhuk@ihte.ru*

Поступила в редакцию 08.09.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 11.10.2024 г.

В данной работе представлен обзор данных по растворимости оксидов редкоземельных элементов в галогенидных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов. Наибольшая растворимость оксидов редкоземельных элементов наблюдается во фторидных расплавах, наименьшая – в хлоридных. Работ, посвященных изучению растворимости оксидов редкоземельных элементов в смешанных хлоридно-фторидных расплавах, крайне мало. Растворимость оксидов редкоземельных элементов уменьшается в ряду La-Ce-Pr-Nd-Gd. Наибольшее количество работ посвящено изучению растворимости оксидов неодима, лантана и церия. Практически отсутствуют данные по растворимости «тяжелых» оксидов редкоземельных элементов (от Tb до Lu) в галогенидных расплавах.

Ключевые слова: растворимость, оксиды РЗЭ, галогенидные расплавы

DOI: 10.31857/S0235010624060093

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) объединены в группу с таким названием в силу их низкого содержания в рудах, что обуславливает сложности экономического оправдания их добычи из руд [1]. При этом наиболее распространенными в земной коре являются лантан, церий, неодим и иттрий.

Химические и физические свойства РЗЭ обусловили их широкое применение в современной промышленности: производство катализаторов крекинга нефти, стекол с особыми свойствами, нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, изготовление постоянных магнитов и люминофоров, производство микроэлектроники и медицинских приборов [2]. Большое значение РЗЭ имеют при производстве продукции военно-промышленного комплекса.

Суммарные мировые объемы производства РЗЭ не превышают 140 тысяч тонн, при этом производство таких элементов как иттербий и диспрозий не превышает десятков килограммов в год.

РЗЭ можно получать методом металлотермического восстановления соединений РЗЭ, а также карботермическим восстановлением и электролизом расплавов [3, 4]. Первый из перечисленных методов имеет ряд недостатков, в том числе необходимость отделения полученного продукта от шлака и измельчения реакционной массы, невозможность использования в качестве огнеупоров в процессе материалов

на основе оксидов. Карботермическое восстановление — это процесс восстановления РЗЭ углеродом. Благодаря существенной разнице в равновесных значениях паров металлов удается разделить ряд РЗЭ друг от друга. Высокая температура процесса, обуславливающая высокое давление пара некоторых РЗЭ, а также необходимость соблюдения особо точных условий процесса восстановления, включая соотношение CO/CO_2 , температуру и величину вакуума, являются очевидными недостатками метода.

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) помимо урана и плутония содержит значительное количество осколочных элементов, в том числе и РЗЭ. Разделение компонентов ОЯТ в хлоридных расплавах можно провести методом оксидного осаждения. Для создания методики (основ) этого процесса необходимы данные растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах.

Одним из способов производства РЗЭ является электролиз расплавленных смесей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих галогенид РЗЭ. При этом катодный продукт может быть получен как в виде чистого редкоземельного элемента, так и в виде сплава РЗЭ с другими элементами [5], например, гексаборат лантана, церия или неодима [6–8]. Достаточно простое технологическое оборудование, сравнительно низкие температуры являются преимуществами электрохимического метода получения РЗЭ и их сплавов. При использовании в качестве источника РЗЭ оксида, а не галогенида, процесс электролиза упрощается, поскольку может быть исключена стадия перевода оксида в галогенид [9]. Поэтому данные о растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов приобретают исключительно важное значение.

Имеется ряд работ, посвященных анализу взаимодействия оксидов РЗЭ с хлорирующими агентами в расплавленных галогенидах щелочных металлов [10–11], в результате которого из оксида РЗЭ образуется хлорид РЗЭ. Эти исследования требуют отдельного анализа в другой работе, поскольку процесс подразумевает хлорирование оксида РЗЭ и дальнейшее растворение хлорида РЗЭ в хлоридном расплаве.

Поэтому знание растворимости оксидов РЗЭ в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов, очевидно, имеет большое значение.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Хлоридные расплавы щелочных и щелочноземельных металлов менее агрессивны к конструкционным материалам, а ряд хлоридов щелочных металлов менее гигроскопичны в отличие от фторидных расплавов [12–14]. Именно поэтому использование хлоридных расплавов для организации процесса электролиза может оказаться предпочтительным. Однако количество работ, посвященных изучению растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах, невелико, что может быть связано с общей низкой растворимостью оксидов в хлоридах.

В работе [15] K.V. Gourishankar с соавторами изучили взаимодействие Nd_2O_3 и CeO_2 с расплавом $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ с последующим рентгенофазовым анализом нерастворимого осадка. Авторы пришли к выводу, что при низких содержаниях Li_2O (порядка 3.3 мас. %) неодим представлен в расплаве в виде оксида неодима Nd_2O_3 . При увеличении содержания оксида лития методом РФА помимо Nd_2O_3 было обнаружено соединение LiNdO_2 . При добавлении более 6,5 мас.% Li_2O методом РФА фиксируется наличие только смешанного оксида LiNdO_2 . Авторы отметили, что при

одной концентрации оксида лития в расплаве растворимость оксида церия выше, чем растворимость оксида неодима. Согласно данным РФА-анализа при содержаниях оксида лития меньше 6,8 мас. % образуется смешанный оксид LiCeO_2 . При концентрациях Li_2O 6,8 мас. % и выше стабильны и оксид церия Ce_2O_3 и смешанный оксид LiCeO_2 . Авторы пришли к выводу, что вне зависимости от того, какая форма кислородсодержащего соединения неодима или церия стабильна в расплаве, общее содержание неодима/церия увеличивается в расплаве при увеличении содержания оксида лития (рис. 1).

В работе [16] авторы методом изотермического насыщения изучили растворимость оксида плутония и оксидов РЗЭ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$. Было установлено, что растворимость оксидов плутония(III), неодима и гадолиния линейно зависит от содержания оксида лития в расплаве. Зависимость растворимости оксидов плутония(IV) и церия(IV) от содержания Li_2O так же близка к линейной, однако статистический разброс полученных данных не позволяет сделать однозначного вывода. Авторы отметили, что зависимость логарифма растворимости оксида лантана и оксида празеодима в расплаве от обратной температуры имеет линейный вид и может быть представлена уравнениями $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

$$\log_{10}(S_{La(III)}) = -\frac{3900}{T} + 1.166 \quad (1)$$

$$\log_{10}(S_{Pr(III)}) = -\frac{4400}{T} + 1.189 \quad (2)$$

Зависимость логарифма растворимости оксида лития в хлориде лития от обратной температуры также имеет линейный вид (3):

$$\log_{10}(S_{Li_2O}) = -\frac{1223.1}{T} + 2.3957 \quad (3)$$

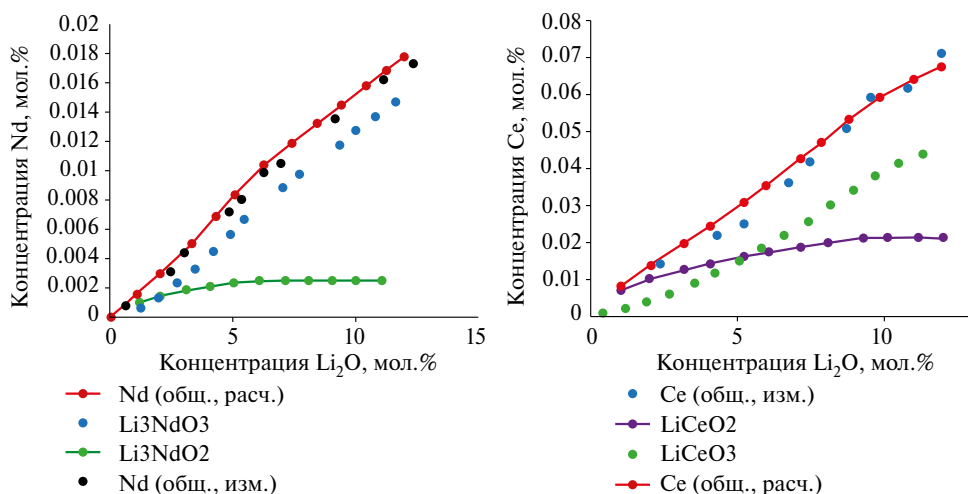


Рис. 1. Зависимость содержания неодима и церия в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ от концентрации оксида лития.

