

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ $GdCl_3$ - KCl ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

И. Д. Закирьянова

УДК 535.375.5:546.659.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-341-347>

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской АН,
Екатеринбург, Россия; e-mail: optic96@mail.ru

(Поступила 28 января 2022)

С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света *in situ* установлен химический механизм растворения оксида гадолиния в расплаве $GdCl_3$ - KCl . Изменение нормированных интенсивностей колебательных полос использовано для определения кинетических параметров протекающей химической реакции. Установлено, что концентрация реагента — оксида гадолиния — уменьшается во времени по экспоненциальному закону, порядок реакции по Gd_2O_3 — первый. Показано, что введение в расплав оксида гадолиния в количестве, превышающем его растворимость, приводит к образованию твердой фазы оксихлорида гадолиния $GdOCl$.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, кинетика растворения, оксид гадолиния, хлоридные расплавы, скорость и порядок реакции.

Using *in situ* Raman spectroscopy, the chemical mechanism of gadolinium oxide dissolution in the $GdCl_3$ - KCl melt is established. The changes in the normalized intensities of the vibrational bands is used to determine the kinetic parameters of the ongoing chemical reaction. It is established that the concentration of the reagent — gadolinium oxide — decreases with time according to an exponential law, the order of the reaction with respect to Gd_2O_3 is the first. It is shown that the introduction of gadolinium oxide into the melt in an amount exceeding its solubility leads to the formation of a solid phase of gadolinium oxychloride $GdOCl$.

Keywords: Raman spectroscopy, dissolution kinetics, gadolinium oxide, chloride melts, reaction rate, reaction order.

Введение. Гадолиний и его соединения активно применяются в ядерной энергетике, лазерной технике и медицине. Наиболее востребовано его использование в составе поглотителей тепловых нейтронов в активной зоне ядерного реактора для обеспечения его аварийной защиты и управления. Гадолиний входит в состав сплавов, применяемых при изготовлении контейнеров для захоронения радиоактивных отходов и защитных оболочек ядерных установок подводных лодок. Материалы с его присутствием используются при изготовлении УФ-лазеров и магнитных носителей с высокой плотностью записи. Органические соли гадолиния применяются в качестве контрастного вещества при проведении МРТ-диагностики [1—5].

Основной способ получения гадолиния — металлотермия, в процессе которой гадолиний восстанавливают из $GdCl_3$ или GdF_3 с использованием кальция [6]. В последние годы проводятся исследования, направленные на получение гадолиния или его соединений с использованием расплавленных оксидно-солевых сред. Например, авторы [7] сообщают об успешных результатах прямого электровосстановления Gd_2O_3 до металла в расплаве $LiCl$ - KCl - Li_2O . Интерметаллиды Al - Gd различного состава получены в [8] путем прямой электроэкстракции гадолиния из его оксида в хлоридном рас-

GADOLINIUM OXIDE DISSOLUTION KINETICS IN CHLORIDE $GdCl_3$ - KCl MELT ACCORDING TO RAMAN SPECTROSCOPY DATA

I. D. Zakiryanova (Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia; e-mail: optic96@mail.ru)

плаве LiCl-KCl-AlCl₃. Установлено, что увеличение растворимости Gd₂O₃ в хлоридных расплавах может быть достигнуто введением в состав электролита хлорида гадолиния GdCl₃ [9, 10].

Несмотря на актуальность исследования кинетики взаимодействия оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) с галогенидными расплавами, отсутствуют подтвержденные данные по этому вопросу. Можно отметить единичные работы, близкие к этому направлению, выполненные в 90-е гг. прошлого века группой исследователей под руководством G. Papatheodorou [11, 12]. В них исследовано взаимодействие оксида неодима с фторидными расплавами NdF₃-LiF-KF-MgF₂, оксида и оксихлорида неодима с расплавами NdCl₃ и KCl-NdCl₃. При проведении этих работ спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) использована в качестве метода исследования строения оксидно-галогенидных расплавов. Для получения сведений о растворимости Nd₂O₃ во фторидных расплавах процесс растворения контролировали с помощью анализатора кислорода LECO, проводя исследования на периодически отбираемых застывших пробах расплава.

