

УДК 541.135

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Dy(III) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ 3LiCl–2KCl

© 2020 г. А. В. Новоселова^{a, b, *}, В. В. Смоленский^{a, b}, А. Л. Бове^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alena_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 23.05.2020 г.

Электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) на инертном молибденовом электроде в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl в интервале температур 723–843 К в инертной атмосфере. На циклической вольтамперограмме в исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется один катодный пик тока при потенциале -3.19 ± 0.11 В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале -2.95 ± 0.11 В относительно хлорного электрода сравнения. Следовательно, процесс восстановления протекает по реакции $Dy^{3+} + 3e \rightarrow Dy$. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока смещается в отрицательную область с увеличением скорости сканирования, а ток катодного пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации. Установлено, что увеличение скорости сканирования приводило к закономерному возрастанию необратимости катодного процесса. Число электронов (n) реакции восстановления ионов Dy(III) определяли методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Рассчитанное значение равно: $n = 2.93 \pm 0.05$. Согласно теории циклической вольтамперометрии катодный процесс восстановления протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Методом хронопотенциометрии при нулевом токе определена зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy от температуры. Экспериментальные значения описываются линейным уравнением: $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007$ В. Рассчитаны изменение условной стандартной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии реакции образования трихлорида диспрозия из элементов в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl и коэффициент активности DyCl₃.

Ключевые слова: диспрозий, трихлорид диспрозия, расплавленные соли, электрохимические характеристики катодного процесса, термодинамика образования трихлорида диспрозия

DOI: 10.31857/S0235010620050102

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные соли являются перспективной средой в технологии получения высокочистых металлов [1], в частности редкоземельных, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. Основными методами получения индивидуальных редких металлов являются электролиз и металлотермия. Производство и по-

требление редких элементов зачастую опережает темпы появления надежных справочных данных по термодинамическим и другим физико-химическим характеристикам редких металлов и их соединений. Термодинамические характеристики, с одной стороны, являются необходимой предпосылкой создания теоретических основ электрохимических процессов разделения, рафинирования и получения редкоземельных металлов, их оптимизации и совершенствования. С другой стороны, служат фундаментом и критерием правильности представлений о механизмах взаимодействия металлов и их соединений с солевой средой.

За последние годы открыта новая область использования расплавленных солей, их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива (U, Pu) от продуктов деления. Концепция разделения и трансмутации рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Пирохимические методы разделения имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрометаллургическими процессами, главными из которых являются высокая радиационная стойкость солевых расплавов и возможность регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с малым временем охлаждения [2–4].

Электрохимические методы, такие как электролиз, электрорафинирование или восстановительная экстракция используются в пирохимических процессах для разделения компонентов. Наиболее известным из них является переработка металлического топлива реактора EBR-II [5]. В этом процессе отделение актинидов от продуктов деления осуществляется электрохимическим методом. Уран осаждают на твердый металлический катод, а плутоний и минорные актиниды (МА) – на жидкий кадмиевый электрод [6].

Регенерация ОЯТ также может быть осуществлена методом восстановительной экстракции на жидких катодах [7] или электрохимически с использованием твердых активных электродов [8].

В литературе имеются немногочисленные сведения об электрохимическом поведении соединений диспрозия в расплавленных солях. В [9] изучены электронные спектры поглощения трехвалентного самария, диспрозия, гольмия и эрбия в ряду от LiCl до CsCl. Показано, что в расплавах происходит образование комплексных группировок $[LnCl]_6^{3-}$. Исследовано электрохимическое поведение ионов Dy(III) в хлоридных и фторидных расплавах на активных твердых электродах [10–12]. Установлено, что электродные процессы протекают с деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава. В работе [13] изучено электровосстановление ионов Dy(III) в расплаве 3LiCl–2KCl на инертном W и активном Al электродах. Установлено, что на инертном электроде процесс протекает в две последовательные стадии, а на активном электроде – в одну стадию с деполяризацией.