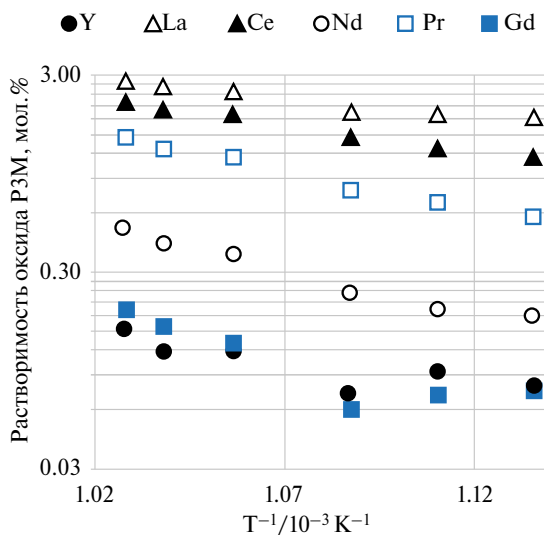


Рис. 2. Зависимость содержания РЗМ в расплаве при совместном растворении оксидов соответствующих РЗМ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

Авторы изучили совместную растворимость оксидов лантана, церия, празеодима, необия, гадолиния и иттрия и пришли к выводу, что соотношение растворимостей при совместном растворении соответствует соотношению индивидуальных растворимостей оксидов РЗМ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ (рис. 2).

В работе [17] И.В. Корзун с соавторами провели термический анализ расплавов $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 298 до 1173 К методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), кривых охлаждения и спектроскопии комбинационного рассеяния света. По полученным данным были построены участки фазовых диаграмм для расплавов $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

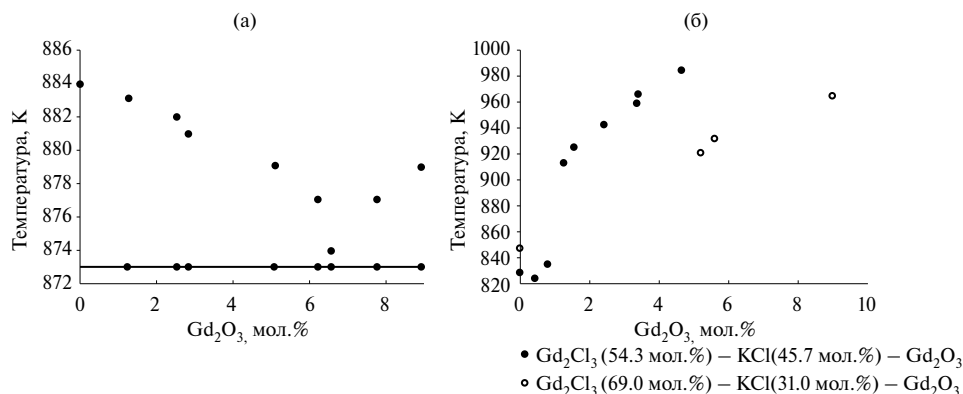


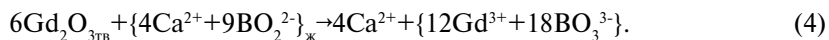
Рис. 3. Участки фазовых диаграмм для расплавов: а) $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и б) $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$.

Видно, что добавление оксида гадолиния к хлориду гадолиния в количестве до 6,5 мол.% приводит к уменьшению температуры плавления смеси с 884 до 873 К.

Дальнейшее добавление оксида приводит к увеличению температуры плавления смеси. Увеличение температуры расплава и содержания хлорида гадолиния приводит к увеличению растворимости оксида гадолиния от 0,42 мол.% при температуре 826 К в расплаве GdCl_3 (54,3 мол.%) – KCl (45,7 мол.%) до 2,85 мол.% при температуре 881 К в расплаве GdCl_3 (69 мол.%) – KCl (31 мол.%). На основании данных ДСК авторы сделали вывод, что растворение оксида гадолиния в расплаве GdCl_3 – KCl сопровождается образованием оксихлорида гадолиния GdOCl .

В работе [18] Чухванцев О.Д. с соавторами изучили процессы взаимодействия оксида гадолиния с расплавами на основе CaCl_2 методами рамановской и ИК спектроскопии. После охлаждения расплавов CaCl_2 (90 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%), CaCl_2 (85 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%) и CaCl_2 (80 мол.%) – CaO (5 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%) на дне кварцевого стакана был обнаружен осадок оксида гадолиния.

Авторы отметили, что признаков растворения оксида гадолиния в расплавах, не содержащих CaO , не обнаружили, поэтому в настоящей работе приведены данные только для расплава CaCl_2 (80 мол.%) – CaO (5 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%). Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие в расплаве соединения GdBO_3 , состоящего из групп B_3O_9 и тетраэдеров BO_4 . Авторы предположили, что образование GdBO_3 протекает по реакции (4):



В литературе отсутствуют данные, посвященные зависимости растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах в зависимости от концентрации хлорида РЗЭ в расплаве. При этом есть работы, в которых изучено взаимодействие расплавов смесей щелочных металлов-хлоридов РЗЭ с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов [19, 20].

В работе [19] Y. Castrillejo с соавторами изучил взаимодействие хлорида церия (III) с карбонатом натрия и оксидом бария при температуре 823 К в расплавах LiCl – KCl (эвт) и CaCl_2 (50 мол.%) – NaCl (50 мол.%). Было установлено, что в обоих расплавах стабильны соединения со степенью окисления (III) и (0). Единственное стабильное соединение церия со степенью окисления (IV) – твердый оксид церия CeO_2 . По величинам рассчитанного коэффициента активности ионов церия авторы сделали вывод, что ионы Ce^{3+} в расплаве LiCl – KCl образуют более прочные комплексы с ионами хлора, чем в расплаве CaCl_2 – NaCl . Взаимодействие хлорида церия (III) с оксидными соединениями было изучено методом потенциометрического титрования с использованием циркониевого мембранного электрода. Было установлено, что оксид церия Ce_2O_3 является сильным оксооснованием, взаимодействие хлорида церия (III) с оксидными соединениями приводит к образованию малорастворимого оксихлорида церия CeOCl . Оксид церия (IV) стабилен при $p\text{O}^{2-} < 8$ в расплаве CaCl_2 (50 мол.%) – NaCl (50 мол.%) и $p\text{O}^{2-} < 11$ в расплаве LiCl – KCl (эвт). Методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии было установлено, что процесс электровосстановления церия является квазиобратимым, константа скорости переноса заряда, коэффициент переноса заряда и коэффициент диффузии ионов церия равны $10^{-3,7}$ см/с, 0,4 и $1 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно. На основе теоретических и экспериментальных данных была построена диаграмма E – $p\text{O}^{2-}$, которая позволяет оценить условия, при которых кислородсодержащие соединения церия устойчивы.

