

УДК 54.057;54.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Д. О. Чухванцев¹, *, Н. И. Шуров¹, И. Д. Закирьянова¹, Е. С. Филатов¹¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, Академическая ул., 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Методами КРС и ИК-спектроскопии исследованы хлоридно-оксидные расплавы, которые использовали для электролиза различных боридов кальция и РЗМ. На основании проведенных исследований и анализа литературных данных предложен механизм последовательного перехода твердых оксидов лантаноидов в расплаве хлорида кальция в ионную форму. С помощью хронопотенциометрического метода и циклической вольтамперометрии показано, что образование боридов протекает в два этапа. Предложена суммарная реакция, описывающая процесс электрохимического синтеза боридов. Представленный механизм не противоречит законам химической термодинамики и позволяет описать предложенные обменные и электродные реакции.

Ключевые слова: гексаборид, хлоридно-оксидный расплав, растворимость**DOI:** 10.31857/S0002337X23120035, **EDN:** BENATA

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические, химические и механические свойства боридов редкоземельных металлов (РЗМ) являются предпосылкой к их использованию в качестве модификаторов жаростойкой спецкерамики, абразивных материалов, поглотителей нейтронов и т.д. [1–7]. Особо следует отметить их использование в качестве полупроводников, а также возможность применения в области спинтроники [1, 4, 5, 8–10].

При электрохимическом способе синтеза боридов РЗМ в качестве источников РЗМ используют их фториды или хлориды. Поэтому большинство исследований направлены на изучение хлоридных и хлоридно-фторидных систем [11–13]. Известна единственная работа об использовании боратов в качестве источника бора для синтеза CaB_6 в расплаве $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ [14].

В предыдущих исследованиях экспериментально была доказана возможность получения как индивидуальных боридов РЗМ (LnB_6) [15, 16], так и сложных боридов ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$) [17] методом электрохимического синтеза в хлоридно-оксидных расплавах состава $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ на инертном катоде в воздушной атмосфере. Преимуществами данного метода являются использование в качестве сырья более дешевых оксидов РЗМ по сравнению с их галогенидами, отсутствие

защитной атмосферы аргона, а также возможность ведения процесса фактически “непрерывно” при соблюдении ряда условий.

В отсутствие диаграмм состояния систем $\text{CaCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ и данных по растворимости оксидов лантаноидов в расплаве хлорида кальция практически невозможно описать механизм процесса электролиза. Ранее мы показали [18], что растворимость оксида бора в хлориде кальция возможна лишь в присутствии оксида кальция за счет обменной реакции и высказали некоторые предположения о механизме образования боридов РЗМ в хлоридно-оксидных системах [15–19].

Данная работа посвящена изучению процесса перехода твердого оксида РЗМ в ионную форму в расплаве хлорида кальция и последующего электролиза боридов РЗМ в хлоридно-оксидных расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали заранее приготовленные по известной методике соединения: CaCl_2 , B_2O_3 , Gd_2O_3 , CaO , La_2O_3 .

Хлорид кальция CaCl_2 квалификации “ч.” сушили при 200°C в вакууме, в течение 2 ч, затем плавили в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C.

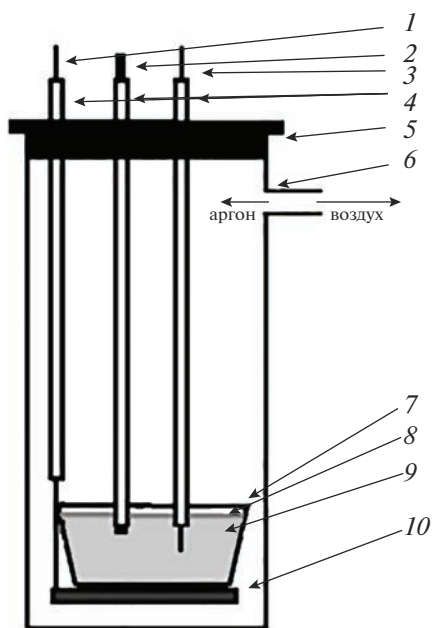


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый токоподвод, 2 – молибденовый рабочий электрод, 3 – платиновый квазиэлектрод сравнения, 4 – алуновы трубки, 5 – резиновая пробка, 6 – кварцевая пробирка, 7 – стеклоуглеродный тигель-противоэлектрод, 8 – слой жидкого V_2O_5 , 9 – хлоридно-оксидный расплав, 10 – графитовая подложка.

