

УДК 54.057,54.061

СИНТЕЗ БОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2022 г. Д. О. Чухванцев^{а, *}, Н. И. Шуруп^а, Е. В. Никитина^{а, b}, Е. С. Филатов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Экспериментально доказана возможность синтеза ультрадисперсного порошка гексаборида гадолиния из хлоридно-оксидного расплава путем электрохимического осаждения компонентов на инертном катоде. Ранее подобный синтез боридов осуществляли в хлоридно-фторидном расплаве, а в качестве источника ионов лантана использовали безводные фториды лантаноидов, которые в промышленности получают фторированием оксидов. Технологическими преимуществами нашего расплава являются: исключение промежуточного передела фторирования оксидов; возможность электролиза на воздухе без инертной атмосферы; использование простейшей конструкции электролизера и минимального набора дешевого оборудования. Все это позволит значительно уменьшить себестоимость синтезированных боридов. Все реактивы были заранее подготовлены, хранились до проведения эксперимента в инертном боксе, аттестованы химическим анализом и РФА. Предварительно определены оптимальные параметры процесса синтеза боридов: температура и концентрации оксидов V_2O_3 и Gd_2O_3 ; катодные плотности тока при получении боридов гадолиния. Эксперимент проводили в атмосфере воздуха. Простейшая конструкция электролизера состояла из инертного катода (молибденовая проволока), графитового анода и алундового тигля. Сначала проводили очистной электролиз при плотности тока 0.3 А/см^2 на протяжении 15 мин для удаления остаточных следов влаги. Основной электролиз вели при плотности тока 0.4 А/см^2 на протяжении 4-х часов, с заменой рабочего электрода с интервалом в один час. Полученный осадок отмывали декантацией в дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой, а затем при помощи вакуумного фильтрования отделяли твердую фазу и сушили. Методом РФА идентифицирован фазовый состав и морфология полученных боридов, методом SEM определены размеры кристаллов и их формы. Показано, что в процессе электролиза на катоде образуется смесь двух фаз GdV_6 (кубическая сингония, Pm-3m) и GdV_4 (тетрагональная сингония, P4/mbm). Предложены химические реакции растворения оксидов бора и гадолиния в хлориде кальция за счет межоксидного взаимодействия, а также электрохимические брутто-реакции образования боридов на катоде.

Ключевые слова: солевой расплав, хлорид кальция, оксид бора, гексаборид гадолиния, бориды

DOI: 10.31857/S0235010622060032

ВВЕДЕНИЕ

Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) характеризуются высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью, высокой твердостью. Кроме этого они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расши-

рения в широком температурном диапазоне [1–3]. Борид гадолиния находит применение в электронике в качестве катодных эмиттеров [4, 5]. Известно [6], что борид гадолиния обладает высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, а каркас из бора обеспечивает ему высокую прочность, что делает борид гадолиния одним из самых перспективных материалов для приготовления нейтронных экранов. Так же вызывают интерес его магнитные свойства [7, 8].

Известные способы получения гексаборидов лантаноидов можно условно разделить на химические и электрохимические, высокотемпературные ($>1500^\circ\text{C}$), средне-температурные ($600\text{--}850^\circ\text{C}$) и низкотемпературные ($200\text{--}400^\circ\text{C}$). Достаточно полный литературный обзор химических высокотемпературных методов синтеза гексаборидов РЗМ до 2013 г. представлен в работе Hasan et al. [9]. Для этих методов синтеза гексаборидов РЗМ необходимы специальные реакторы из дорогой высоколегированной жаропрочной стали с атмосферой защитного газа. Кроме этого, высокотемпературный синтез LnB_6 путем химического восстановления оксидов Ln_2O_3 карбидом бора сопровождается крайне нежелательным загрязнением гексаборида углеродом. Низкотемпературные газофазные и автоклавные методы синтеза часто не позволяют получить строго однофазные порошки гексаборидов [10].

Совершенствование электрохимических способов синтеза боридов [1, 2, 11, 12] шло в направлении поиска расплавов с хорошей электропроводностью, с пониженной температурой плавления, хорошо растворимого в воде от чисто оксидных к фторидно-оксидным, и, наконец, к хлоридно-фторидным [13–15].

