
УДК 546.62:546.831.4:546.05

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$

© 2023 г. А. Ю. Николаев^а, А. В. Суздальцев^{а, *}, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Электрохимическое поведение скандия в галогенидных расплавах представляет интерес как с точки зрения разработки новых электрохимических способов получения скандия и материалов на его основе, так и с точки зрения имитации электрохимического поведения продуктов деления при пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях. Методами циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены закономерности электровосстановления ионов скандия в зависимости от параметров электролиза расплава $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ при температуре 800°C . Показано, что электровосстановление скандия в исследуемом расплаве происходит при потенциалах отрицательнее -0.45 В относительно потенциала алюминиевого электрода, при этом электроосаждение скандия на электроде способствует электровосстановлению катионов лития с деполяризацией. При анализе полученных поляризационных зависимостей отмечено, что процесс электровосстановления скандия протекает в одну 3-х электродную стадию, при этом не является электрохимически обратимым. Сделано предположение, что причиной необратимости является стадия образования новой фазы. В результате электрохимических измерений сделан вывод, что благодаря широкому “электрохимическому окну” расплав $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ может быть использован для электрохимического синтеза скандия и для изучения закономерностей совместного или селективного электровосстановления минорных актинидов и лантаноидов.

Ключевые слова: скандий, фторидный расплав, $\text{LiF}-\text{CaF}_2$, электрохимический анализ, вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010623010073, **EDN:** HEOLXM

ВВЕДЕНИЕ

Скандий является востребованным элементом при получении легких и прочных сплавов и композиционных материалов для нужд аэрокосмической отрасли, судостроения, при изготовлении материалов оптоэлектроники, микроэлектроники, лазеров, накопителей водорода, многофункциональной керамики и прочих изделий [1, 2]. В последнее время активное внимание уделяется извлечению соединений скандия из природных ресурсов и техногенных отходов [3, 4], в частности, для производства лигатур, содержащих скандий [5–7].

Чистый скандий получают металлотермическим (магнетермическим, кальциотермическим, алюмотермическим) восстановлением его солей (ScF_3 , ScCl_3) [8] с последующим отделением скандия от шлаковой фазы путем высокотемпературной дистилляции [9], при этом стоимость его превышает стоимость золота. Это обусловлено низким

содержанием соединений скандия в природе и сложностью исполнения процесса, поскольку скандий обладает чрезвычайно высокой химической активностью.

Более простыми в исполнении представляются способы получения скандия при электролизе расплавленных солей [10–13], хотя их исполнение осложняется необходимостью тщательной подготовки солей и ведением электролиза в реакторе с инертной атмосферой. Этим же обусловлена ограниченность работ, посвященных изучению закономерностей электровосстановления ионов скандия из расплавленных солей. Так, в работах [11, 12] изучено электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiCl-KCl-(0.04-0.08 моль/кг)ScCl}_3$ на инертном вольфрамовом электроде при температуре от 400 до 550°C; показано, что электроосаждение скандия в условиях эксперимента протекает в одну стадию, при этом важную роль оказывает стадия образования новой фазы. В работе [12] изучено электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-(0.3 моль/л)ScF}_3$ на инертном вольфрамовом электроде при температуре от 880 до 940°C; показано, что электроосаждение скандия протекает в одну стадию в условиях контроля стадии образования новой фазы. Больше внимание было уделено электровосстановлению ионов скандия при электрохимическом синтезе материалов, содержащих скандий (Al-Sc , Cu-Sc , Ni-Sc) [14–16].

Интерес к изучению электрохимического поведения скандия также обусловлен близостью его электрохимического потенциала к потенциалам минорных актинидов и лантаноидов, что позволяет использовать скандий в качестве имитатора продукта деления при разработке операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях [17].