Оксид бора B_2O_3 квалификации “ч.д.а.” сушили при $200^\circ C$ под вакуумом в течение 2 ч, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при $850^\circ C$.

Оксид гадолиния Gd_2O_3 “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

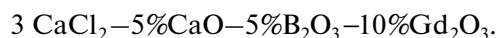
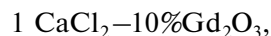
Оксид лантана La_2O_3 “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

Оксид кальция CaO “ч.д.а.” прокаливали при $600^\circ C$ под вакуумом в течение 3 ч.

После подготовки они были аттестованы методами ИСР-МС и РФА, которые подтвердили их соответствие указанным маркировкам. До проведения эксперимента подготовленные соли хранились в плотно закрытых банках в инертном боксе.

Исследование механизма взаимодействия оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$. При исследовании растворимости был использован метод изотермического насыщения. Для обезвоживания хлорида кальция через его расплав на протяжении 1 ч барботировали хлороводород. После этого загружали в расплав необходимое количество оксидов, перемешивали потоком аргона на протяжении 2 ч, выдерживали не менее 1 ч, чтобы все нерастворившиеся частицы осели на дно кварцевой пробирки. Полноту седиментации контролировали световым лучом до достижения прозрачности со-

левого расплава. Только после этого брали пробу из средней части расплава. Были исследованы следующие системы (мас. %):



Анализ застывших и растертых солевых пластов проводили с помощью методов КРС-спектроскопии (Raman microscope spectrometer U1000 Renishaw, Великобритания) и ИК-спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр Tensor 27, Bruker, Германия). Для регистрации ИК-спектров порошок плава наносили тонким слоем между двумя плоскопараллельными оптически прозрачными окнами, изготовленными из монокристаллического KBr.

Потенциостатические исследования. Для экспериментов была изготовлена трехэлектродная электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из молибденового рабочего электрода (катода) с известной площадью поверхности; стеклоуглеродного тигля, который служил противоэлектродом (анодом); платиновой проволоки в качестве электрода сравнения, обратимого по ионам кислорода. Все электроды были помещены в алуновы трубки.

В стеклоуглеродный тигель загружали необходимое количество реагентов (мас. %) $CaCl_2 + 5\%B_2O_3 + 2\%CaO$ или $CaCl_2 + 5\%B_2O_3 + 2\%CaO + 5\%La_2O_3$. Данные системы были выбраны на основе анализа фазовых диаграмм $Ca-B$ и $La-B$, в которых существуют только CaB_6 и LaB_6 соответственно. Результаты проведенных опытов [15, 19] подтвердили возможность получения в данных системах однофазного продукта на рабочем электроде. Тигель помещали в кварцевую пробирку на специальную графитовую подставку с токоподводом, закрывали пробкой из вакуумной резины и откачивали воздух. Устанавливали ее в печь, которую нагревали до $200^\circ C$, и выдерживали в течение 20 мин, после чего продолжали медленный нагрев до $830^\circ C$, с откачкой воздуха.