В данной работе предложен хлоридно-оксидный расплав для синтеза боридов гадолиния на базе хлорида кальция. Преимуществом данного расплава по сравнению с хлоридно-фторидным является использование вместо дорогостоящих фторидов бора и гадолиния их оксидов, что позволило проводить электрохимический синтез боридов на воздухе, в простейшем по конструкции электролизере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовались следующие реактивы:

- хлорид кальция CaCl_2 (“ч.”), сушили при 200°C при вакуумировании, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C ;
- оксид бора B_2O_3 (“ч. д. а.”), сушили в твердом виде при 200°C под вакуумом;
- оксид гадолиния Gd_2O_3 (“ч. д. а.”), прокаливали при 600°C под вакуумом.

Готовые реактивы были аттестованы ИСП-МС и рентгенофазовым анализом. Результаты подтвердили их чистоту и до проведения эксперимента они хранились в плотно закрытых ампулах в сухом боксе.

Для проведения опытов была собрана электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля (5) с расплавленной солью (6) ($\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$), графитового анода (1) и катода из молибденовой проволоки (2). Для защиты от окисления закрывали с помощью корундовых трубок, те части электродов, которые находились в зоне нагрева, за пределами расплава (3). Положение анода и катода во время опыта фиксировали специальными держателями, закрепленными на штативе.

В корундовый тигель загружали необходимое количество сухих $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% Gd}_2\text{O}_3$, и помещали эту смесь в шахтную печь, которую нагревали до 830°C . После расплавления электролита небольшими порциями засыпали на его поверхность $5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$, который после расплавления из-за меньшей плотности образовывал собственный слой над основным расплавом – (4) на рис. 1. После установления заданной температуры опускали в расплав анод, катод, подключали их к источнику тока Maisheng MP1520D и проводили очистной электролиз в течении 15 минут при плотно-

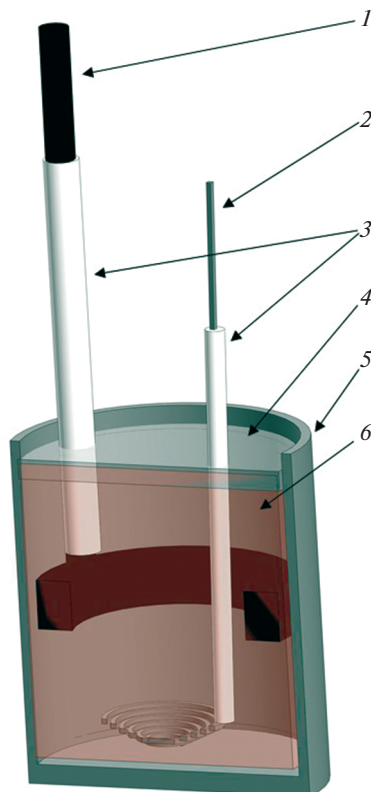


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – графитовый анод, 2 – молибденовый катод, 3 – защитные алуновые чехлы, 4 – оксид бора (B_2O_3), 5 – корундовый тигель, 6 – хлоридно-оксидный расплав.

сти тока 0.3 A/cm^2 для удаления следов влаги. Затем проводили электролиз при различных плотностях тока и установили, что минимальной плотностью тока, при которой начинается образование GdB_6 , является 0.3 A/cm^2 с выходом по току около 45%. Оптимальная плотность тока для осаждения борида GdB_6 была определена в 0.4 A/cm^2 , при этом выход по току составлял около 86%. Дальнейшее увеличение плотности тока привело к видимым разрушениям алунового тигля и значительному росту загрязненности получаемого продукта оксидом алюминия.

После определения оптимальных параметров для электролиза GdB_6 проводили основной электролиз на протяжении 4 ч при плотности тока 0.4 A/cm^2 , каждый час проводя замену рабочего молибденового электрода.