В работе [20] А. V. Shchetinskiy с соавторами изучили взаимодействие хлорида неодима с оксидом лития в расплавах LiCl , LiCl-KCl и KCl-NaCl при разных соотношениях $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$. Авторы пришли к выводу, что взаимодействие Li_2O с NdCl_3 приводит к образованию соединений, которые при температуре исследований имеют низкую растворимость в расплаве и выпадают в осадок на дно ячейки. Было установлено, что в расплавах на основе LiCl-KCl для уменьшения содержания соединений неодима в расплаве более чем на 95 % необходимо достичь мольного соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ равного 1–1,25 при 550°C и 1,25–1,50 при 750°C. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что при взаимодействии оксида лития с хлоридом неодима при таких соотношениях $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ образуется оксихлорид неодима. В расплавах на основе LiCl степень осаждения неодима из расплава выше, чем в расплавах на основе LiCl-KCl . При достижении отношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ равном 2 помимо оксихлорида неодима NdOCl образуется оксид неодима Nd_2O_3 . В расплавах на основе KCl-NaCl в составе твердой фазы были обнаружены оксид неодима Nd_2O_3 и смешанное соединение NaNdO_2 . С ростом значения соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ в осадке увеличивается содержание NaNdO_2 и появляется фаза оксихлорида неодима NdOCl . При низких значениях соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ в осадке присутствует только Nd_2O_3 . В осадках, образовавшихся при взаимодействии Li_2O с NdCl_3 в расплавах на основе LiCl , при $1 < \text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+} < 2$ присутствует только NdOCl .

В ряде работ для изучения взаимодействия оксидных соединений РЗЭ с галогенидами расплавами использовали барботаж кислорода через расплав.

В работе [21] авторы изучили взаимодействие хлоридов лантана LaCl_3 , церия CeCl_3 , неодима NdCl_3 и гадолиния GdCl_3 с кислородом, который барботировали через расплав LiCl-KCl . Продукты взаимодействия анализировали методом рентгенофазового анализа. Было установлено, что при взаимодействии хлоридов РЗЭ с кислородом образуются оксихлориды лантана LaOCl , неодима NdOCl и гадолиния GdOCl , а так же оксид церия Ce_2O_3 , которые практически нерастворимы в расплаве. Было установлено, что при 1023 К более 99% хлорида РЗМ кроме лантана, при взаимодействии с кислородом превращается в нерастворимые соединения. Для хлорида лантана эта величина достигает 95 %. Авторы сделали вывод, что скорость образования нерастворимых оксидных соединений церия в 2 раза больше, чем оксидных соединений неодима и в 5 раз быстрее чем оксидных соединений гадолиния при 1023 К.

В целом растворимость оксидов РЗЭ в хлоридах невысока и не превышает 0,01 мол.%. Однако в расплаве смеси хлорида и оксида лития растворимость оксидов РЗЭ существенно выше и достигает значений около 0,1 мол.%. Низкая растворимость оксидов в хлоридных расплавах ограничивает возможность получения РЗЭ и/или сплавов на их основе электролизом хлоридно-оксидных расплавов. При этом низкая растворимость оксидов позволяет осуществлять осаждение оксидных соединений РЗМ путем перевода их из хлоридов в оксиды.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Хлоридно-фторидные расплавы имеют ряд преимуществ по сравнению с хлоридными расплавами, к которым относятся большая растворимость оксидных соединений, а по сравнению с фторидными — меньшая агрессивность к конструкционным материалам и возможность организации анодного процесса без выделения фтора или CF_4 .

Растворимость оксидов РЗЭ в расплавах $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$, $\text{BaCl}_2\text{-BaF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ и NaCl-NaF исследовали в работе [22] методом изотермического насыщения. Эксперименты проводили в интервале температур от точки ликвидуса до 1400°C в атмосфере аргона. На примере оксида неодима авторы изучили растворимость оксидов РЗЭ в разных расплавах. Было установлено, что наибольшая растворимость оксида неодима наблюдается в смесях на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ (25/75 мол.) и $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ (50/50 мол.) (рис. 4). Авторы отмечают, что повышение температуры приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ. Были получены уравнения зависимости содержания неодима в зависимости от обратной температуры при растворении оксида неодима.

Для оценки влияния природы РЗЭ на растворимость оксида было проведено изучение растворимости оксидов La, Pr, Sm, Nd, Ce и Y в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ (80/20 мол.) (рис. 5).

Авторы отметили уменьшение растворимости оксидов РЗЭ в ряду La (0,33 мол.%), Pr (0,28 мол.%), Sm (0,19 мол.%), Nd (0,18 мол.%), Ce (0,12 мол.%) и Y (0,10 мол.%).

В целом стоит отметить, что в литературе встречается мало работ, направленных на изучение растворимости оксидов РЗМ в хлоридно-фторидных расплавах, поэтому сделать обобщение по данным о растворимости оксидов РЗЭ в хлоридно-фторидных расплавах не представляется возможным.

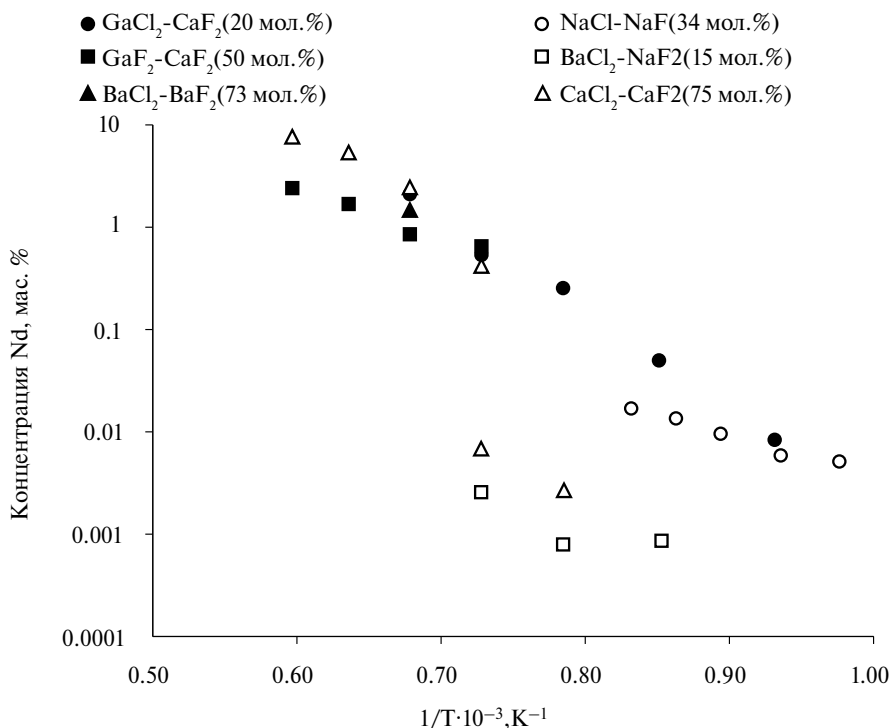


Рис. 4. Зависимость содержания неодима в расплавах смесей галогенидов, насыщенных оксидом неодима от обратной температуры.

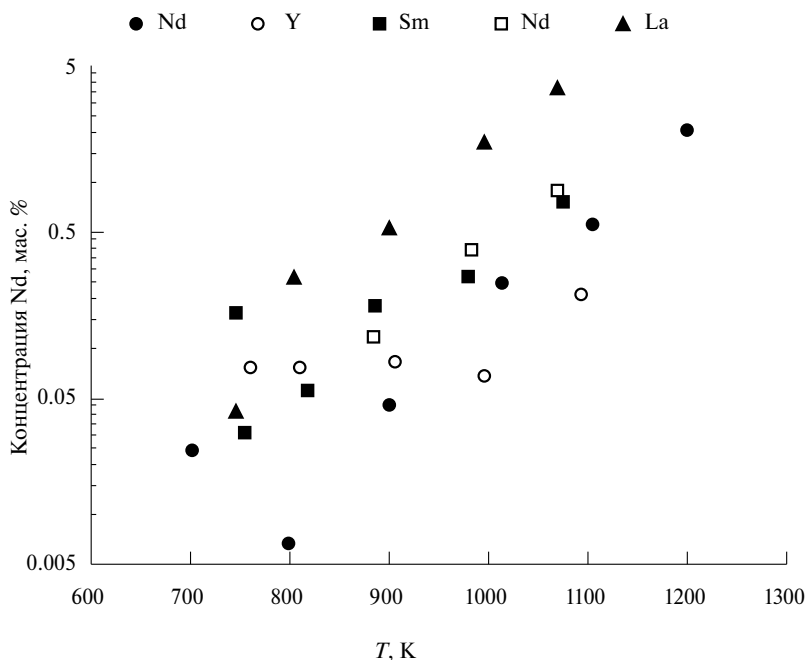


Рис. 5. Влияние температуры на содержание РЗМ в расплавах на основе CaCl_2 (80 мол.%) - CaF_2 (20 мол.%).