После нагрева в пробирку запускали инертный газ аргон. Затем поочередно опускали рабочий электрод и электрод сравнения в расплав, подключали их к потенциостату/гальваностату AUTOLAB PGSTAT302N, ждали выравнивания стационарного потенциала и проводили необходимые измерения (хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механизма взаимодействия оксидов РЗМ в расплаве $CaCl_2$. Ранее [18] нами было показано, что B_2O_3 растворяется в $CaCl_2$ только в присутствии CaO с образованием метабората кальция,

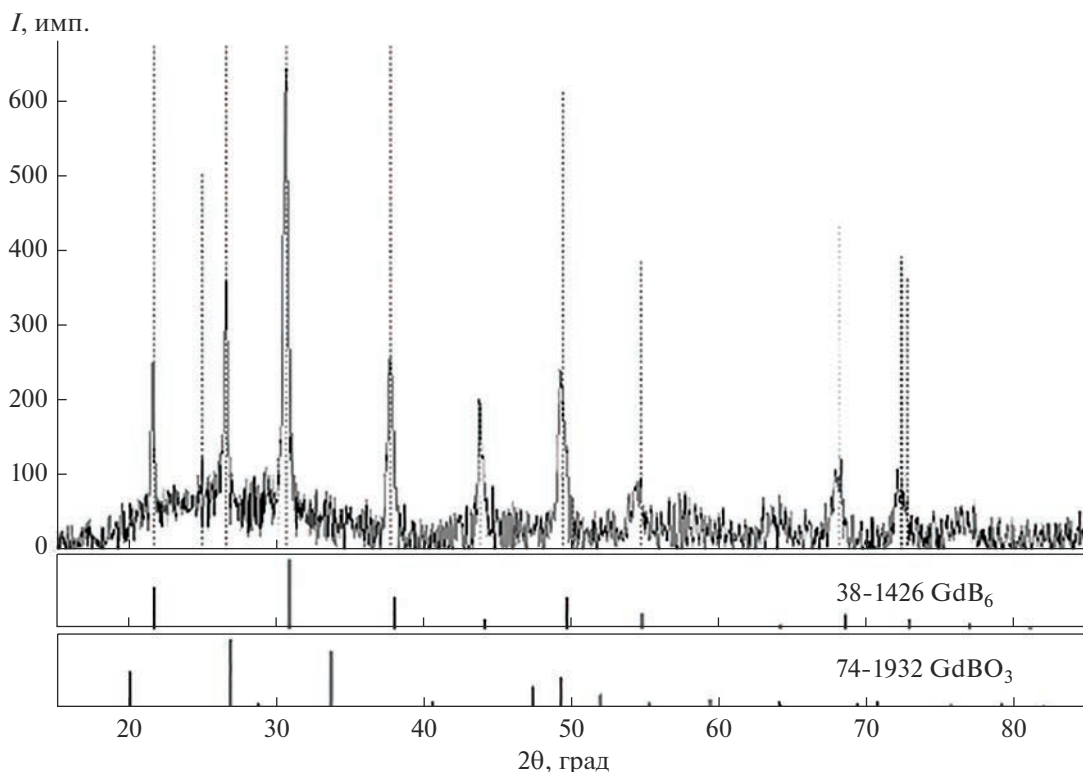
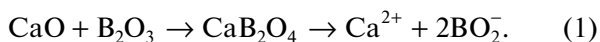


Рис. 2. Дифрактограмма катодного осадка после его первичной отмывки.

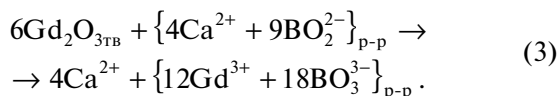
который диссоциирует на ионы Ca^{2+} и BO_2^- по уравнению



Известны [3, 4] соединения моноборатов лантаноидов, которые чаще представляют в виде LnBO_3 , которые растворяются в расплаве CaCl_2 с одновременной диссоциацией:



Для настоящего исследования была выбрана система $\text{CaCl}_2\text{--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$, в которой в процессе экспериментов по синтезу порошка борид гадолиния [16] с помощью РФА была обнаружена наиболее интенсивная линия GdBO_3 (PDF Card No.: 74-1932) (рис. 2), образование которого, наиболее вероятно, происходит по обменной реакции между уже растворенным, диссоциированным CaB_2O_4 и Gd_2O_3 :