Осадок отделяли от катода (рис. 2) с помощью дистиллированной воды. Полученный раствор со взмученным осадком подкисляли соляной кислотой. Нагревали его на электрической плитке и кипятили 15 мин, затем с помощью декантации отделяли твердую фазу и добавляли новую порцию подкисленной дистиллированной воды. После повторения данной процедуры несколько раз, медленно выливали раствор со взмученным осадком в воронку Бюхнера на бумажный фильтр и проводили вакуумное фильтрование. Дополнительно промывая осадок дистиллированной водой, во время откачки для удаления остатков кислоты, проверяя среду лакмусовой бумажкой.

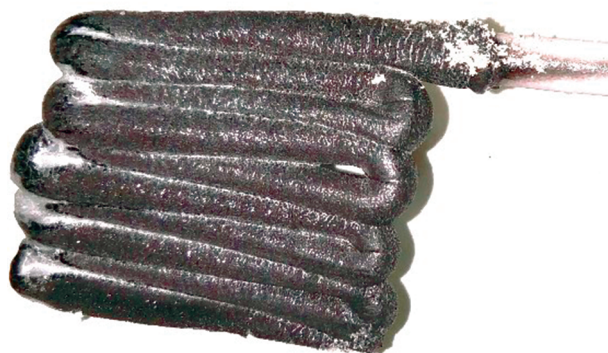


Рис. 2. Осадок на катоде после проведения эксперимента.

Осадок на бумажном фильтре сушили спиртом, а затем в сушильном шкафу. Полученный порошок взвешивали, определяли выход по току, затем подвергали различным методам анализа для определения его химического и фазового состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

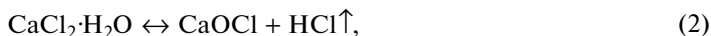
Выход по току рассчитанный по известной формуле составил 86%:

$$\text{ВТ} = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \times 100\%, \quad (1)$$

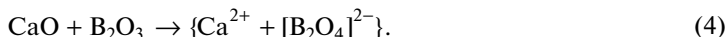
где $n = 21$ – число электронов, участвующих в электродном процессе; $M = 222$ – молярная масса, г/моль; $F = 26.8$ – число Фарадея, $\text{А} \cdot \text{ч}$; $m_f = 1.7$ – масса фактически осажденного материала, г; $\tau = 1$ – время проведения опыта, ч; $I = 5$ – сила тока, А.

На диаграмме состояния системы гадолиний–бор [16] имеется пять соединений – GdB_2 , Gd_2B_5 , GdB_4 , GdB_6 , GdB_{66} . Пределы областей гомогенности не установлены.

Товарный “хлорид кальция безводный” всегда содержит связанную воду, что при нагревании на воздухе приводит к появлению в расплаве CaO [17] по последовательным реакциям:



Ранее в [18] нами было показано, что B_2O_3 растворяется в CaCl_2 только в присутствии CaO за счет обменных реакций с образованием метабората $[\text{CaB}_2\text{O}_4]$, который диссоциирует по формуле (4):



Из справочника [19] известны соединения метаборатов лантаноидов $[\text{LnBO}_3]$, которые могут растворяться в расплаве CaCl_2 с диссоциацией подобно $[\text{CaB}_2\text{O}_4]$



В экспериментах по растворению $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{тв})$ в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ в осадке, пробытом после опытов, нам удалось методом РФА (рис. 3) зафиксировать наиболее ин-

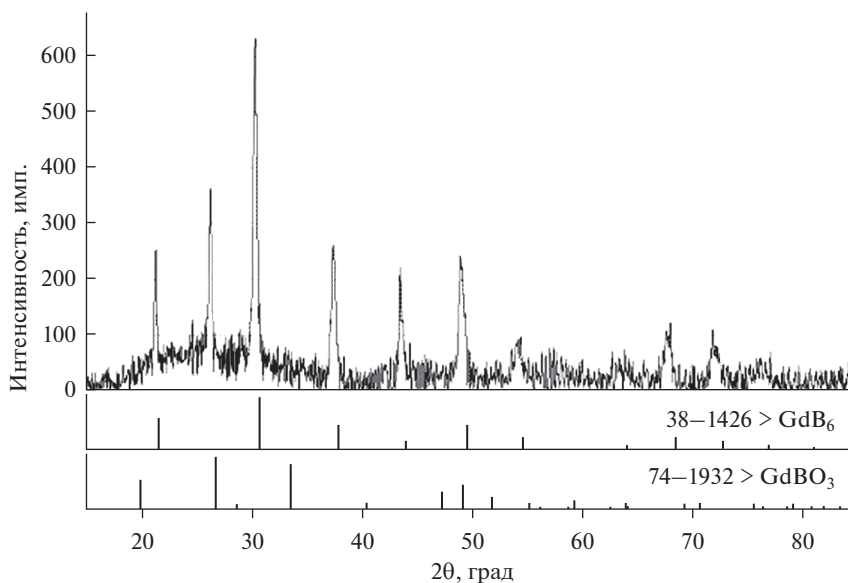
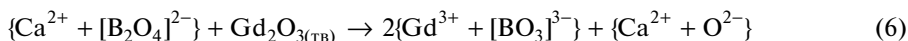
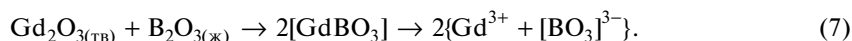