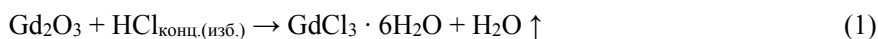
По данным [11], при растворении оксида неодима в расплавах NdF₃-LiF и NdF₃-KF образуются комплексные оксифторидные ионы NdOF_x^{(x-1)-} и Nd₂OF_{x+3}^{(x-1)-}. Наиболее вероятными кандидатами среди одноядерных комплексов являются NdOF₄³⁻ и NdOF₅⁴⁻; биядерных — Nd₂OF₁₀⁶⁻ и Nd₂OF₈⁴⁻. В [12] допускается более сложный состав возможных комплексных частиц (Nd_nOCl_{3n+2}⁴⁻, n ≥ 2), образующихся в оксихлоридных расплавах. Однако представленные в этих работах спектры гомогенных оксидно-фторидных или оксидно-хлоридных расплавов имеют слабую интенсивность и мало отличаются от спектров соответствующих фторидных или хлоридных расплавов, при этом в них отсутствуют полосы, которые можно отнести к колебанию связи Nd-O. Поэтому, на наш взгляд, вывод авторов об образовании группировок указанного состава можно рассматривать только в качестве предположения. Следует отметить неудачный выбор объектов исследования: расплавы, содержащие ионы неодима, имеют интенсивную окраску, и это является проблемой для получения хорошо различимых спектров КР.

В работах [13, 14] использован качественно новый подход к исследованию строения хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗМ, основанный на взаимодополняющих методах *in situ* спектроскопии КР и *ab initio* молекулярной динамики. Результаты моделирования локального строения гадолинийсодержащих систем [13] показали, что в хлоридных расплавах GdCl₃-KCl образуются октаэдрические группировки [GdCl₆], объединенные одним или двумя мостиковыми анионами хлора. В оксидно-хлоридном расплаве Gd₂O₃-GdCl₃-KCl кислород окружен тремя ионами гадолиния с расстоянием между ионами O-Gd 2.2 Å. Результаты расчетов показали, что группировки [Gd₃O] включены в сетчатую структуру исходного хлоридного расплава с образованием комплексных оксихлоридных группировок [OGd₃Cl_n]. Верификация полученных результатов моделирования локальной структуры, проведенная сопоставлением спектральных зависимостей плотности колебательных состояний и экспериментальных КР-спектров расплавов GdCl₃-KCl и Gd₂O₃-GdCl₃-KCl, показала их хорошее качественное и количественное соответствие.

Исследование взаимодействия газообразного кислорода с хлоридными расплавами LiCl и LiCl-KCl, содержащими малые (<5 мас.%) добавки хлорида неодима, с привлечением высокотемпературной электронной абсорбционной спектроскопии проведено в [15]. В ходе эксперимента установлено уменьшение концентрации хлорида неодима в расплаве и образование взвеси твердых частиц NdOCl. Предложены возможные варианты протекающих химических реакций и рассчитаны их кинетические параметры.

В [16] предложен и апробирован подход, позволяющий исследовать кинетику растворения оксидов РЗМ в высокотемпературных расплавленных солевых средах *in situ* методом спектроскопии КР. В настоящей работе с использованием этого подхода рассмотрены механизм и кинетика взаимодействия Gd₂O₃ с расплавленной хлоридной смесью состава 0.54GdCl₃-0.46KCl, сведения о которых необходимы для развития технологии электрохимического получения гадолиния.