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Фторидные электролиты являются наиболее перспективными при работе с оксидными компонентами за счет более высокой растворимости оксидов металлов по сравнению с хлоридно-фторидными и хлоридными электролитами. В целом высокая растворимость оксидов и относительно низкие температуры плавления расплавов являются преимуществами фторидных систем. Однако высокая агрессивность расплавов к конструкционным материалам, выделение CF_4 в анодном процессе и/или невозможность использования керамических оксидных анодов, являются очевидными недостатками фторидных систем.

В работе [23] В. Porter с соавторами изучили растворимость оксидов урана (IV), оксида церия и оксида лантана в расплавах на основе MeF_x - BaF_2 . Авторы использовали метод изотермической выдержки с последующим нагревом отобранной пробы до 2000°C в графитовом тигле в атмосфере аргона. Образовавшийся оксид углерода (II) после пропускания через ряд ловушек окисляли до оксида углерода (IV). Затем с помощью кондуктометрического анализатора измеряли содержание оксида углерода в газе и по нему рассчитывали содержание оксида в исходном образце. Для отбора проб использовалось оригинальное устройство с графитовым фильтром для отделения расплава от частиц нерастворенного оксида. Было установлено, что растворимость оксида урана (IV) в расплаве UF_4 (22,0 мол.%) – BaF_2 (56,0 мол.%) – LiF (20,0 мол.%) увеличивается от 2,0 мол.% при 1055 К до 2,7 мол.% при 1105 К. Растворимость оксида церия в расплаве CeF_3 (26,0 мол.%) – BaF_2 (7,4 мол.%) – LiF (65,9 мол.%) увеличивается от 0,76 мол.% при 800 К до 1,01 мол.% при 850 К. Растворимость оксида

лантана в расплаве $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ увеличивается от 0,61 мол.% до 0,78 мол.% с увеличением содержания фторида лантана от 30 мол.% LaF_3 до 40,1 мол.% LaF_3 .

В работе [24] D. Bratland с соавторами изучили растворимость оксида иттрия в расплавах на основе LiF-YF_3 . Было установлено, что растворимость оксида иттрия увеличивалась с ростом соотношения YF_3/LiF в смеси и температуры. Растворимость Y_2O_3 менялась от 1,1 мол.% при 1173 К до 2,0 мол.% при 1273 К.

В работе [25] Reddy R. G. с соавторами изучили растворимость оксида иттрия в расплавах LiF-YF_3 с содержанием фторида иттрия от 20 до 30 мол. % в интервале температур от 998 до 1273 К. Было установлено, зависимость логарифма растворимости от обратной температуры имеет линейный вид (рис. 6).

Рассчитанные значения коэффициент активности оксида иттрия показали отрицательное отклонение от закона Рауля. Растворимость оксида иттрия увеличивалась с 0,25 мол.% при 1000 К в расплаве $\text{LiF}(80 \text{ мол.}\%) - \text{YF}_3(20 \text{ мол.}\%)$ до 2,1 мол.% при 1270 К в расплаве $\text{LiF}(50 \text{ мол.}\%) - \text{YF}_3(50 \text{ мол.}\%)$.

В работе [26] Xiaoping Zhu с соавторами изучили и процесс растворения La_2O_3 и Nd_2O_3 в расплавах $\text{REF}_3\text{-LiF}$ ($\text{RE}=\text{La}$ и Nd) методами рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа и химического анализа. Установлено, что растворение оксида РЗЭ в расплаве сопровождается образованием оксифторида соответствующего элемента.

Определены значения растворимости оксида лантана и оксида неодима в расплавленной смеси фторидов лития и соответствующего РЗЭ при разных температурах (рис. 7).

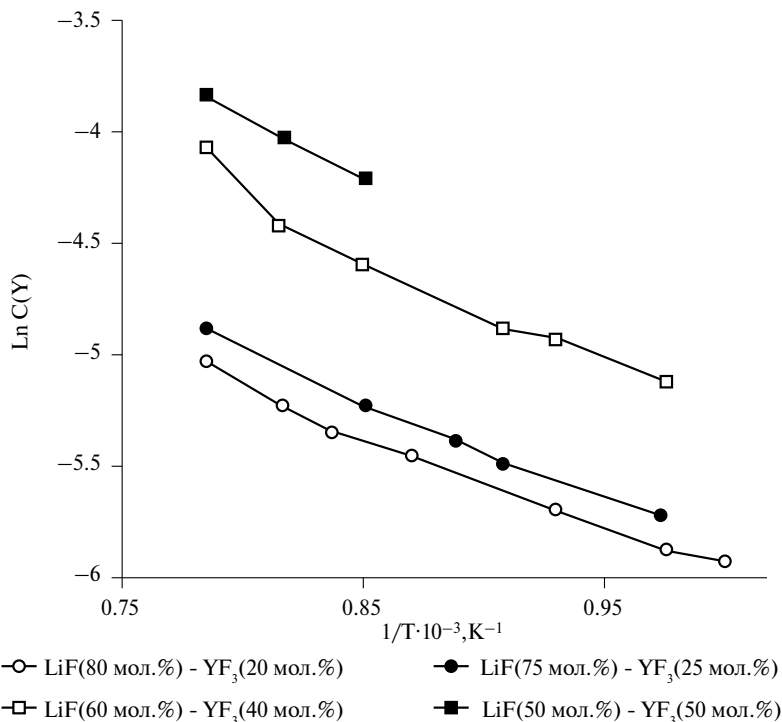


Рис. 6. Зависимость растворимости оксида иттрия в расплавах на основе LiCl-YF_3 .

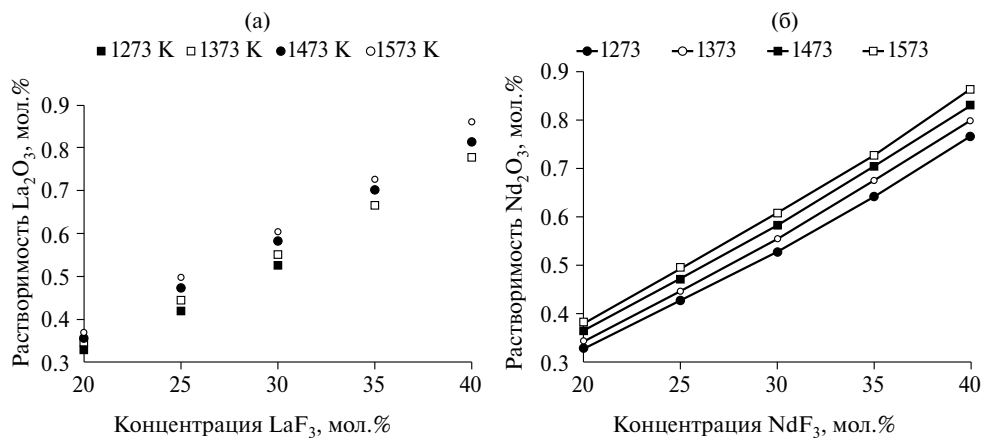


Рис. 7. Зависимость растворимости оксида лантана и оксида неодима в расплавах $\text{REF}_3\text{-LiF}$ ($\text{RE}=\text{La}$ и Nd) от содержания фторида лантана и неодима соответственно.