В настоящей работе при помощи комплекса электрохимических методов анализа расширены представления об электрохимическом поведении скандия в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ на вольфрамовом электроде при температуре 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление расплавов

Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления индивидуальных фторидов LiF , CaF_2 квалификации “х. ч.” (ОАО “Вектон”, Россия) и ScF_3 (ООО “Интермикс-Мет, Россия), которые предварительно выдерживали при температуре 200°C в вакууме в течение 24 ч с целью удаления адсорбированных примесей. Перед проведением измерений приготовленные расплавы подвергали очистному электролизу в течение 2 ч при потенциале вольфрамового электрода -0.1 В относительно потенциала алюминиевого электрода [18]. По данным анализатора ОН836 (LECO Corp, США) концентрация кислорода в приготовленных расплавах не превышала 0.07 мас. % (в пересчете на Sc_2O_3). Масса расплава в ячейке составляла 200 г.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводили в атмосфере воздуха при температуре 800°C методами циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Контейнер для расплава, изготовленный из графита марки МПГ-8, одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода, размещенного в пористом алундовом чехле [18]. Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру “I-Interrupt”. Температуру расплава измеряли термопарой

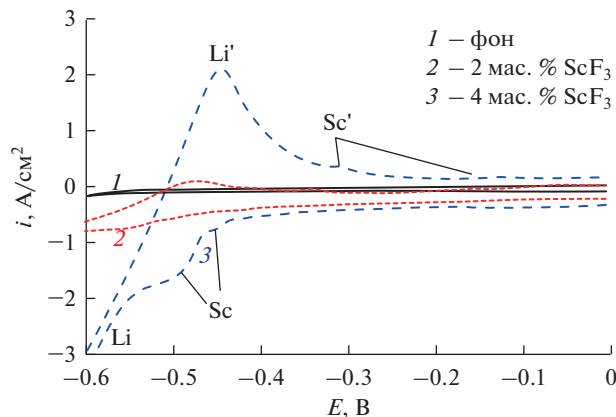


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с разной концентрацией ScF_3 при температуре 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с .

S-типа и поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$) с помощью термopарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Элементный и фазовый состав расплавов контролировали с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед измерениями была выполнена термодинамическая оценка потенциалов электровосстановления ионов скандия, лития и кальция из исследуемых расплавов, которые составили -0.453 , -1.066 и -1.171 В относительно потенциала алюминиевого электрода при температуре 800°C соответственно [19].

Циклическая вольтамперометрия

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 без добавки и с добавкой 4 мас. \% ScF_3 при температуре 800°C . На поляризационной зависимости для фонового электролита вплоть до потенциала -0.65 В наблюдается катодный ток, связанный с нефарадеевскими процессами или электровосстановлением примесных катионов алюминия. Добавка ScF_3 в количестве 2 мас. \% приводит к повышению катодного тока, а добавка 4 мас. \% ScF_3 — к появлению на зависимости двух волн **Sc** в области потенциалов отрицательнее -0.45 В , связанных с разрядом ионов скандия. При этом сдвиг потенциала в область значений отрицательнее -0.55 В приводит к появлению волны **Li** электровосстановления катионов лития. Выделение лития в присутствии скандия с деполяризацией можно объяснить сплавообразованием.

При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик электроокисления лития **Li'** и широкая по оси потенциалов волна растворения скандия **Sc'**.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с добавкой 4 мас. \% ScF_3 при температуре 800°C при разных скоростях развертки потенциала. При повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 0.5 В/с плотность катодного тока электровосстановления катионов скандия повы-

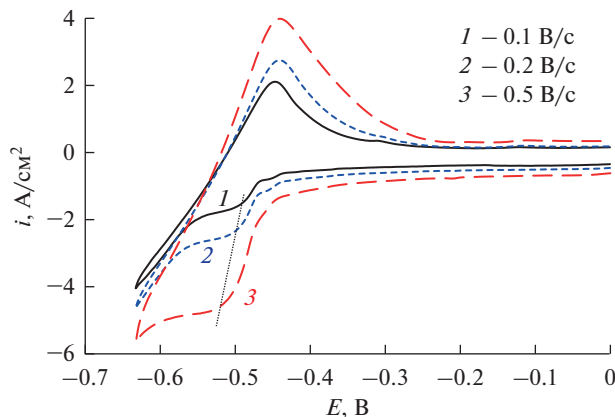


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с 4 мас. % ScF_3 при температуре 800°C и разных скоростях развертки потенциала.