Целью данной работы является изучение механизма электрохимического восстановления ионов диспрозия(III) в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl и расчет термодинамических характеристик исследуемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали LiCl (Aldrich > 99.99%), KCl (99.9% квалификация “х. ч.”). Безводный трихлорид диспрозия синтезировали непосредственно конверсией его оксида парами тетрахлорида углерода [14] по реакции:



Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой сухого аргона в области температур 723–843 К. В качестве рабочего электрода применяли молибденовую прово-

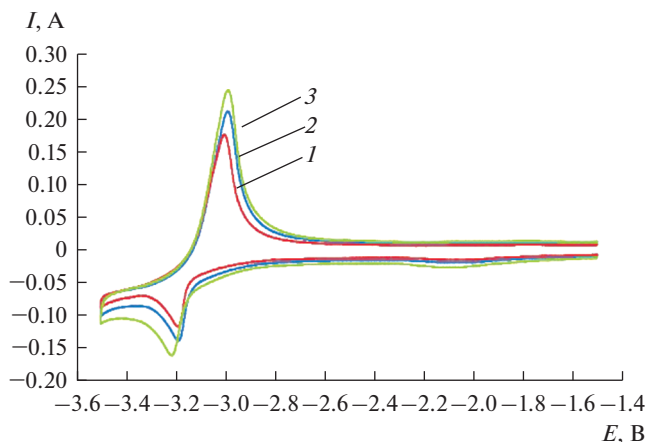


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 , полученные на Mo электроде ($S = 0.14 \text{ см}^2$) при разных скоростях сканирования, В/с : 1 – 0.075; 2 – 0.2; 3 – 0.5. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. $T = 723 \text{ К}$.

локу диаметром 1 мм, которую погружали в расплав на глубину 3–10 мм. Площадь поверхности катода определяли экспериментально после каждого опыта. Противоположным электродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм. Измерения осуществляли относительно стандартного хлорного электрода сравнения [15]. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая, квадратно-волновая вольтамперометрия и потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 , полученные на молибденовом инертном электроде при 723 К, представлены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется только один катодный пик тока при потенциале $-3.19 \pm 0.11 \text{ В}$ и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале $-2.95 \pm 0.11 \text{ В}$ относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металлического Dy смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования, рис. 2. В тоже время ток катодного пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов, рис. 3.

Для определения числа электронов, принимающих участие в электродной реакции восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3 , был использован метод квадратно-волновой вольтамперометрии. На рис. 4 представлена вольтамперограмма исследуемого расплава при 825 К. Число электронов электродной реакции рассчитыв-

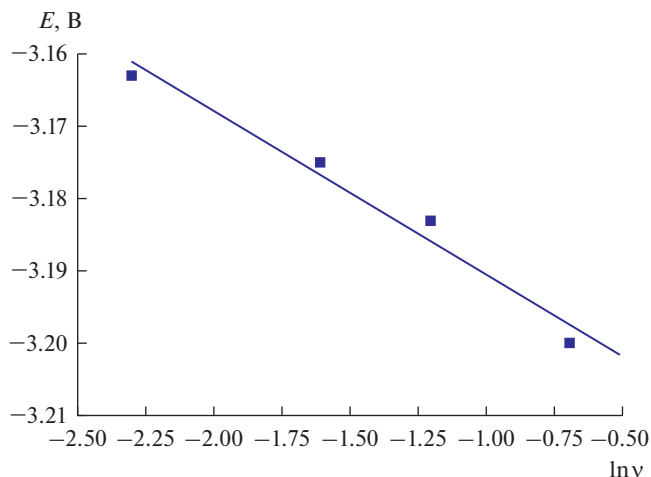


Рис. 2. Зависимость катодного потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $S(\text{Mo}) = 0.14 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. $T = 723 \text{ К}$.

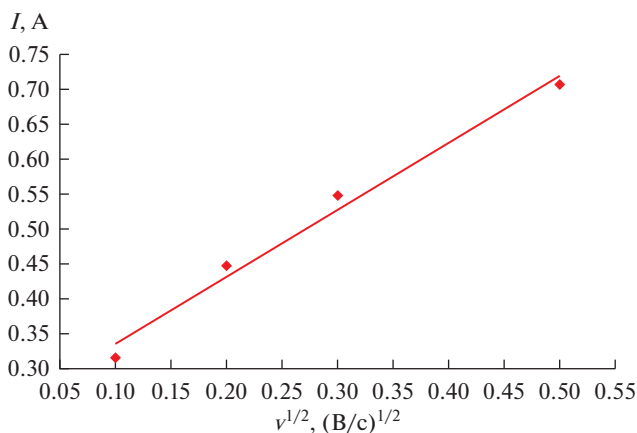


Рис. 3. Зависимость катодного тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $S(\text{Mo}) = 0.14 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. $T = 723 \text{ К}$.

вали по уравнению (2), измеряя ширину полувысоты пика восстановления в области изменения частоты 6–22 Гц.

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

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль · К.