Во всех трех системах (указаны выше) после выдержки на дне кварцевой колбы оставался белый осадок. Анализ показал, что он соответствует фазе Gd_2O_3 . Никаких следов растворения оксида гадолиния в системах $\text{CaCl}_2\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$ и

$\text{CaCl}_2\text{--}5\text{ мас. \% B}_2\text{O}_3\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$, не содержащих оксида кальция, не обнаружено. Поэтому в данной работе представлены результаты анализов для системы (мас. %): $\text{CaCl}_2\text{--}5\text{ мас. \% CaO--}5\text{ мас. \% B}_2\text{O}_3\text{--}10\text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$.

На ИК-спектрах (рис. 3) можно наблюдать интенсивные полосы, соответствующие колебаниям групп В–О в B_3O_9 в диапазоне $756\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [20].

На КРС-спектрах (рис. 4) можно наблюдать фон с наивысшей энергией при 966 см^{-1} , характерный для GdBO_3 . Структура моноклинного GdBO_3 состоит из группировок B_3O_9 и тетраэдров BO_4 [20, 21]. Смещение пиков относительно чистого GdBO_3 , описанного в литературе, может быть обусловлено взаимодействием образца с влагой



Рис. 3. ИК-спектр плава, взятого из расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$.

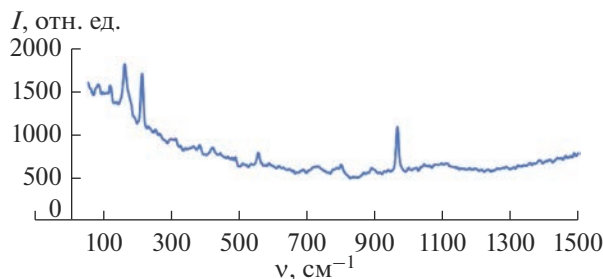


Рис. 4. КРС-спектр плава, взятого из расплава CaCl_2 – CaO – B_2O_3 – Gd_2O_3 .

при снятии спектров в атмосфере воздуха и присутствием других фаз. Таким образом, данные эксперименты подтвердили образование GdBO_3 в застывшем плаве хлорида кальция только за счет взаимодействия с растворенным метабора́том кальция CaB_2O_4 по реакции (3). Диссоциация боратных комплексов в расплаве хлорида кальция в процессе нагрева до 850°C может приводить к образованию других комплексов, отличающихся от зафиксированных при комнатной температуре.

Потенциостатические исследования. Зная площадь рабочего электрода, мы вели его поляризацию с шагом $0.05 \text{ A}/\text{cm}^2$ в гальваностатическом режиме на протяжении 100 с (рис. 5). После ее прекращения записывали $E = f(\tau)$ (кривые выключения).

Ранее проведенные эксперименты по электролизу [15, 19] показали, что осадок в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ начинает образовываться на молибденовом катоде при достижении плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ (рис. 5, кривая 1). После его накопления и отмывки в дистиллированной воде осмотр в оптическом микроскопе показал, что осадок имеет черный цвет, а РФА подтвердил его соответствие фазе CaB_6 из базы данных PDF-2. В расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$ осадок начинает образовываться при плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ (рис. 5, кривая 2) потенциал смещается в отрицательную сторону. Цвет осадка приобретает фиолетовый оттенок. Результаты РФА показали, что он соответствует фазе LaB_6 согласно базе данных PDF-2.

Рассчитанные из свободных энергий Гиббса образования боридов при 850°C , взятых из программы HSC 6.0, потенциалы разложения CaB_6 (0.138 В) и LaB_6 (0.135 В) близки. Поэтому можно предположить, что первые задержки потенциала катода при 0.72 и 0.65 В на кривых выключения 1 и 2 соответствуют потенциалам реакции коррозии фаз CaB_6 и LaB_6 соответственно.