Эксперимент. Безводный хлорид гадолиния получен по методике [17] нагреванием кристаллогидрата GdCl₃ · 6H₂O до 550 °С и выдержкой при этой температуре в течение 24 ч. Чтобы исключить гидролиз и образование оксихлорида гадолиния GdOCl [18], через реактор продували газовую смесь аргона высокой чистоты и паров CCl₄. Используемый кристаллогидрат GdCl₃ · 6H₂O синтезировали по реакции



Для этого Gd_2O_3 (х.ч.) растворяли в избытке HCl (х.ч.) и медленно упаривали полученный раствор при температурах ≤ 100 °С. Хлорид калия (х.ч.) плавил в атмосфере аргона и очищали методом зонной перекристаллизации. Полученные $GdCl_3$ и KCl аттестовали методом синхронного термического анализа (STA 449C Jupiter[®], NETZSCH, Германия). Температуры плавления солей (610 и 763 °С) хорошо согласуются с данными [19, 20]. Для приготовления хлоридной смеси состава $0.54GdCl_3-0.46KCl$ навески реагентов загружали в стеклоуглеродный тигль, нагревали в атмосфере аргона и выдерживали полученный расплав при температуре 820 °С в течение 5 ч. Расплав полученной смеси прозрачный, без осадков или взвешенных частиц. По результатам синхронного термического анализа температура плавления смеси 556 °С хорошо согласуется с данными [21]. Все операции с химическими реагентами и смесями проводились в перчаточном боксе в атмосфере азота.

Оксид гадолиния прокаливали при 700 °С в течение 4 ч для удаления возможных примесей адсорбированной воды. Аттестация Gd_2O_3 проведена методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония) и КР-спектроскопии (Avantes Ava-Raman 532, Нидерланды). Образец однофазный, отвечает кубической модификации оксида гадолиния, примеси не обнаружены. В спектре КР Gd_2O_3 зарегистрированы колебательные полосы при 226, 315, 363, 445, 563 cm^{-1} , из которых наибольшую интенсивность имеет полоса при 363 cm^{-1} , интенсивность остальных полос мала [22]. Именно эта колебательная полоса использована для идентификации фазы оксида гадолиния в спектрах оксидно-хлоридных систем. Концентрацию Gd_2O_3 (3.4 мол.%) и температуру проведения эксперимента (700 °С) выбирали с учетом данных по температурам ликвидуса [10], чтобы в равновесном состоянии система представляла собой гомогенный оксидно-хлоридный расплав. Дополнительно *in situ* методом КР-спектроскопии проведены эксперименты по установлению фазового состава гетерогенной системы при введении в хлоридный расплав оксида гадолиния в количестве, заведомо превышающем его растворимость.

Спектры КР гомогенных расплавов $GdCl_3-KCl$ и $Gd_2O_3-GdCl_3-KCl$ в диапазоне 150—900 cm^{-1} зарегистрированы с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), включающего в себя источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт, $\lambda = 532$ нм (180-градусная схема рассеяния) и охлаждаемый CCD-детектор. В качестве контейнера для расплавленных образцов использован герметичный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 4 мм, помещенный в высокотемпературную оптическую приставку (рис. 1), выполненную в виде дюралюминиевого блока с торцевым кварцевым окном для пропускания падающего и рассеянного излучения. Загрузку образцов в капилляр и его герметизацию проводили в боксе с сухой инертной атмосферой. После регистрации спектра расплавленной хлоридной смеси $GdCl_3-KCl$ проводили сброс в расплав навески прессованного Gd_2O_3 , визуально фиксируя его погружение на дно капилляра. Капилляр помещали в высокотемпературную оптическую приставку таким образом, чтобы навеска оксида находилась сбоку от торцевого кварцевого окна и не попадала под действие возбуждающего лазерного излучения (рис. 1). Это позволило регистрировать спектры КР именно от объема расплава, фиксируя изменения в его составе.