Растворимость оксида лантана в расплаве $\text{LaF}_3\text{-LiF}$ увеличивается от 0,32 мол.% при 1273 К в расплаве $\text{LaF}_3(20 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(80 \text{ мол.}\%)$ до 0,86 мол.% при 1423 К в расплаве $\text{LaF}_3(40 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(60 \text{ мол.}\%)$ с ростом температуры и концентрации фторида лантана.

Аналогичная картина наблюдается в случае растворения оксида неодима в расплаве $\text{NdF}_3\text{-LiF}$: растворимость оксида неодима увеличивается от 0,33 мол.% при 1273 К в расплаве $\text{NdF}_3(20 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(80 \text{ мол.}\%)$ до 0,87 мол.% при 1423 К в расплаве $\text{NdF}_3(40 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(60 \text{ мол.}\%)$.

В работе [27] Р.Н. Пшеничный и А.А. Омельчук методами изотермического насыщения, рентгеноструктурного анализа и масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой изучили растворимость оксидов лантана, самария и гольмия в эвтектических расплавах NaF-ZrF_4 , KF-ZrF_4 и LiF-ZrF_4 . Авторы установили, что растворимость оксидов РЗЭ увеличивается с ростом температуры и уменьшением ионного радиуса как катиона щелочного металла в составе расплава, так и катиона РЗЭ (рис. 8).

Эта зависимость особенно наглядно проявляется при изучении растворимости оксидов лантана, самария и гольмия в расплаве KF-ZrF_4 . Установлено, что в интервале температур от 875 до 1075 логарифм растворимости оксидов лантана, самария и гольмия от обратной температуры имеет линейный вид (5):

$$\ln S(\text{RE}_2\text{O}_3) = a - \frac{b}{T} \quad (5)$$

Коэффициенты линеаризации приведены в таблице 1.

Е. Stefanidaki с соавторами [28] изучили растворение оксида неодима в расплавах на основе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ с добавками MgF_2 методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и анализа для обнаружения кислорода прибором Лесо.

Показано, что растворение оксида неодима приводит к образованию ионов $\text{NdOF}^{(x-1)-}_x$ (NdOF_4^{3-} или NdOF_5^{4-}) и $\text{Nd}_2\text{OF}^{(x-1)-}_{x+3}$ ($\text{Nd}_2\text{OF}_{10}^{6-}$ или $\text{Nd}_2\text{OF}_8^{4-}$). Была определена растворимость оксида неодима в расплавах $\text{NdF}_3\text{-LiF-MgF}_2(0\text{-}11 \text{ мол.}\%)$ при температурах 1073 и 1133 К (рис. 9).

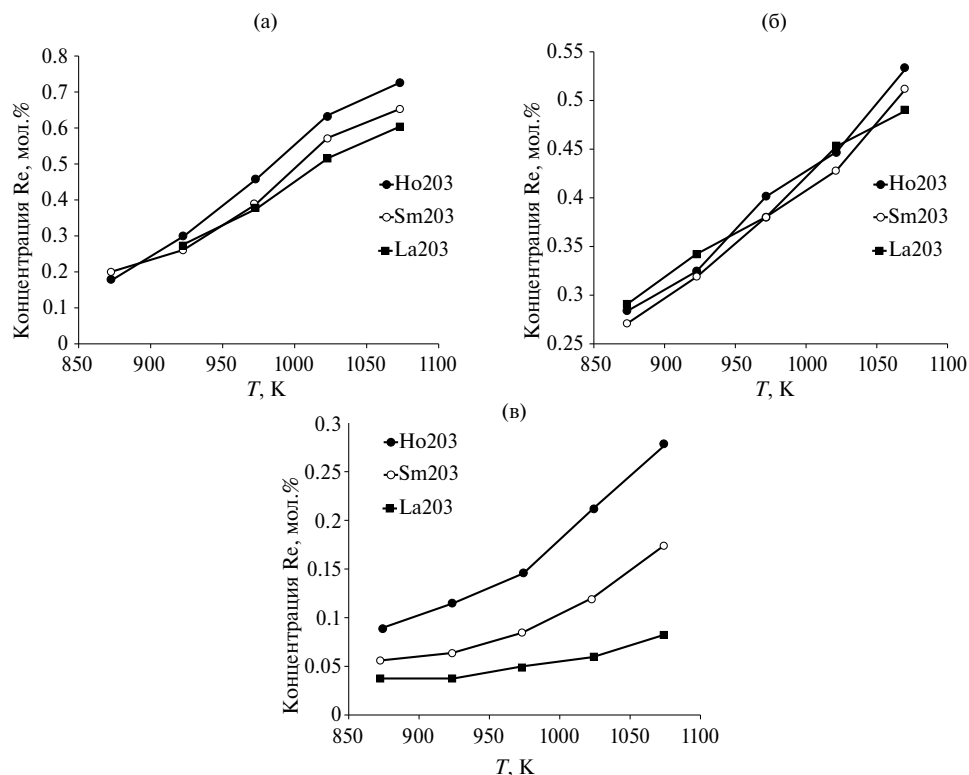


Рис. 8. Зависимость растворимости оксидов гольмия (1), самария (2) и лантана (3) от температуры в расплавах LiF-ZrF_4 (a), NaF-ZrF_4 (б) и KF-ZrF_4 (c).

Таблица 1. Коэффициенты а и б уравнения зависимости логарифма растворимости от обратной температуры

	Re_2O_3					
	La_2O_3		Sm_2O_3		Ho_2O_3	
	a	b	a	b	a	b
LiF-ZrF_4	0,08	5524	0,53	5917	1,45	6726
NaF-ZrF_4	-2,99	2493	-2,57	2925	-2,47	2983
KF-ZrF_4	1,01	3854	-1,37	5453	-0,92	5378

Растворимость оксида неодима в эвтектическом расплаве $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ увеличивается от 0,13 мол.% при 1023 К до 0,22 мол.% при 1173 К. Добавление фторида магния в расплав NdF_3 (15 мол.%)- LiF (85 мол.%) привела к увеличению растворимости оксида неодима от 0,085 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,125 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1073 К и от 0,127 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,165 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1133 К.

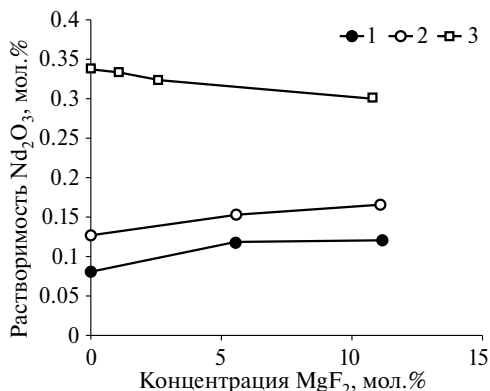


Рис. 9. Зависимость растворимости оксида неодима в расплаве $\text{NdF}_3\text{-LiF-MgF}_2$ в зависимости от содержания фторида магния в расплаве: 1 – 15 мол.% NdF_3 при 1073 К, 2 – 15 мол.% NdF_3 при 1133 К, 3 – 30 мол.% NdF_3 при 1133 К.

Добавление фторида магния в расплав NdF_3 (30 мол.%)– LiF (70 мол.%) приводит к снижению растворимости оксида неодима в расплаве от 0,33 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,29 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1133 К.