Вторая более короткая задержка потенциала при 0.35 В на кривой 1, вероятно, соответствует потен-

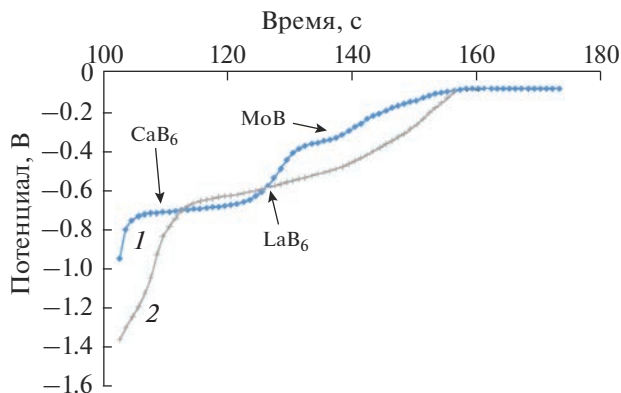


Рис. 5. Кривые выключения после поляризации расплавов различных составов на протяжении 100 с при плотности тока $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$: 1 – $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$; 2 – $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$.

циалу реакции коррозии фазы MoB (рис. 6). Третья длительная задержка потенциала при $\sim 0.08 \text{ В}$ соответствует редокс-потенциалу электролита до начала катодной поляризации.

На первом наклонном участке кривой 2, вероятно, происходит химическое окисление восстановленной формы ионов лантана La^{2+} . На втором, почти горизонтальном, участке происходит растворение фазы LaB_6 . Отсутствие площадки растворения фазы MoB на кривой 2 можно объяснить тем, что при высокой плотности тока и большом потоке ионов La^{3+} и B^{3+} к катоду фаза MoB не успевает накапливаться при первичном осаждении и сформировать свой фазовый слой, т. к. очень быстро закрывается растущей фазой LaB_6 .

Подтвердить независимым методом (например, РФА) наличие указанных фаз в катодном осадке непосредственно в процессе хронопотенциометрии не представляется возможным.

Из таблицы стандартных электродных потенциалов, а также потенциалов разложения оксидов РЗМ и бора, которые рассчитаны из термодинамических данных программы HSC 6.0, следует, что первым на абсолютно инертном катоде должен выделяться бор, который обладает наиболее положительным потенциалом. Но на катоде, образующем сплавы с бором при высоких температурах должен формироваться слой борида, что мы и подтвердили в опытах по гальваностатическому электролизу. По мнению Uchida [22], далее даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора, Ca и La с образованием гексаборидов CaB_6 и LaB_6 и этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого лантаноида из его оксида за счет катодной деполяризации при образовании борида.

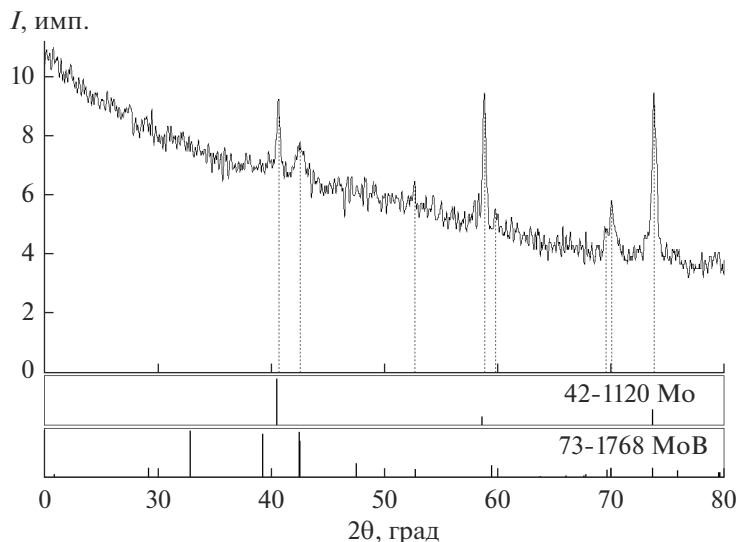


Рис. 6. Дифрактограмма поверхности рабочего электрода после проведения эксперимента.