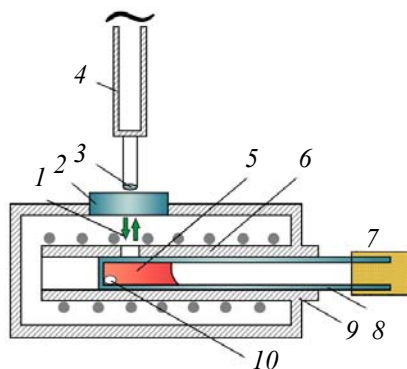


Рис. 1. Схема высокотемпературной оптической приставки для регистрации спектров КР: 1 — падающее и рассеянное излучение; 2 — оптически прозрачное кварцевое окно; 3 — короткофокусная линза; 4 — высокотемпературный зонд; 5 — расплав; 6 — нагреватель; 7 — пробка из вакуумной резины; 8 — оптически прозрачный кварцевый капилляр; 9 — наружный блок; 10 — навеска Gd_2O_3

Результаты и их обсуждение. Спектр расплавленной смеси $0.54\text{GdCl}_3\text{-}0.46\text{KCl}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ приведен на рис. 2 (кривая 1). Интенсивная полоса в области 248 см^{-1} отвечает колебаниям связи Gd-Cl искаженных октаэдров $[\text{GdCl}_6]$, объединенных между собой мостиковыми анионами хлора [13, 23, 24]. При введении оксида гадолиния в хлоридный расплав в спектрах наблюдаются качественные и количественные изменения (кривые 2—7): уменьшение нормированной интенсивности основной колебательной полосы, появление на ее низкочастотном крыле плеча $\sim 226\text{ см}^{-1}$ и дополнительной полосы в области 374 см^{-1} , отвечающей колебаниям связей Gd-O оксихлоридных группировок $[\text{OGd}_3\text{Cl}_n]$ [13]. Согласно оценкам, при заданном составе электролита в состав группировки входит восемь анионов хлора ($n = 8$). По мере увеличения времени выдержки Gd_2O_3 в контакте с хлоридным расплавом отмечены постепенное возрастание и последующая стабилизация нормированной интенсивности полосы при 374 см^{-1} (рис. 3, а); колебательных полос Gd_2O_3 не обнаружено. Это свидетельствует о завершении процесса растворения оксида в хлоридном расплаве и гомогенизации системы.

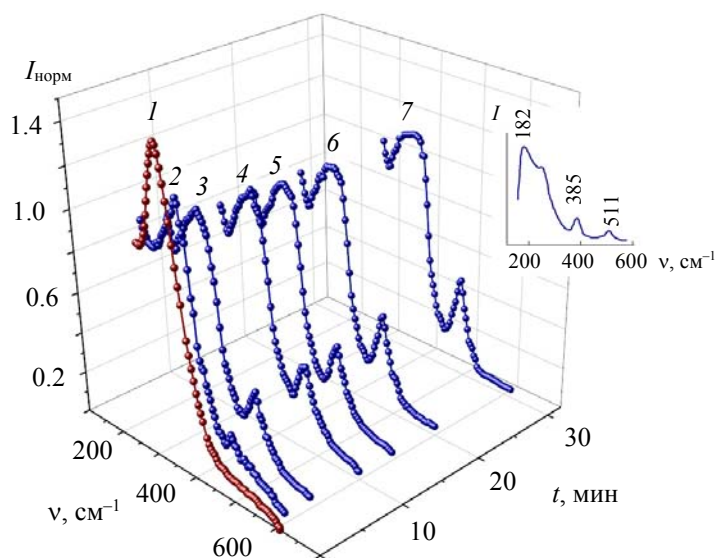
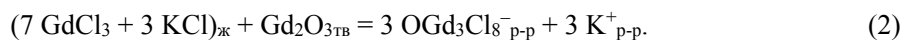


Рис. 2. КР-спектры расплава $0.54\text{GdCl}_3\text{-}0.46\text{KCl}$ в контакте с 3.4 мол. % Gd_2O_3 при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для различных времен выдержки; на вставке — КР-спектр застывшего плава, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

На основании полученных данных можно предположить, что гетерогенная реакция растворения оксида гадолиния в хлоридном расплаве $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ протекает по химическому механизму:



Образование таких комплексных структурных единиц в расплаве должно привести к снижению подвижности ионов гадолиния и хлора и, как следствие, к ухудшению ион-проводящих свойств электролита. Действительно, при исследовании проводимости систем $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-GdCl}_3\text{-KCl}$ [25] обнаружено, что добавки оксида приводят к уменьшению удельной электропроводности расплава.