Рис. 3. Дифрактограмма осадка полученного после первого часа электролиза и первичной отмывки.

тенсивную линию, соответствующую метаборату GdBO_3 , образование которого в расплаве возможно по представить обменной реакцией:



либо (что менее вероятно из-за кинетических затруднений) за счет прямого взаимодействия оксидов бора и гадолиния:



Из законов электрохимической термодинамики следует, что первым на инертном катоде должен выделяться бор. Далее, по данным Uchida [20], даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора и гадолиния с образованием боридов GdB_6 и GdB_4 . Этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого гадолиния из его оксида на инертном катоде. Подобную последовательность электродных процессов мы наблюдали раньше [21, 22] при выделении на катоде гексаборидов CaB_6 и LaB_6 .

В соответствии с классификацией Барабошкина [23], если потенциалы выделения элементов на катоде различаются более чем на 0.2 В, то процесс образования сплава или соединения происходит в кинетическом режиме и будет необратимым.

Полученный после отмывки осадок был исследован методом РФА на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2. Излучение – медное, хроматизированное кремниевым монохроматизатором, диапазон измерений (2θ) – 15° – 85° , ширина щелей – 1 и 0.25 мм. Исследование показало (рис. 4), что все линии для осадка, извлеченного из расплава после первого часа электролиза, соответствуют фазе GdB_6 (кубическая сингония, Pm-3m). Далее, в связи с отсутствием поступления в расплав новых добавок B_2O_3 или CaO и как следствие недостатка ионов бора в приэлектродном слое катода при дальнейшем электролизе происходит совместное образова-

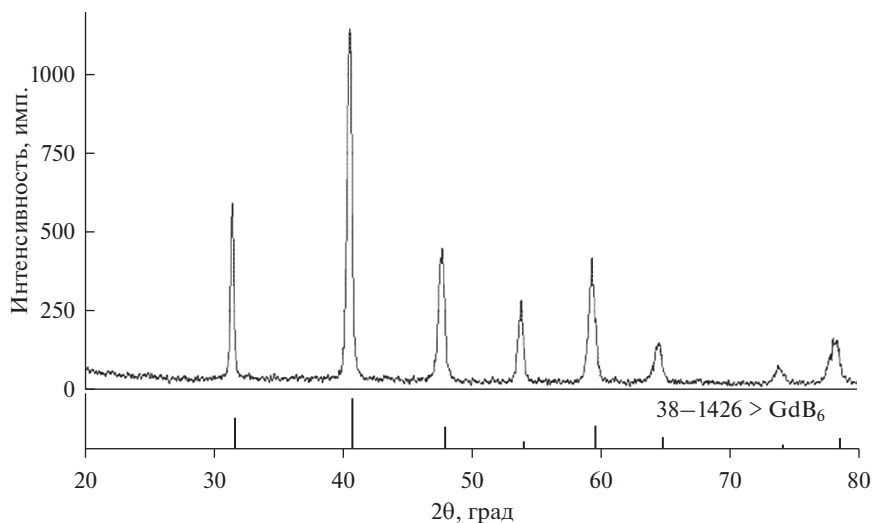


Рис. 4. Дифрактограмма осадка полученного после первого часа электролиза и тщательной отмывки.