М. Ambrová с соавторами [27] изучили растворимость оксида лантана во фторидах лития, калия и натрия, а также в эвтектическом расплаве LiF-NaF-KF методом термического анализа. Данные по линиям ликвидус-солидус расплавленной смеси фторидов смеси фторидов и оксида лантана представлены на рис. 10.

Было установлено, что растворимость оксида лантана в изученных расплавах относительно невысока и уменьшается в ряду $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$. Повышение температуры приводит к увеличению растворимости оксида лантана в расплаве LiF от 0,01 мол.% при 1113 К до 0,03 мол. % при 1123 К; в расплаве, содержащем NaF , – от 0,01 мол. % при 1261 К до 0,025 мол. % при 1267 К; в расплаве, содержащем KF , – от 0,005 мол. % при 1127 К до 0,02 мол. % при 1143 К; в расплаве, содержащем LiF-NaF-KF , – от 0,015 мол. % при 720 К до 0,06 мол. % при 808 К.

Растворимость оксида неодима Nd_2O_3 изучили *in situ* в расплаве LiF-NdF_3 в интервале температур от 1123 до 1323 К. При 1123 К растворимость оксида неодима составила 1,4 масс.%. Зависимость содержания оксифторида неодима NdOF_5^{4-} от температуры авторы предложили выразить уравнением:

$$\ln(S_{\text{NdOF}_5^{4-}}) = -\frac{8386}{T} + 5.5114 \quad (6)$$

В работе [31] авторы проанализировали растворимость оксидов неодима и диспрозия в смеси хлоридов лития и соответствующего РЗЭ. Было установлено, что при добавлении оксида РЗЭ в количестве, превышающем предел растворимости, образуются оксифториды вида $\text{Nd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ или $\text{Dy}_4\text{O}_3\text{F}_6$. Растворимость оксида неодима в расплаве LiF-NdF_3 при 1473 К составила 7,4 мас.%, оксида диспрозия в расплаве LiF-DyF_3 – 7,6 мас.%.

В работе [32] исследована растворимость оксида неодима в расплавах в $\text{LiF-MgF}_2/\text{CaF}_2$ и $\text{LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2/\text{BaF}_2$, а также ряда оксидов РЗЭ в расплаве $\text{LiF}(81 \text{ мол.}\%)\text{-MgF}_2(15 \text{ мол.}\%)\text{-BaF}_2(\text{мол.}\%)$. Авторы отметили, что растворимость РЗМ в одном и том же расплаве и при одной и той же температуре существенно снижается в порядке возрастания атомного номера РЗЭ.

В работе [33] изучена растворимость Nd_2O_3 в интервале температур 1073–1173 К в расплаве $\text{LiF-NdF}_3\text{-BaF}_2$. На основе результатов экспериментов выведено уравнение регрессии, описывающее влияние состава и температуры фторидов лития и фторидов бария на растворимость Nd_2O_3 . В интервале температур от 1073 до 1173 К растворимость увеличивается от 1,7 до 2,6 мол. %.

Растворимость оксида церия в расплаве криолита изучена Dewing с соавторами [34]. Методы криоскопии, циклической вольтамперометрии и термодинамических расчетов позволили сделать вывод о том, что церий в расплаве находится в форме соединений CeOF и CeF_3 , так же вероятно образование комплекса Na_2CeF_5 . Растворимость оксида церия увеличивается от 1,2 мол. % при 1278 до 1,4 при 1303 К.

Электрохимическое поведение оксида лантана в эвтектическом расплаве LiF-NaF-KF при температуре 973 К было изучено методом циклической вольтамперометрии [35]. Дополнительно использовались методы рентгенофазового анализа и масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. При растворении оксида лантана в расплаве LiF-NaF-KF на дне тигля остался нерастворимый осадок. Осадок был отделен от жидкой фазы и проанализирован методом РФА. Установлено, что в его составе присутствуют оксид лантана La_2O_3 , оксифторид лантана LaOF и оксиды щелочных металлов Li_2O , K_2O и Na_2O . В связи с невозможностью полного отделения твердого осадка от жидкой фазы на рентгенограммах присутствуют полосы, соответствующие фторидам щелочных металлов. Концентрация лантана в расплаве, определенная методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой, составила $6,81 \cdot 10^{-4}$ мас. % при 973 К.

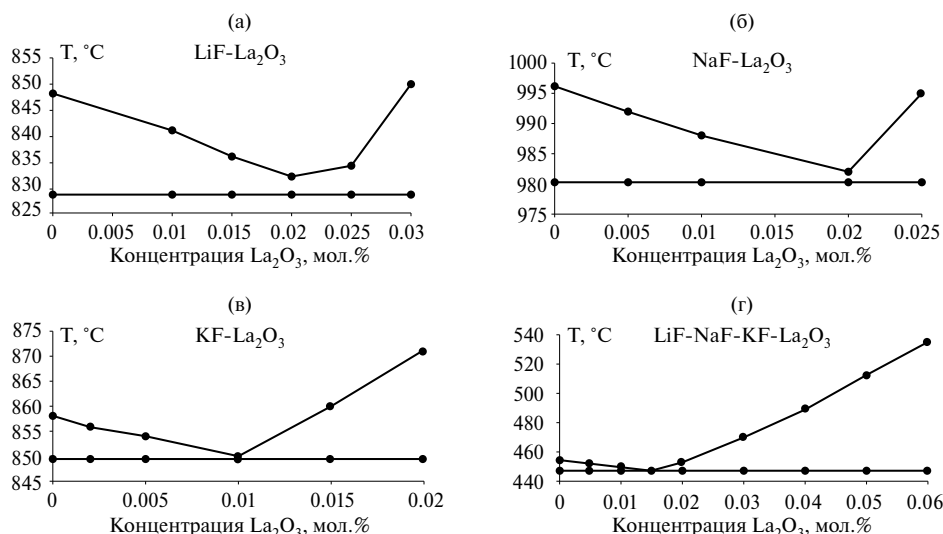


Рис. 10. Участки фазовых диаграмм смесей расплавов фторидов щелочных металлов с оксидом лантана.

В целом можно отметить, что растворимость оксидов РЗЭ во фторидных расплавах выше, чем в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. За счет высокой растворимости оксидных соединений фторидные расплавы могут быть использованы для получения индивидуальных РЗЭ и их сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение результатов анализа литературных данных по растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах представлена на рис. 11.

Сравнение значений растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных и фторидных расплавах позволило сделать следующие выводы. Растворимость оксидов РЗЭ в хлориде лития чрезвычайно мала, она составляет около 10^{-2} мол.%. При взаимодействии оксида РЗЭ с хлоридным расплавом образуются малорастворимые оксидно-хлоридные соединения, которые выпадают в виде твердой фазы. Добавление оксида лития