В спектре плава, полученного после проведения высокотемпературного оптического эксперимента (рис. 2, вставка), присутствуют полосы при 182 , 385 и 511 см^{-1} , относящиеся к фазе GdOCl [13, 26, 27]. Характеристические колебательные полосы Gd_2O_3 не обнаружены. Полученные результаты позволили сделать заключение, что реакция (2) является необратимой.

При определении кинетических параметров реакции (2) учитывали следующие факторы: интенсивность характеристической колебательной полосы структурной группировки прямо пропорциональна ее концентрации в расплаве [28]; согласно (2), из одного моля Gd_2O_3 образуется три моля OGd_3Cl_8 ; стабилизация во времени спектральной картины отвечает завершению процесса растворения оксида в хлоридном расплаве.

На рис. 3, а представлены нормированные интенсивности полосы при 374 см^{-1} , которые прямо связаны с концентрацией продукта реакции (2) — комплексного оксихлоридного иона $\text{OGd}_3\text{Cl}_8^-$. Наиболее существенные изменения $I_{\text{норм}}$ в первые минуты процесса свидетельствуют об интенсивном

растворении оксида гадолиния, затем процесс замедляется. Спустя 15–20 мин значения $I_{\text{норм}}$ стабилизируются, что указывает на достижение системой равновесного состояния, отвечающего завершению процесса растворения и образованию гомогенного оксидно-хлоридного расплава. Изменения концентрации продукта и реагента реакции (1) во времени приведены на рис. 3, б.

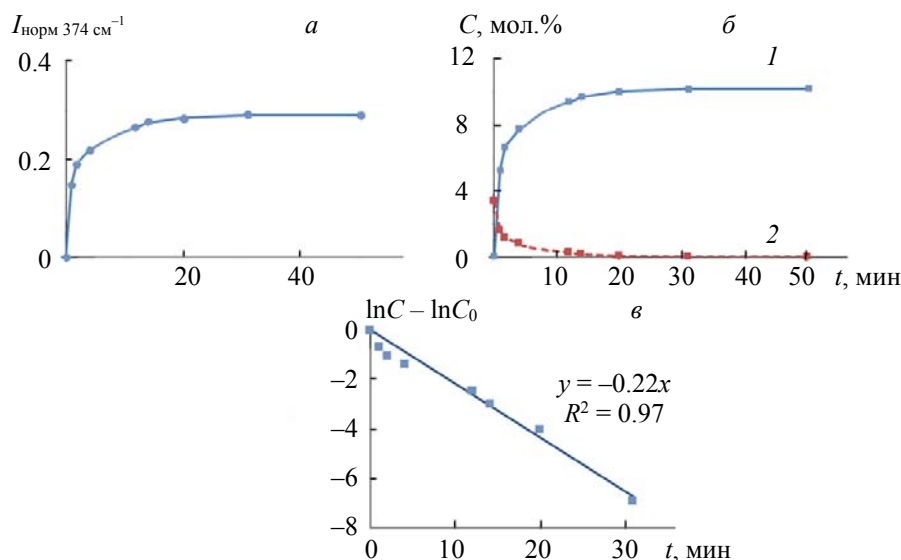
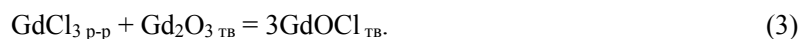