С целью изучения электровосстановления боридов CaB_6 и LaB_6 был использован метод ЦВА. При скорости развертки потенциала 0.1 В/с, выбранной нами для данных исследований, наиболее медленной стадией электродного процесса в целом является доставка ионов к катоду в катодном цикле и от катода в объем электролита в анодном цикле.

В диапазоне поляризации расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ от -0.2 до -2.3 В (рис. 7) появляются два анодных пика на анодной ветви вольтамперограммы: при -1.56 и -0.50 В, предположительно связанных с растворением фаз гексаборида кальция и борида молибдена, соответственно. При этом можно обратить внимание, что потенциал борида молибдена, как показано на рис. 7, 8, смещается в положительную сторону.

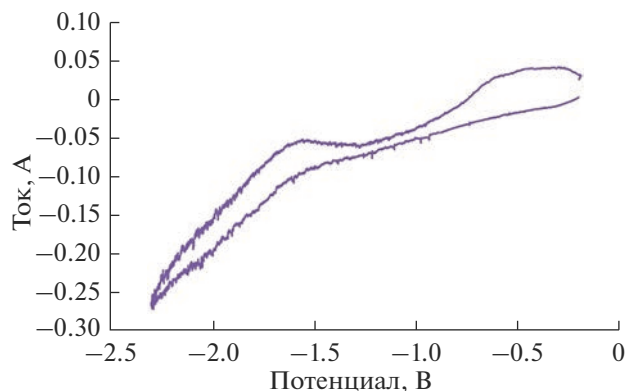


Рис. 7. ЦВА расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$, снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от -0.2 до -2.3 В.

Это может быть связано с тем, что с ростом потенциала и увеличением потока ионов La^{3+} и B^{3+} к катоду последний быстро закрывается фазой борида. Это приводит к диффузионным затруднениям и образованию фазы Mo_2B , более бедной бором и имеющей более положительный потенциал относительно MoB согласно термодинамическим данным программы HSC 6.0.

В диапазоне поляризации расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$ от 0 до -3 В (рис. 8) проявляется катодная волна, предположительно связанная с восстановлением ионов La^{3+} . Два анодных пика (при -1.25 и -0.4 В) предположительно связаны с растворением фаз гексаборида лантана и гексаборида молибдена соответственно.

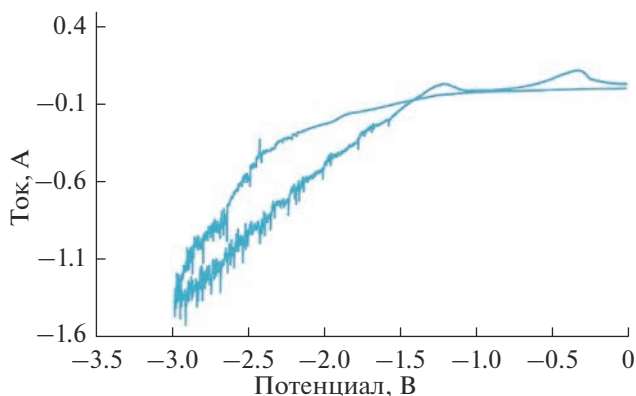


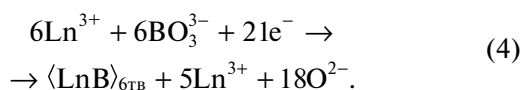
Рис. 8. ЦВА расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$, снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от -0.2 до -3 В.