шается с -1.54 до -4.74 , а положение пикового значения плотности тока по оси потенциалов смещается с -0.49 до -0.54 В. Последнее наблюдение указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, и лимитирующей стадией может являться образование новой фазы [11, 12].

Квадратно-волновая вольтамперометрия

На рис. 3а приведены вольтамперные зависимости, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с добавкой 4 мас. % ScF_3 при температуре 800°C методом квадратно-волновой вольтамперометрии при варьировании частоты реверса потенциала от 10 до 100 Гц (при амплитуде потенциала 20 мВ соответствует скорости развертки потенциала от 0.05 до 0.5 В/с). На представленных вольтамперных зависимостях виден один четкий несимметричный пик электровосстановления ионов скандия, причем потенциал его практически не меняется при повышении скорости развертки потенциала до 0.2 В/с (частота 40 Гц) и составляет около -0.48 В. Это указывает на одностадийность исследуемого электродного процесса, который не является электрохимически обратимым.

При повышении скорости развертки потенциала до 0.5 В/с (частота 100 Гц) на вольтамперной зависимости пик становится сдвоенным, и потенциал первого пика смещается в область положительных значений до потенциала -0.46 В, что в целом указывает на изменение характера процесса. В области потенциалов отрицательнее -0.58 В наблюдается начало волны электровосстановления ионов лития.

Для низких скоростей развертки потенциала зависимости пика плотности тока от квадратного корня частоты реверса потенциала имеют линейный вид (рис. 3б). В этом случае, с учетом допущения о преобладании диффузионных затруднений процесса, из ширины полупика ($W_{1/2}$) по уравнению (1) может быть оценено число электронов (z), принимающих участие в электродном процессе [20, 21]:

$$W_{1/2} = 3.52RT/zF, \quad (1)$$

где F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К.

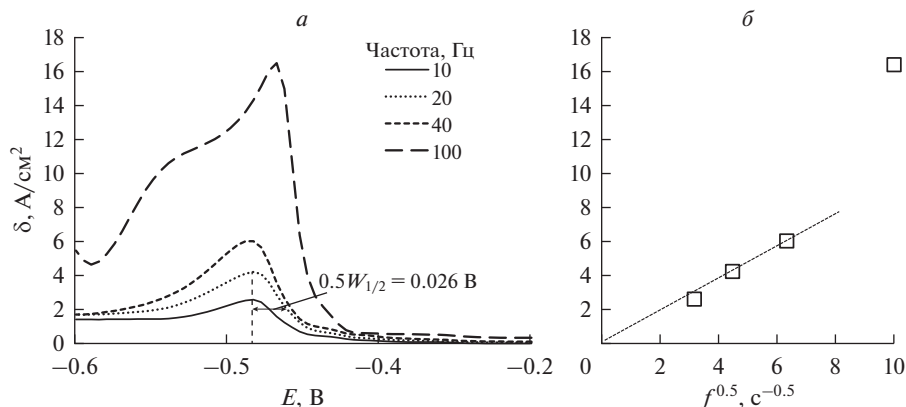


Рис. 3. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF–CaF₂ с 4 мас. % ScF₃ при температуре 800°С и разной частоте реверса потенциала (а) и зависимость отклика суммарной плотности тока от корня квадратного частоты реверса потенциала (б).