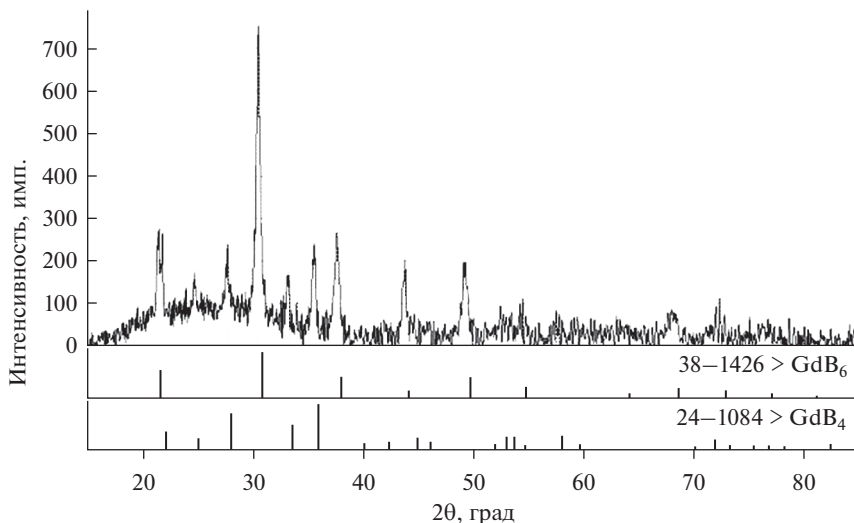


Рис. 5. Дифрактограмма осадка, получаемого после дальнейшего электролиза и тщательной отмывки.

ние GdB_6 (кубическая сингония, $Pm-3m$) и GdB_4 (тетрагональная сингония, $P4/mbm$). Поэтому в осадке, извлеченном из расплава после второго часа электролиза (и в дальнейшем), зафиксированы все линии, соответствующие фазе GdB_6 , наиболее интенсивные для фазы GdB_4 (рис. 5).

Так как на данный момент не существует способов, которые позволят описать отдельные последовательные и/или параллельные этапы многостадийного необратимо-

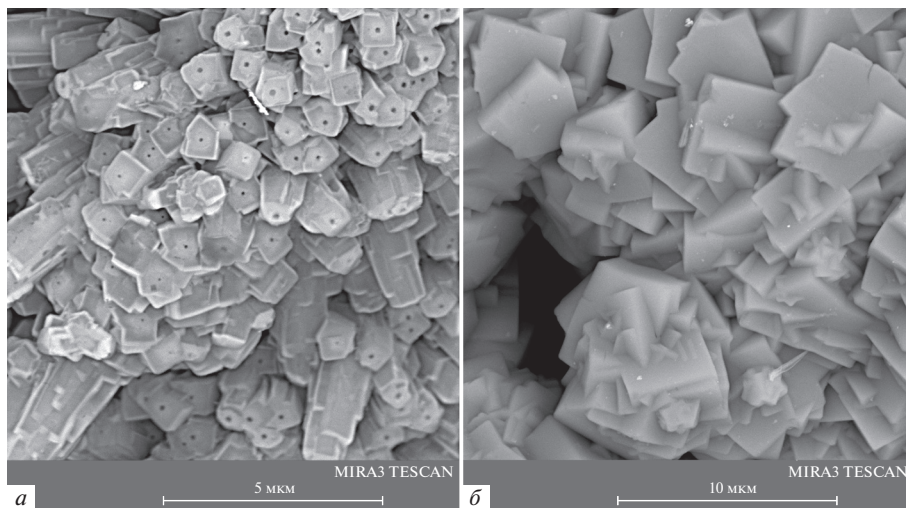
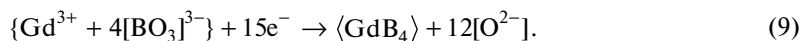
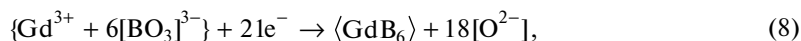
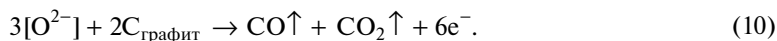


Рис. 6. Изображения со сканирующего электронного микроскопа в BSE режиме: *a* – осадок тетрагональной сингонии, *б* – осадок кубической сингонии.