Обращает на себя внимание то, что на всех катодных кривых не наблюдается пиков, соответствующих образованию боридов. Предположительно, это связано с очень тонкими слоями MoB и их невысокой электропроводностью.

С учетом полученных экспериментальных данных можно представить следующую последовательность зарождения и роста фаз катодного осадка.

Атомы бора, первыми разрядившиеся на молибденовом катоде, взаимодействуют с материалом катода и образуют на его поверхности тонкий диффузионный слой из фазы борида MoB. При дальнейшей катодной поляризации на слое MoB осаждаются фазы CaB_6 или LaB_6 , при соответствующих условиях [15, 19]. Поскольку в экспериментах не обнаружены мелкодисперсные бориды в объеме электролита, можно утверждать, что вторичного восстановления ионов бора и лантаноида растворенным кальцием в прикатодном слое электролита не происходит [23], т. к. мы не достигаем потенциала кальция, растворенного в электролите.

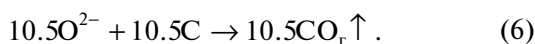
На данный момент невозможно описать все этапы многостадийного и необратимого процесса в рассматриваемых системах, к которому относится синтез боридов. Поэтому мы вынуждены представить процесс в виде суммарной реакции катодного электроосаждения по следующей схеме:



Далее ионы O^{2-} вступают во взаимодействие с расплавленным $\{\text{B}_2\text{O}_3\}_{\text{ж}}$ на поверхности расплава CaCl_2



Таким образом, в расплав поступают новые порции ионов $[\text{BO}_3]^{3-}$ для электролиза. Оставшиеся ионы $[\text{O}^{2-}]$ из реакции (5) разряжаются на графитовом аноде



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворение B_2O_3 происходит по реакции между CaO и B_2O_3 с образованием метабората CaB_2O_4 , который диссоциирует на катион Ca^{2+} и анионный комплекс $[\text{BO}_2]_2^-$. Оксид РЗМ растворяется за счет взаимодействия с комплексом $[\text{BO}_2]_2^-$, что приводит к образованию бората $\{\text{Ln}^{3+} + \text{BO}_3^{3-}\}_{\text{ж}}$ в диссоциированном состоянии.

На поверхности молибденового катода последовательно происходят следующие процессы: восста-

новление бора с образованием тонкого слоя борида MoB, а затем, после сдвига катодного потенциала в отрицательную сторону, совместное осаждение ионов бора и РЗМ из их метаборатных комплексов с образованием соответствующих гексаборидов.

Таким образом, для осуществления процесса синтеза боридов РЗМ необходимо одновременное наличие в расплаве оксидов кальция, бора и РМЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matkovich V.I.* Boron and Refractory Borides. Heidelberg: Springer, 1977. P. 656.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-66620-9>
2. *Mengdong M., Xinyu Ya., Hong M., Zhisheng Zh., Julong H., Yanhui Ch.* Nanocrystalline High-entropy Hexaboride Ceramics Enable Remarkable Performance as Thermionic Emission Cathodes // *Fundam. Res.* 2022. № 3. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.04.010>
3. *Zhang W., Zhao B., Xiang H., Dai F.-Z., Wu S., Zhou Y.* One-Step Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties of High Entropy Rare Earth Hexaborides (HE REB_6) and High Entropy Rare Earth Hexaborides/Borates ($\text{HE REB}_6/\text{HE REBO}_3$) Composite Powders // *J. Adv. Ceram.* 2021. V. 10. № 1. P. 62–77.
<https://doi.org/10.1007/s40145-020-0417-2>
4. *James T., Olivia A.* Hexaborides: A Review of Structure, Synthesis and Processing // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 6. P. 6321–6335.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.041>
5. *Liu W., Zhang X., Liu H., Li J., Zhou N., Liu Y., Lu Q.* Field Emission and Electron Beam Transmission Characteristics of Microtips Array on the (100) Plane of Single-crystal Gadolinium Hexaboride Ceramic // *Ceram. Int.* 2022 V. 48. № 6. P. 8395–8402.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.046>
6. *Chao L., Bao L., Wei W., Tegus O.* A Review of Recent Advances in Synthesis, Characterization and NIR Shielding Property of Nanocrystalline Rare – Earth Hexaborides and Tungsten Bronzes // *Sol. Energy.* 2019. V. 190. P. 10–27.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.087>
7. *Schmidt K.M., Jaime O., Cahill J.T., Edwards D., Mixture S.T., Graeve O.A., Vasquez V.R.* Surface Termination Analysis of Stoichiometric Metal Hexaborides: Insights from First-principles and XPS Measurements // *Acta Mater.* 2018. V. 144. P. 187–201.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.045>
8. *Bao L., Qi X., Bao T., Tegus O.* Structural, Magnetic, and Thermionic Emission Properties of Multi-Functional $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ Hexaboride // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 332–338.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.065>
9. *Menaka Jh., Rajkumar P., Santanu Gh., Ashok K.G.* Vertically Aligned Nanorods of Lanthanum Hexaboride with Efficient Field Emission Properties // *Solid State Commun.* 2013. V. 153. № 1. P. 35–39.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.10.007>
10. *Demishev S.V., Gilmanov M.I., Samarina A.N., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Samarina N.A., Bogach A.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Karasev M.S., Glushkov V.V.*