Число электронов, участвующих в электродном процессе, оцененное по уравнению (1), составило около 3. Следовательно, в данных условиях катодный процесс можно записать следующим образом:



Хронопотенциометрия

На рис. 4 приведены зависимости изменения потенциала вольфрамового электрода, зафиксированные после кратковременного (5 с) включения и отключения катодного тока величиной от 0.56 до 3.52 А/см². Из них можно отметить, что при повышении величины импульса катодного тока до 1.4 А/см² на хронопотенциограммах наблюдается повышение катодного перенапряжения электровосстановления катионов скандия, а свыше 1.4 А/см² наблюдается переход к совместному электровосстановлению катионов скандия и лития. При отключении тока наблюдается резкий спад перенапряжения, после чего потенциал электрода в течение от 1 до 10 с сохраняется на значении потенциала скандиевого электрода (около –0.45 В) в зависимости от величины приложенного импульса катодного тока. Далее наблюдается длительная (до 50–60 с) релаксация потенциала электрода до исходного стационарного значения, что связано с медленным растворением скандия и вероятных примесей из поверхностного слоя электрода.

Резюмируя вышеприведенные результаты, можно отметить, что благодаря широкому “электрохимическому окну” расплав LiF–CaF₂ может быть использован как для электрохимического синтеза скандия, так и для изучения закономерностей совместного или селективного электровосстановления минорных актинидов и лантаноидов. Для подтверждения предположений о протекающих в исследуемой системе электродных процессов в дальнейшем будет выполнен потенциостатический электролиз расплава LiF–CaF₂–ScF₃.

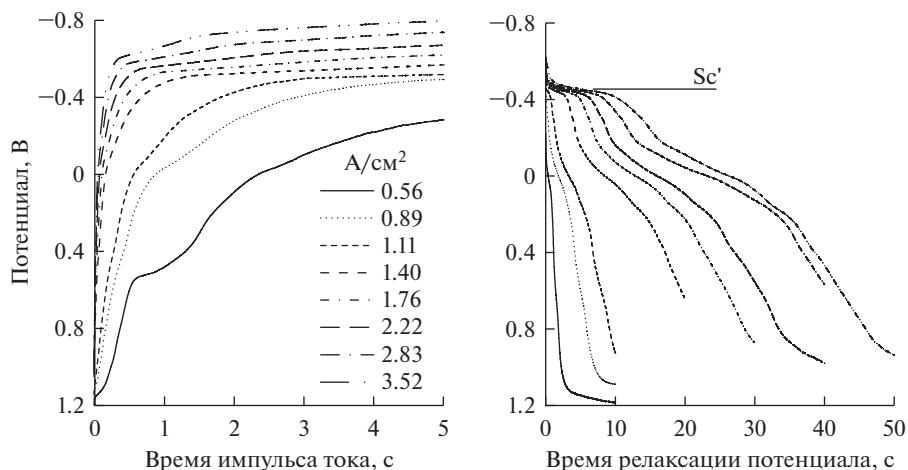


Рис. 4. Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с 4 мас. % ScF_3 при температуре 800°C и разным импульсе катодного тока.

ВЫВОДЫ

При помощи комплекса нестационарных электрохимических методов анализа (циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, хронопотенциометрия) изучено электрохимическое поведение ионов скандия на вольфрамовом электроде в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ при температуре 800°C . В результате установлены следующие закономерности исследуемого процесса:

1) Электровосстановление ионов скандия на вольфраме протекает в области потенциалов отрицательнее -0.45 V , а электровосстановление катионов фонового электролита (лития) – при потенциалах отрицательнее -0.55 V относительно потенциала алюминиевого электрода;

2) С увеличением скорости катодной поляризации вольфрамового электрода предельные значения тока электровосстановления катионов скандия на нем увеличиваются, а потенциалы пиковых значений тока смещаются в отрицательную сторону, что указывает на протекание процесса не в условиях электрохимической обратимости;

3) При относительно низких скоростях катодной поляризации (до 0.2 V/c) исследуемый процесс преимущественно контролируется диффузией катионов скандия к катоду, и число электронов, принимающих участие в электродном процессе, составляет 3;

4) При повышении скорости катодной поляризации выше 0.2 V/c форма вольтамперных откликов усложняется, а значения пикового значения катодного тока отклоняются от линейной зависимости, что указывает на смену скорости определяющей стадии процесса.