Рис. 3. Изменения нормированной интенсивности полосы при 374 см^{-1} в спектре КР расплава $GdCl_3-KCl-Gd_2O_3$ во времени (а); концентрации продукта $OGd_3Cl_8^-$ (1) и реагента Gd_2O_3 (2) реакции (2) во времени (б); концентрации оксида гадолиния во времени в координатах $\ln C-t$, C_0 — начальная концентрация Gd_2O_3 (в)

Для определения порядка реакции использован графический метод. Именно в координатах $\ln C-t$ (C — концентрация Gd_2O_3 , t — время) зависимость концентрации реагента от времени линейная (рис. 3, в). На основании полученной зависимости определены кинетические параметры реакции (2) при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$: порядок реакции по Gd_2O_3 первый, константа скорости реакции 0.22 мин^{-1} , кинетическое уравнение вида $V = 0.22C$, изменение концентрации Gd_2O_3 во времени $C = C_0 \exp(-0.22t)$, начальная скорость реакции $1.8 \text{ мол. \% / мин}$ и период полупревращения Gd_2O_3 3.2 мин . Интересно сравнить кинетические параметры реакции (1) с полученными ранее для реакции растворения оксида иттербия Yb_2O_3 в хлоридном расплаве $0.5YbCl_3-0.5KCl$ при той же температуре ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) [16]. Анализ показал, что реакция взаимодействия оксида иттербия с расплавом $YbCl_3-KCl$ протекает более медленно, чем взаимодействие оксида гадолиния с расплавом $GdCl_3-KCl$. В частности, для системы с иттербием константа скорости реакции 0.09 мин^{-1} [16], что более чем в два раза меньше этого параметра для системы с гадолинием. Отличия в кинетике растворения Yb_2O_3 и Gd_2O_3 коррелируют с данными по их растворимости в расплавах $YbCl_3-KCl$ и $GdCl_3-KCl$, например, при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ они составляют 2.1 и 3.5 мол.% [10, 29]. Корреляция может отражать связь между термодинамикой и кинетикой протекающих химических реакций.

При введении в хлоридный расплав $GdCl_3-KCl$ оксида гадолиния в количестве, заведомо превышающем его растворимость [10] (7 мол.% для температуры $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и заданного состава хлоридной композиции), зарегистрированные спектры КР (рис. 4) отличаются от спектров гомогенных расплавов (рис. 2): по мере выдержки расплава в контакте с оксидом уменьшается интенсивность низкочастотной полосы в области 250 см^{-1} , характерной для связи $Gd-Cl$ группировки $[GdCl_6]$, появляются и возрастают интенсивности полос при 368 и 493 см^{-1} . Последние хорошо согласуются с характеристическими колебательными частотами кристаллического оксихлорида гадолиния $GdOCl$ при заданной температуре [13]. Наблюдаемые в изотермических условиях изменения в спектрах КР обусловлены изменением состава оксидно-солевой композиции, связанным с уменьшением содержания хлоридных группировок $[GdCl_6]$ за счет образования и накопления фазы $GdOCl$ в соответствии с реакцией



Протекание аналогичной химической реакции предложено в [30] по результатам рентгенофазового анализа застывших плавов при исследовании взаимодействия газообразного кислорода с хлоридными расплавами $\text{ReCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ ($\text{Re} = \text{La, Nd, Gd}$). При данных условиях процесс растворения оксида гадолиния в хлоридном расплаве подавляется реакцией образования GdOCl . Действительно, в результате реакции (3) GdCl_3 расходуется на образование GdOCl , содержание его в расплаве уменьшается, что ведет к уменьшению растворимости Gd_2O_3 . Образование твердой фазы оксихлорида гадолиния оказывает нежелательное влияние на процесс электрохимического получения гадолиния из-за ухудшения проводимости электролита и уменьшения выхода целевого продукта.