- Magnetic Resonance Probing of Ground State in the Mixed Valence Correlated Topological Insulator SmB_6 // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 7125. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-25464-y>
11. *Bukatova G., Kuznetsov S.* Electrosynthesis of Gadolinium Hexaboride Nanotubes // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. № 6. P. 637–641.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.003>
 12. *Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М.* Электрохимический Синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. № 8. С. 978–984.
 13. *Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M.* Electrochemical Synthesis of CeB_6 Nanotubes // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 57–62.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.21010>
 14. *Wei W., Mingyong W., Xuzhong G., Zhi W., Dong W., Zhancheng G.* Electrochemical Conversions of Soluble Borates to CaB_6 with Superior Optical Property in $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ // *Melt. J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 10. P. 477–483.
 15. *Чухванцев Д.О., Филатов Е.С., Шуров Н.И., Рожнец Д.А.* Синтез гексаборида лантана в хлоридно-оксидном расплаве // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 16–21.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21010036>
 16. *Чухванцев Д.О., Шуров Н.И., Никитина Е.В., Филатов Е.С.* Синтез борида гадолиния в хлоридно-оксидном расплаве // *Расплавы.* 2022. № 6. С. 651–660.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622060032>
 17. *Chukhvantsev D., Filatov E., Shurov N.* Electrochemical Synthesis and Characteristics of Calcium Hexaboride Doped with Ln (Ln = Sm, Eu) // *Mater. Sci. Eng., B.* 2022. V. 284. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115917>
 18. *Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д.* Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ в расплавленном состоянии // *Расплавы.* 2015. № 7. С. 58–66.
 19. *Chernov Y., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N.* Synthesis of Calcium Hexaboride by Electrolysis of Molten Salt // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. № 4. P. 1745–1751.
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
 20. *Ren M., Lin J.H., Dong Y., Yang L.Q., Su M.Z., You L.P.* Structure and Phase Transition of GdBO_3 // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 6. P. 1576–1580.
<https://doi.org/10.1021/cm990022o>
 21. *Szczeszak A., Grzyb T., Lis S., Wiglusz R.J.* Revision of Structural Properties of GdBO_3 Nanopowders Doped with Eu^{3+} Ions Through Spectroscopic Studies // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 19. P. 5824–5831.
<https://doi.org/10.1039/c2dt12154a>
 22. *Uchida K.* Cathodic Behavior in the Electrodeposition of LaB_6 // *Surf. Technol.* 1978. № 7. P. 137–143.
 23. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. С. 380.