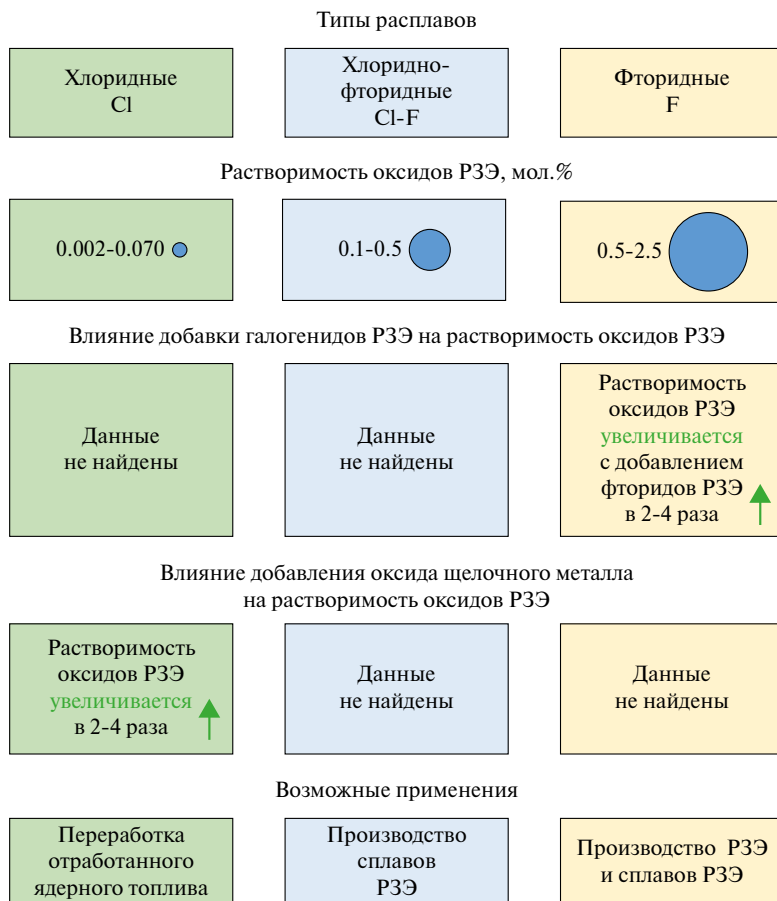


Рис. 11. Результат анализа литературных данных по растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах.

к хлориду лития увеличивает растворимость оксидов РЗЭ. Зависимость растворимости оксидов РЗЭ от концентрации оксида лития имеет линейный вид [13, 14] и в среднем составляет 0,0022, 0,0130 и 0,0256 мол.% при концентрации оксида лития 1, 6 и 11,8 мол.% соответственно. Кроме того, растворимость в ряду La-Ce-Pr-Nd-Gd уменьшается примерно на порядок при переходе от La к Gd.

В ряде работ отмечается, что взаимодействие «легких» оксидов РЗЭ (например, La, Nd) с хлоридами приводит к образованию оксихлоридов РЗЭ, тогда как для «тяжелых» РЗЭ (например, Gd) такой эффект не наблюдается.

Влияние добавки хлоридов РЗМ в расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов на растворимость оксидов РЗМ изучено мало. В литературе имеются данные по изучению взаимодействия хлоридов РЗЭ с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к резкому уменьшению концентрации редкоземельного металла в расплаве. Это можно объяснить образованием труднорастворимых оксихлоридных соединений РЗЭ.

Растворимость оксидов РЗЭ во фторидно-хлоридных и фторидных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов выше, чем в хлоридных расплавах. Она достигает в среднем 0.1–0.3 мол.%. Кроме того, в бариевых хлоридно-фторидных расплавах при сопоставимых температурах наблюдаются более низкие значения растворимости оксидов РЗЭ, чем в кальциевых расплавах, что может быть связано разными значениями температур ликвидуса расплавов [22]. Добавление фторида РЗЭ во фторидный расплав приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ [23–25] в 3–10 раз за счет образования в расплаве оксифторидных комплексов РЗЭ. Этот эффект аналогичен наблюдаемому для хлоридных расплавов.

Зависимость растворимости оксида РЗЭ от вида лантаноида в целом имеет вид, аналогичный зависимости в хлоридных расплавах.

Добавление фторида РЗЭ во фторидный расплав приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ [24–26] в 3–10 раз за счет образования оксифторидных комплексов РЗЭ в расплаве.

Можно отметить влияние катиона щелочного металла фторида на растворимость оксида РЗЭ: в ряду Li-Na-K растворимость оксидов самария гольмия и лантана снизилась в 2–2.5 раза [27].

В литературе, посвященной взаимодействию оксидов РЗЭ с галогенидными расплавами, наиболее часто встречаются исследования оксидов лантана, церия и неодима. Работы по взаимодействию оксидов других РЗЭ с галогенидами встречаются значительно реже. Более изучено взаимодействие галогенидных расплавов и оксидов «легких» РЗЭ, в то время как работ по взаимодействию оксидов «тяжелых» РЗЭ с галогенидами значительно меньше. Исходя из этого можно сделать заключение, что в дальнейшем стоит уделить больше внимания взаимодействию оксидов «тяжелых» РЗЭ с галогенидами.

Стоит отметить, что даже для расплавов близкого состава наблюдается существенное расхождение в результатах определения растворимости оксидов РЗЭ в галогенидных расплавах, полученных разными авторами. Причиной таких различий может являться то, что для определения момента установления равновесия и определения растворимости разные авторы использовали разные методы. Наиболее подвержен ошибке в полученных результатах метод отбора проб в силу возможности захвата частиц твердой фазы при отборе пробы. Частично эта проблема решается использованием специальных устройств, позволяющих фильтровать расплав

при отборе проб. Метод кривых охлаждения, как и метод ТГ-ДСК, с последующим построением участков фазовой диаграммы галогенидный расплав-оксид РЗЭ позволяет более точно определить растворимость, но при этом требует высокой точности приготовления расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 1992, 37(1): 197–248.
2. Goonan T.G. Rare earth elements – End use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. – 2011.
3. Balam V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285–1303.
4. Hong F. Rare Earth: Production, trade and Demand. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2006, 13(3): p. 33–38.
5. Abbasalizadeh A. Use of iron reactive anode in electrowinning of neodymium from neodymium oxide. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 146–152.
6. Kushkhov Kh.B. Electrochemical synthesis of nanosized powders of neodymium and praseodymium hexaborides and ternary compounds based on neodymium (praseodymium), boron and iron group metals from chloride-fluoride melts. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2014, 1: 3–8.
7. Inv. 2540277 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrolytic method of obtaining nanosized cerium hexaboride powder / Kushkhov Kh. B. [etc.], RF; Proprietor: Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego (45) Date of publication: 10.02.2015 Bull. № 4 Mail address: 360004, KBR, g.Nal'chik, ul. Chernyshevskogo, 173, Patentnyj otdel KBGU professional'nogo obrazovaniya KabardinoBalkarskij gosudarstvennyj universitet im. Kh.M. Berbekova (KBGU) (RU) – filing 27.09.2013; publication 10.02.2013.
8. Inv. 2781278 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrochemical method for obtaining microdisperse powders of lanthanide group metal hexaborides doped with calcium / Filatov E. S. [etc.] Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo otdeleniya Rossijskoi akademii nauk (IVTE UrO RAN) (RU) – filing 17.12.2021; publication 11.10.2022.
9. Kaneko A. ChemInform Abstract: electrochemistry of rare Earth fluoride Molten Salts. *ChemInform*, 1993, 24: 44–46.
10. Castrillejo Y. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl₂–NaCl melt at 550°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 545: 141–157.
11. Yan Y. The solubility of rare Earth with variable Valent and electrochemical Behavior in LiCl–KCl–AlCl₃ Melts. *Energy Procedia*, 2013, 39: 408–414.
12. Raiman S.S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 523–535.
13. Sridharan K. Corrosion in Molten Salts. *Molten Salts Chemistry*, 2013, p. 241–267.
14. Guo S. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 448–487.
15. Gourishankar K.V. Thermodynamics of mixed oxide compounds, Li₂O–Ln₂O₃ (Ln=Nd or Ce). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28: 1103–1110.
16. Kato T. Solubility of Pu and rare-earths in LiCl–Li₂O melt. *Radiochimica Acta*, 2009, 97: 183–186.
17. Korzun I.V. Thermal analysis of the oxide–chloride systems GdCl₃–Gd₂O₃ and GdCl₃–KCl–Gd₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 1343–1349.