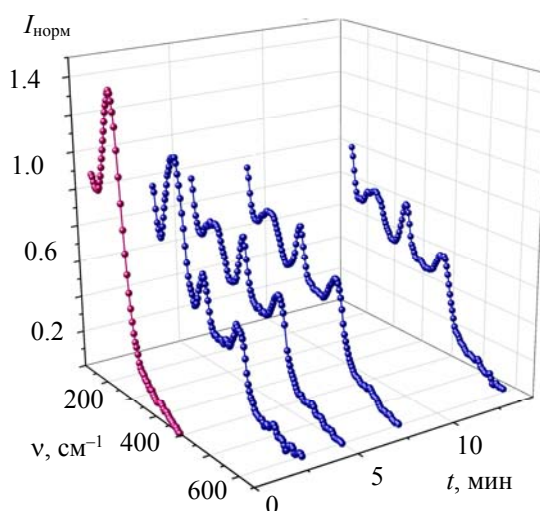


Рис. 4. КР-спектры расплава $0.54\text{GdCl}_3\text{-}0.46\text{KCl}$ в контакте с 7 мол.% Gd_2O_3 при 700°C для различных времен выдержки t

Заключение. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света использован для установления механизма растворения оксида гадолиния в расплаве $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ и определения кинетических параметров протекающей химической реакции. На основе полученных данных определены порядок и константа скорости реакции химического растворения Gd_2O_3 в хлоридном расплаве $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$, вид кинетического уравнения, период полупревращения оксида гадолиния, начальная скорость реакции. Установлено, что концентрация реагента — оксида гадолиния — уменьшается во времени по экспоненциальному закону, порядок реакции по Gd_2O_3 — первый. Показано, что введение в расплав оксида гадолиния в количестве, превышающем его растворимость, приводит к образованию твердой фазы оксихлорида гадолиния GdOCl . Полученные кинетические параметры реакции растворения Gd_2O_3 в хлоридном расплаве $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ могут быть использованы для оптимизации процесса электрохимического получения гадолиния с использованием расплавленных солевых сред.

Рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН. Образцы для исследования синтезированы В. Н. Докутовичем и А. Л. Бове.

- [1] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC PRESS (2005) 31—32
 [2] D. Bernard, A. Santamarina. Annals of Nuclear Energy, **87** (2016) 21—33, doi: 10.1016/j.anucene.2015.02.034
 [3] R. Klersy, A. Schürenkämper, O. Simoni, K. H. Schnader. Irradiation Behaviour of UO_2 Fuel Rods Containing Gadolinium Oxide as Consumable Poison. Commission of the European Communities, Joint Nuclear Research Centre – Ispra Establishment (1972) 7—8
 [4] D. Campolina, E. F. Faria, A. A. C. Santos, V. V. A. Silva, M. P. V. Franco, M. S. Dias, J. R. L. Mattos. Ann. Nucl. Energy, **118** (2018) 375—380, <https://www.researchgate.net/publication/326744375>