В целом, полученные результаты указывают на возможность электрохимического синтеза скандия, а также на возможность изучения электрохимического поведения элементов из числа лантаноидов и минор-актинилов в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$.

Состав расплавов контролировали с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2016.
2. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Бретцер-Портнов И.В. Равновесные потенциалы скандия в эвтектическом расплаве хлоридов калия и лития // *Расплавы*. 1991. № 6. С. 102–104.
3. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А., Овсянников Б.В. Цикл производства алюмоскандиевой лигатуры и сплавов // *Цветные металлы*. 2020. № 3. Р. 68–73.
4. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
5. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А., Сабирзянов А.Н. Цементационное получение “мастер-сплава” из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы*. 2006. № 5. С. 29–36.
6. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al–Sc-сплавов // *Известия вузов. Цвет. Metallurgy*. 2016. № 6. С. 55–64.
7. Руденко А.В., Катаев А.А., Закирьянова И.Д., Ткачева О.Ю. Совместная растворимость оксидов алюминия и скандия в расплаве натриевого криолита // *Цветные металлы*. 2017. № 11. С. 22–26.
8. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Metallurgy, 1987.
9. Шишкин В.Ю. Давление паров цезия над расплавленными смесями фторидов цезия и циркония // *Расплавы*. 1994. № 5. С. 56–62.
10. Shaltry M.R., Tripathy P.K., Yoo T., Fredrickson G.L. Electrochemical measurement and analysis of YCl_3 , $ScCl_3$, $GdCl_3$ and $MgCl_2$ in molten eutectic $LiCl-KCl$ // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2021. **899**. 115689.
11. Castrillejo Y., Hernández P., Rodríguez J.A., Vega M., Barrado E. Electrochemistry of scandium in the eutectic $LiCl-KCl$ // *Electrochimica Acta*. 2012. **71**. Р. 166–172.
12. Wang Ch., Chen J., Li B., Zhao H., Jin B., Liu K., Han Q. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in $LiF-CaF_2$ eutectic molten salt // *J. Rare Earths*, 2022 (in press).
13. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // *Electrochimica Acta*. 1998. **43**. Р. 2537–2542.
14. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc^{3+} ion on Ag electrode in fluoride salt melt // *The Chinese J. Nonferrous Metals*. 1997. **7**. Р. 35–37.
16. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic $LiCl-KCl$. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. Р. 58–66.
17. Ковров В.А., Муллабаев А.Р., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Растворимость Li_2O в расплаве $LiCl-KCl$ // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 61–68.
18. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $KF-AlF_3-Al_2O_3$ // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 205–213.
19. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press. N.Y. 1980.
20. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
21. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SCANDIUM IN THE $LiF-CaF_2-ScF_3$ MELTA. Yu. Nikolaev¹, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov¹¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The electrochemical behavior of scandium in halide melts is of interest both from the point of view of developing new electrochemical methods for producing scandium and its materials, and from the point of view of simulating electrochemical behavior of fission products

during pyrochemical processing of spent nuclear fuel in molten salts. Using the methods of cyclic voltammetry, square-wave voltammetry and chronopotentiometry, the regularities of electrical reduction of scandium ions depending on the electrolysis parameters of the $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ melt at a temperature of 800°C were studied. It is shown that the electrical reduction of scandium in the melt under study occurs at potentials more negative than -0.45 V relative to the potential of the aluminum electrode, while the electrodeposition of scandium on the electrode contributes to the electrical reduction of lithium cations with depolarization. When analyzing the obtained polarization dependences, it was noted that the process of electroreduction of scandium proceeds in one 3-electrode stage, while it is not electrochemically reversible. It has been suggested that the cause of irreversibility is the stage of formation of a new phase. As a result of electrochemical measurements, it was concluded that, due to the wide “electrochemical window”, the $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ melt can be used both for the electrochemical synthesis of scandium and studying regularities of the selective electroreduction or co-electroreduction of minor actinides and lanthanides.