В области частот 8–20 Гц наблюдается линейная зависимость между пиком тока и корнем квадратным от частоты. Рассчитанное число электронов для реакции восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла было близко к трем ($n = 2.93 \pm 0.05$).

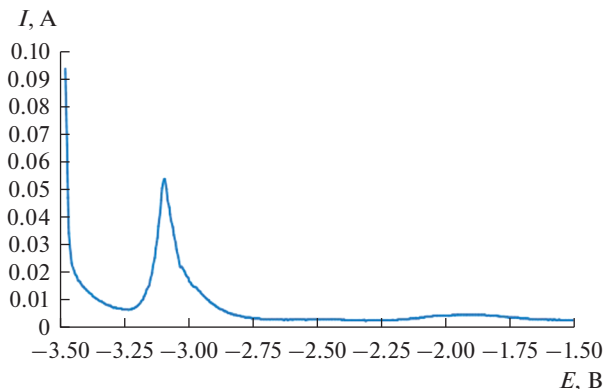


Рис. 4. Квадратно-волновая вольтамперограмма, зарегистрированная в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3 при частоте 12 Гц. $S(\text{Mo}) = 0.11 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 3.9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. $T = 723 \text{ К}$.

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда [16, 17].



Степень необратимости электродной реакции рассчитывали по уравнению (4):

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha n F}, \quad (4)$$

где E_p – потенциал пика, В; $E_{p/2}$ – потенциал полупика, В; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; α – число переноса; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль · К.

Кинетические параметры реакции катодного восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ приведены в табл. 1. Анализ представленных данных указывает на закономерное уменьшение величины “ α ” с увеличением скорости сканирования.

Определение условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом хронопотенциометрии при нулевом токе, рис. 5. Для этого инертный молибденовый катод поляризовали током 200–250 мА в течение 20–30 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных хронопотенциограммах четко наблюдается два плато, которые соответствуют квазиравновесным по-

Таблица 1. Кинетические характеристики реакции электровосстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла при температуре 723 К в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ на Мо инертном электроде

v , В/с	E_p , В	$E_{p/2}$, В	$\alpha \cdot n$	α
0.075	-3.181	-3.140	2.85	0.95
0.1	-3.186	-3.143	2.72	0.91
0.2	-3.192	-3.147	2.60	0.87
0.3	-3.209	-3.161	2.44	0.81
0.5	-3.218	-3.168	2.34	0.78

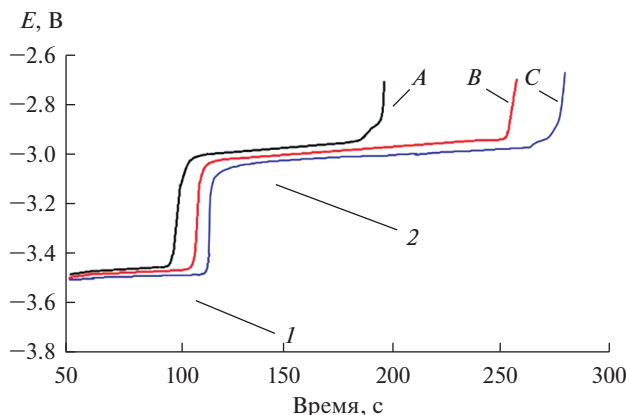


Рис. 5. Зависимости потенциал–время, снятые после катодной поляризации Mo рабочего электрода в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $I = 200$ мА; $\tau = 25$ с. $A - 823$ К; $B - 773$ К; $C - 723$ К. $S(\text{Mo}) = 0.23$ см². $m(\text{DyCl}_3) = 5.3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. 1 – квазиравновесный потенциал пары Li(I)/Li; 2 – квазиравновесный потенциал пары Dy(III)/Dy.

тенциалам Li(I)/Li, рис. 5 участок 1, и Dy(III)/Dy, рис. 5 участок 2. Для расчета условного стандартного потенциала применяли уравнение Нернста:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}} = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{DyCl}_3}, \quad (5)$$

где

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{DyCl}_3}. \quad (6)$$

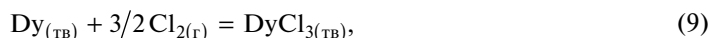
Полученные экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (7), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007 \text{ В}. \quad (7)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$) определяли по следующему выражению (8):

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = nFE_{\text{Dy(III)/Dy}}^*. \quad (8)$$

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ($E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$) от температуры, представляется возможным определить энтальпию ($\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$) и энтропию ($\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$) исследуемой реакции (9), которая описывается выражением (11):



$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = \Delta H_{\text{DyCl}_3}^* - T\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*, \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -984.5 + 0.179 \cdot T \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (11)$$

Значение величины $\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$ позволяет рассчитать коэффициент активности DyCl_3 (γ_{DyCl_3}) в расплаве по уравнению (12):

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = \frac{\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* - \Delta G_{\text{DyCl}_3}^\circ}{2.303RT}, \quad (12)$$

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = -4.34 + \frac{82}{T} \pm 0.02, \quad (13)$$

где $\Delta G_{\text{DyCl}_3}^\circ$ соответствует реакции между чистыми компонентами.

ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в расплавленной эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ в интервале температур 723–843 К на инертном молибденовом электроде. Установлен механизм осаждения металлического диспрозия. Показано, что электродная реакция необратима, протекает в одну стадию по реакции $\text{Dy}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Dy}$ и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты активности DyCl_3 в расплаве и определены основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “ UO_2 to UO_2 ” “ MOX to PuO_2 ” and “ MOX to MOX ”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. 2. С. 59–65.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. 271–273. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. 37. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. 152. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. 441. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. 642. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten $\text{LiCl}-\text{KCl}$ salts // Electrochim. Acta. 2014. 147. P. 87–95.

13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta*. 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. В сборнике: “Методы получения химических реактивов и препаратов”. М.: ИРЕА, 1967. **16**. С. 124–129.
15. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.

STUDY OF THE MECHANISM OF THE CATHODIC REDUCTION OF Dy(III) IONS IN FUSED 3LiCl–2KCl EUTECTIC

A. V. Novoselova^{1,2}, V. V. Smolenski^{1,2}, A. L. Bovet^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The cathodic reduction reaction of Dy(III) ions on inert molybdenum electrode in fused 3LiCl–2KCl eutectic in the temperature range 723–843 K in inert atmosphere was studied by electrochemical methods. On cyclic voltammogram in the investigated “electrochemical window”, one cathode current peak at potential of -3.19 ± 0.11 V and the corresponding anode current peak at potential of -2.95 ± 0.11 V vs. the reference chlorine electrode were fixed. Therefore, the recovery process proceeds by the reaction $\text{Dy}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Dy}$. Analyzing of cyclic voltammograms showed that the potential of the current peak shifts to the negative region with increasing of scan rate, and the current of the cathode peak is directly proportional to the square root of the polarization rate. It was found that the increasing of scan rate led to a natural increase of the irreversibility of the cathode process. The number of electrons (n) of the electrode reaction for reduction Dy(III) ions was determined by the square-wave voltammetry method. The calculated value is equal to $n = 2.93 \pm 0.05$. According to the theory of cyclic voltammetry, the cathode recovery process proceeds irreversibly, in one stage, and is controlled by the charge transfer rate. The dependence of the apparent standard potential of the Dy(III)/Dy couple vs. the temperature was determined by the chronopotentiometry method at zero current. Experimental values are described by the linear equation: $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007$ V. The apparent standard Gibbs energy change, enthalpy, and entropy of the dysprosium trichloride formation reaction from its elements in fused 3LiCl–2KCl eutectic and the activity coefficient of DyCl₃ were calculated.

Keywords: metallic dysprosium, dysprosium trichloride, molten salts, electrochemical characteristics of the cathode process, thermodynamics of dysprosium trichloride formation

REFERENCES

1. Baraboshkin A.N. *Electrocristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocrystallization of metals from molten salts]. М.: Nauka, 1976. [in Russian].
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002, 349 p.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO₂ to UO₂” “MOX to PuO₂” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans, 2003. P. 782–783.
4. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. *Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh* [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Melts*. 2000. **2**. P. 59–65. [in Russian].
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.

6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // *J. Sci. Technol.* 2000. **37**. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // *J. Alloys Compd.* 2007. **441**. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **642**. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // *Electrochim. Acta.* 2013. **106**. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta.* 2014. **147**. P. 87–95.
13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Revzin G.E. Bezvodnye khloridy redkozemel'nykh elementov i skandiya [Anhydrous chlorides of rare earth elements and scandium]. In book: *Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov* [Methods for obtaining chemical reagents and preparations]. M.: IREA, 1967. **16**. P. 124–129.
15. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [in Russian].
16. Galus Z. Teoreticheskie osnovy electrokhimicheskogo analiza [Theoretical bases of electrochemical analysis]. M.: Mir, 1974. [in Russian].
17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.