18. Chukhvantsev D.O. Electrochemical synthesis of Rare-earth Hexaborides in Chloride–oxide Melts. *Inorganic Materials*, 2023, 59: 1356–1362.
19. Castrillejo Y. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 522: 124–140.
20. Shchetinskiy A.V. Interaction of neodymium Containing chloride Melts with oxygen Species. *ECS Meeting Abstracts*, 2018, 53: 1848–1848.
21. Cho Y.J. Characteristics of oxidation Reaction of Rare-earth chlorides for precipitation in LiCl–KCl molten Salt by oxygen Sparging. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43: 1280–1286.
22. Ivanov A.B. Solubility of REM oxides in Chloride–fluoride and fluoride Melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, 2: 65–68.
23. Porter B. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, 1961.
24. Bratland D. On the possible electrowinning of Yt–Al alloys. The solubility of yttria and of alumina in molten mixtures of yttrium fluoride and lithium fluoride. *Light Metals*, 1976, 1: 183–201.
25. R.G. Reddy. Solubility and thermodynamic properties of Y_2O_3 in LiF– YF_3 melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 91–96.
26. Zhu X. Solubility of RE_2O_3 ($RE = La$ and Nd) in light rare earth fluoride molten salts. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 765–771.
27. Pshenichny R.N. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57: 115–119.
28. Stefanidaki E. Oxide solubility and raman spectra of NdF_3 –LiF–KF– MgF_2 – Nd_2O_3 melts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, p. 2302–2307.
29. Ambrová M. On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 569–573.
30. Remazeilles C. In-situ electrochemical oxide monitoring in LiF– NdF_3 – Nd_2O_3 : application to Nd_2O_3 solubility determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115334.
31. Takeda O. Solubilities of RE_2O_3 in REF_3 –LiF ($RE = Nd, Dy$) at 1473 K. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8: 1498–1508.
32. Du S. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts. *Chinese Rare Earths*, 1987, 1987(2): 59–62.
33. Wu W. Nd_2O_3 solubility in fluoride melt. *Chinese Rare Earths*, 1991, 12(3): 34–37.
34. Dewing E.W. The chemistry of solutions of CeO_2 in cryolite melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26: 81–86.
35. Yang Q. Electrochemical separation of lanthanum Oxide in molten FLiNaK Salt. *Nuclear Technology*, 2020, 206: 1769–1777.

SOLUBILITY OF RARE EARTH OXIDES IN CHLORIDE, CHLORIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS

S. I. Zhuk*, M. I. Vlasov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

**E-mail: *zhuk@ihte.ru*

This paper presents a review of data on the solubility of rare earth oxides in halide melts of alkali and alkaline earth metals. The highest solubility of rare earth oxides is observed

in fluoride melts, the lowest – in chloride melts. There are very few works devoted to the study of the solubility of rare earth oxides in mixed chloride-fluoride melts. The solubility of rare earth oxides decreases in the series La-Ce-Pr-Nd-Gd. The greatest number of works are devoted to the study of the solubility of neodymium, lanthanum and cerium oxides. There are practically no data on the solubility of “heavy” rare earth oxides (from Tb to Lu) in halide melts.

Keywords: solubility, rare earth oxides, halide melts

REFERENCES

1. Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 1992, 37(1): 197–248.
2. Goonan T.G. Rare earth elements – End use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. – 2011.
3. Balam V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285–1303.
4. Hong F. Rare Earth: Production, trade and Demand. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2006, 13(3): p. 33–38.
5. Abbasalizadeh A. Use of iron reactive anode in electrowinning of neodymium from neodymium oxide. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 146–152.
6. Kushkhov Kh.B. Electrochemical synthesis of nanosized powders of neodymium and praseodymium hexaborides and ternary compounds based on neodymium (praseodymium), boron and iron group metals from chloride-fluoride melts. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2014, 1: 3–8.
7. Inv. 2540277 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrolytic method of obtaining nanosized cerium hexaboride powder / Kushkhov Kh. B. [etc.], RF; Proprietor: Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego (45) Date of publication: 10.02.2015 Bull. № 4 Mail address: 360004, KBR, g.Nal'chik, ul. Chernyshevskogo, 173, Patentnyj otdel KBGU professional'nogo obrazovaniya KabardinoBalkarskij gosudarstvennyj universitet im. Kh.M. Berbekova (KBGU) (RU) – filing 27.09.2013; publication 10.02.2013.
8. Inv. 2781278 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrochemical method for obtaining microdisperse powders of lanthanide group metal hexaborides doped with calcium / Filatov E. S. [etc.] Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo otdeleniia Rossijskoi akademii nauk (IVTE UrO RAN) (RU) – filing 17.12.2021; publication 11.10.2022.
9. Kaneko A. ChemInform Abstract: electrochemistry of rare Earth fluoride Molten Salts. *ChemInform*, 1993, 24: 44–46.
10. Castrillejo Y. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl₂–NaCl melt at 550°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 545: 141–157.
11. Yan Y. The solubility of rare Earth with variable Valent and electrochemical Behavior in LiCl–KCl–AlCl₃ Melts. *Energy Procedia*, 2013, 39: 408–414.
12. Raiman S.S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 523–535.
13. Sridharan K. Corrosion in Molten Salts. *Molten Salts Chemistry*, 2013, p. 241–267.
14. Guo S. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 448–487.
15. Gourishankar K.V. Thermodynamics of mixed oxide compounds, Li₂O–Ln₂O₃ (Ln=Nd or Ce). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28: 1103–1110.

16. Kato T. Solubility of Pu and rare-earths in LiCl–Li₂O melt. *Radiochimica Acta*, 2009, 97: 183–186.
17. Korzun I.V. Thermal analysis of the oxide–chloride systems GdCl₃–Gd₂O₃ and GdCl₃–KCl–Gd₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 1343–1349.
18. Chukhvantsev D.O. Electrochemical synthesis of Rare-earth Hexaborides in Chloride–oxide Melts. *Inorganic Materials*, 2023, 59: 1356–1362.
19. Castrillejo Y. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 522: 124–140.
20. Shchetinskiy A.V. Interaction of neodymium Containing chloride Melts with oxygen Species. *ECS Meeting Abstracts*, 2018, 53: 1848–1848.
21. Cho Y.J. Characteristics of oxidation Reaction of Rare-earth chlorides for precipitation in LiCl–KCl molten Salt by oxygen Sparging. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43: 1280–1286.
22. Ivanov A.B. Solubility of REM oxides in Chloride–fluoride and fluoride Melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, 2: 65–68.
23. Porter B. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, 1961.
24. Bratland D. On the possible electrowinning of Yt–Al alloys. The solubility of yttria and of alumina in molten mixtures of yttrium fluoride and lithium fluoride. *Light Metals*, 1976, 1: 183–201.
25. R.G. Reddy. Solubility and thermodynamic properties of Y₂O₃ in LiF–YF₃ melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 91–96.
26. Zhu X. Solubility of RE₂O₃ (RE = La and Nd) in light rare earth fluoride molten salts. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 765–771.
27. Pshenichny R.N. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57: 115–119.
28. Stefanidaki E. Oxide solubility and raman spectra of NdF₃–LiF–KF–MgF₂–Nd₂O₃ melts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, p. 2302–2307.
29. Ambrová M. On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 569–573.
30. Remazeilles C. In-situ electrochemical oxide monitoring in LiF–NdF₃–Nd₂O₃: application to Nd₂O₃ solubility determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115334.
31. Takeda O. Solubilities of RE₂O₃ in REF₃–LiF (RE = Nd, Dy) at 1473 K. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8: 1498–1508.
32. Du S. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts. *Chinese Rare Earths*, 1987, 1987(2): 59–62.
33. Wu W. Nd₂O₃ solubility in fluoride melt. *Chinese Rare Earths*, 1991, 12(3): 34–37.
34. Dewing E.W. The chemistry of solutions of CeO₂ in cryolite melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26: 81–86.
35. Yang Q. Electrochemical separation of lanthanum Oxide in molten FLiNaK Salt. *Nuclear Technology*, 2020, 206: 1769–1777.