- [5] **R. R. Zairov, N. A. Shamsutdinova, A. T. Gubaidullin, A. R. Mustafina, A. N. Fattakhova, A. V. Pyataev, A. F. Abdullin, A. V. Gerasimov.** Russ. Chem. Bull., **65** (2016) 1325—1331, doi: 10.1007/s11172-016-1456-2
- [6] **A. H. Daane.** Metallothermic Preparation of Rare Earth Metals, Willey (1961) 102
- [7] **N. Ji, T. Zhu, H. Peng, F. Jiang, W. Huang, Y. Gong.** J. Electrochem. Soc., **168** (2021) 082512, doi: 10.1149/1945-7111/ac1f59
- [8] **K. Liu, Y. L. Liu, L. Y. Yuan, X. L. Zhao, Z. F. Chai, W. Q. Shi.** Electrochim. Acta, **109** (2013) 732—740, doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.084
- [9] **I. D. Zakir'yanova, E. V. Nikolaeva, I. V. Korzun.** Mat. Sci. Forum, **989** (2020) 91—96, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.91
- [10] **I. V. Korzun, E. V. Nikolaeva, I. D. Zakir'yanova.** J. Therm. Anal. Calorim., **144** (2020) 1343—1349, doi: 10.1007/s10973-020-09558-2
- [11] **E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, T. Østvold.** J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 2302—2307, doi: 10.1039/B111563B
- [12] **H. Mediaas, G. Photiadis, G. Papatheodorou, J. Vindstad, T. Østvold.** Acta Chem. Scandinavica, **51** (1997) 8—12, doi: 10.3891/acta.chem.scand.51-0008
- [13] **D. O. Zakiryaynov, I. D. Zakiryaynova, N. K. Tkachev.** J. Mol. Liquids, **301** (2020) 112396, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112396
- [14] **I. D. Zakiryaynova, D. O. Zakiryaynov.** J. Mol. Liquids, **318** (2020) 114054, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114054
- [15] **V. A. Volkovich, A. A. Ryzhov, A. B. Ivanov, A. V. Shchetinskiy, D. S. Maltsev.** J. Electrochem. Soc., **168** (2021) 046513, doi: 10.1149/1945-7111/abf5a5
- [16] **И. Д. Закирьянова.** Журн. прикл. спект., **88**, № 4 (2021) 557—563 [**I. D. Zakir'yanova.** J. Appl. Spectr., **88** (2021) 755—760], doi: 10.1007/s10812-021-01236-x
- [17] **Г. Е. Ревзин.** В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов, Москва, ИРЕА (1967) 124—129
- [18] **I. V. Korzun, I. D. Zakir'yanova, E. V. Nikolaeva.** Russ. Metallurgy (Metally), **8** (2018) 722—727, doi: 10.1134/S0036029518080104
- [19] **H. J. Seifert.** J. Therm. Anal. Calorim., **82** (2005) 575—580, doi: 10.1007/s10973-005-6946-7
- [20] **I. Barin.** Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft (1989), doi: 10.1002/ange.1990102073 8
- [21] **H. J. Seifert, J. Sandrock, G. Z. Thiel.** Anorg. Allg. Chem., **598-599** (1991) 310—306, doi: 10.1002/zaac.19915980128
- [22] **Y. U. Jinqui, C. I. Lei, H. E. Huaqiang, Y. A. N. Shihong, H. U. Yunsheng, W. U. Hao.** J. Rare Earths, **32** (2014) 1—4, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60025-9
- [23] **A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou.** Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000) 3709—3714, doi: 10.1039/B004227G
- [24] **A. Matsuoka, K. Fukushima, K. Igarashi, Y. Iwadate, J. Mochinaga.** J. Chem. Soc. Jpn., **5** (1993) 471—474, doi: 10.1246/nikkashi.1993.471
- [25] **E. V. Nikolaeva, I. D. Zakir'yanova, A. L. Bovet, T. V. Sosnovtseva.** Russ. Metallurgy (Metally), **8** (2020) 817—820, doi: 10.1134/S003602952008011X
- [26] **Y. Hase, P. O. Dunstan, M. L. A. Temperini.** Spectrochim. Acta A, **37** (1981) 597—599, doi: 10.1016/0584-8539(81)80055-4
- [27] **L. J. Basile, J. R. Ferraro, D. Gronert.** J. Inorg. Nucl. Chem., **33** (1971) 1047—1053, doi: 10.1016/0022-1902(71)80173-2
- [28] **И. Брандмюллер, Г. Мозер.** Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, Москва, Мир (1964) 465—486
- [29] **E. V. Nikolaeva, I. D. Zakiryaynova, A. L. Bovet, I. V. Korzun.** J. Electrochem. Soc., **168** (2021) 016502, doi: 10.1149/1945-7111/abd64a
- [30] **Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim.** J. Nucl. Sci. Techn., **43** (2006) 1280—1286, doi: 10.1080/18811248.2006.9711221