Keywords: scandium, fluoride melt, $\text{LiF}-\text{CaF}_2$, electrochemical analysis, voltammetry

REFERENCES

1. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A. Skandiy: nauka i tekhnologiya [Scandium: science and technology]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo un-ta, 2016. [In Russian].
2. Shubin A.B., Yamschikov L.F., Raspopin S.P., Bretzer-Portnov I.V. Ravnovesnyye potentsialy skandiya v evtekticheskom rasplave khloridov kaliya i litiya [Equilibrium potentials of scandium in the eutectic melt of potassium and lithium chlorides] // Rasplavy. 1991. № 6. P. 102–104. [In Russian].
3. Yatsenko S.P., Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Ovsyannikov B.V. Tsikl proizvodstva alyumoskandiyevoy ligatury i splavov [Cycle of production of aluminum–scandium alloys and alloys] // Tsvetnyye metally. 2020. № 3. P. 68–73. [In Russian].
4. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
5. Yatsenko S.P., Ovsyannikov B.V., Ardashov M.A., Sabirzyanov A.N. Tsementatsionnoye polucheniye “master-splava” iz ftoridno-khlordnykh rasplavov [Precipitated receipt of “master-alloy” from fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 2006. № 5. P. 29–36. [In Russian].
6. Tkacheva O.Y., Brodova I.G., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu i modifitsiruyushchuyu sposobnost' Al–Sc-splavov [Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of Al–Sc alloys] // Izvestiya vuzov. Tsvet. Metallurgiya. 2016. № 6. P. 55–64. [In Russian].
7. Rudenko A.V., Kataev A.A., Zakiryanova I.D., Tkacheva O.Yu. Sovmestnaya rastvorimost' oksidov alyuminiya i skandiya v rasplave natriyevogo kriolita [Co-solubility of aluminium and scandium oxides in molten sodium cryolite] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 22–26. [In Russian].
8. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A. Skandiy [Scandium]. M.: Metallurgiya 1987. [In Russian].
9. Shishkin V.Yu. Davleniye parov tseziya nad rasplavlennymi smesyami ftoridov tseziya i tsirkoniya [Cesium vapor pressure over fused mixtures of cesium and zirconium fluorides] // Rasplavy. 1994. № 5. P. 56–62. [In Russian].
10. Shaltry M.R., Tripathy P.K., Yoo T., Fredrickson G.L. Electrochemical measurement and analysis of YCl_3 , ScCl_3 , GdCl_3 and MgCl_2 in molten eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ // J. Electroanalytical Chemistry. 2021. **899**. 115689.
11. Castrillejo Y., Hernández P., Rodríguez J.A., Vega M., Barrado E. Electrochemistry of scandium in the eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ // Electrochimica Acta. 2012. **71**. P. 166–172.
12. Wang Ch., Chen J., Li B., Zhao H., Jin B., Liu K., Han Q. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ eutectic molten salt // J. Rare Earths, 2022 (in press).
13. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // Electrochimica Acta. 1998. **43**. P. 2537–2542.
14. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc^{3+} ion on Ag electrode in fluoride salt melt // The Chinese J. Nonferrous Metals. 1997. **7**. P. 35–37.

16. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. P. 58–66.
17. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. Solubility of Li₂O in an LiCl–KCl melt // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 169–173.
18. Nikolaev A.Yu., Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Elektroliz alyuminiya v rasplavakh i suspenziyakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Aluminum electrolysis in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts and suspensions] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 205–213. [In Russian].
19. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press. N.Y. 1980.
20. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
21. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl–K₂SiF₆ [Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].