го процесса разряда с образованием боридов, мы вынуждены их представить в виде грунто-реакции катодного электроосаждения по следующим схемам:



Ионы $[O^{2-}]$ в ионных солевых расплавах показанные в формулах (8) и (9) могут лишь кратковременно оказываться в “свободном состоянии” в момент перехода из одних комплексов в другие [24], разряжаются на графитовом аноде в момент перехода.



Образование двухфазного продукта на катоде – обычное явление для электрохимического синтеза, так как электродные реакции (8) и (9) могут идти параллельно. По законам электрохимической термодинамики, первым должно образовываться соединение наиболее богатое по бору, поэтому возможно, что дополнительные небольшие (до 0.5 мас. %) добавки оксида кальция в процессе электролиза ускорят растворимость B_2O_3 и увеличат концентрацию растворенных ионов бора в расплаве. Это может “кратковременно” повысить вероятность образования однофазного GdB_6 .

СЭМ изображения порошковых боридов, полученные в BSE-режиме на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU представлены на рис. 6. Отчетливо видно, что частицы имеют как кубическую, так и тетрагональную морфологию.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что порошок состоит из элементов B, Gd и O. Наличие таких легких элементов как бор не позволяет использовать данный анализ в роли количественного. Так как другие методы анализа не подтвердили наличие посторонних оксидных примесей, мы можем предположить наличие тонкого аморфного слоя из оксида бора на поверхности кристаллов, как показано в работе [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность электрохимического синтеза боридов гадо- линия из хлоридно-оксидного расплава на базе CaCl_2 в атмосфере воздуха. Выбраны оптимальные технологические параметры синтеза – температура, состав электролита и плотность тока.

Конечный продукт аттестован методами РФА и СЭМ. Он представляет собой смесь двух фаз: GdB_6 , имеющего кубическую морфологию и GdB_4 , имеющего тетрагональную морфологию. В оптимальном составе электролита при плотности тока 0.4 А/см^2 основным продуктом синтеза является GdB_6 .

Предложены химические реакции растворения оксидов V_2O_3 и Gd_2O_3 в расплаве CaCl_2 , а также электрохимические брутто-реакции образования боридов.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИВТЭ УрРО РАН за помощь в проведении анализов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
2. Matkovich V.I., Samsonov G.V., Hagenmuller P.L., Lundstrom T. Boron and Refractory Borides. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
3. Segawa K., Tomita A. // J. Magn. Magn. Mat. 1992. **104**. P. 1233–1234.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)
4. Xu S., Jia F., Yang Y., Qiao L., Hu S., Singh D.J., Ren W. // Phys. Rev. B. 2019. **10**. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.100.104408>
5. Han W., Wang Z., LiQ., Liu H., Fan Q., Dong Y., Kuang Q., ZhaoY. // J. Solid State Chem. 2017. **256**. P. 53–59.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.026>
6. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // Electrochem. Commun. 2005. **7**. P. 637–641.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2005.04.003>
7. Ali N. // J. Appl. Phys. 1988. **63**. P. 3583–3585.
<https://doi.org/10.1063/1.340701>
8. Coles B.R., Cole T., Lambe J., Laurance N. // Proc. Phys. Soc. 1962. **79**. P. 84–86.
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/1/312>
9. Hasan M., Sugo H., Kisi E. // J. Alloys Compd. 2013. **578**. P. 176–182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
10. Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.A. // Crist. Eng. Comm. 2010. **12**. P. 3923–3928.
<https://doi.org/10.1039/c001167c>
11. Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R. // J. Mater. Chem. 1998. № 8. P. 2205–2207.
<https://doi.org/10.1039/A802895H>
12. Kaptay C., Kuznetsov S.A. // Plasmas & Ions. 1999. **2**. P. 45–56.
[https://doi.org/10.1016/S1288-3255\(00\)87686-8](https://doi.org/10.1016/S1288-3255(00)87686-8)
13. Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M. // Russ. J. Electrochem. 2007. **43**. P. 929–935.
<https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
14. Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M. // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. **2**. P. 57–62.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
15. Kushkhov Kh. B., Uzdenova A.S., Saleh M.A., Uzdenova L.A. // SOP Transactions on Physical Chemistry. 2014. **1**. P. 23–29.
<https://doi.org/10.15764/PCHE.2014.01004>
16. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996.
17. Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.
18. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д. Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ в расплавленном состоянии // Расплавы. 2015. № 6. С. 58–66.
19. Massalski T.B., Pops H. Phase diagrams. N.Y.: Academic Press, 1970.

20. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB_6 // *Surface Technol.* 1978. 7. P. 137–143.
21. Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N. // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. 50. P. 1745–1751.
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
22. Chukhvantsev D.O., Filatov E.S., Shurov N.I., Rozhentsev D.A. // *Inorg. Mater.* 2021. 57. P. 14–19.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521010039>
23. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
24. Храмов А.П., Шуров Н.И. Современные представления о составе оксифторидных комплексов алюминия и схемах их перестройки при электролизе криолит-глиноземных расплавов // *Расплавы.* 2014. № 1. С. 3–19.
25. Yu Y., Wang S., Li W., Chen Zh. // *Powder Technol.* 2018. 323. P. 203–207.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.049>

SYNTHESIS OF GADOLINIUM HEXABORIDE IN A CHLORIDE-OXIDE MELTS

D. O. Chukhvantsev¹, N. I. Shurov¹, E. V. Nikitina^{1, 2}, E. S. Filatov¹

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

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The possibility of synthesizing an ultrafine powder of gadolinium hexaboride from a chloride-oxide melt by electrochemical deposition of components on an inert cathode has been experimentally proven. Previously, a similar synthesis of borides was carried out in a chloride-fluoride melt, and anhydrous lanthanide fluorides, which are produced industrially by fluorination of oxides, were used as a source of lanthanum ions. Technological advantages of our melt are: exclusion of the intermediate redistribution of oxide fluorination; the possibility of electrolysis in air without an inert atmosphere; the use of the simplest design of the electrolyzer and the minimum set of cheap equipment. All this will significantly reduce the cost of the synthesized borides. All reagents were preliminarily prepared and certified by chemical analysis and X-ray diffraction analysis and were stored in an inert box until the experiment. The optimal parameters of the boride synthesis process were preliminarily determined: temperature and concentrations of B_2O_3 and Gd_2O_3 oxides; cathodic current densities in the production of gadolinium borides. The experiment was carried out in an air atmosphere. The simplest electrolyzer design consisted of: an inert molybdenum wire cathode, a graphite anode, and an aluminum crucible. First, a cleaning electrolysis was carried out at a current density of 0.3 A/cm^2 for 15 minutes to remove residual traces of moisture. The main electrolysis was carried out at a current density of 0.4 A/cm^2 for 4 hours, with the replacement of the working electrode with an interval of one hour. The resulting precipitate was washed by decantation in distilled water with acidified hydrochloric acid, then the solid phase was separated by vacuum filtration and dried. The phase composition and morphology of the obtained borides were identified by XRD, and the sizes of crystals and their shapes were determined by SEM. It is shown that during electrolysis, a mixture of two phases GdB_6 (cubic system, Pm-3m) and GdB_4 (tetragonal system, P4/mbm) is formed on the cathode. Chemical reactions of dissolution of boron and gadolinium oxides in calcium chloride due to interoxide interaction, as well as electrochemical gross reactions of formation of borides on the cathode are proposed.

Keywords: salt melt, calcium chloride, boron oxide, gadolinium hexaboride, borides

REFERENCES

1. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. *Boridy [Borides]*. М.: Atomizdat, 1975. [In Russian].
2. Matkovich V.I., Samsonov G.V., Hagenmuller P.L., Lundstrom T. *Boron and Refractory Borides*. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
3. Segawa K., Tomita A. // *J. Magn. Magn. Mat.* 1992. 104. P. 1233–1234.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)

4. Xu S., Jia F., Yang Y., Qiao L., Hu S., Singh D.J., Ren W. // *Phys. Rev. B*. 2019. **10**. P. 1–8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.104408>
5. Han W., Wang Z., Li Q., Liu H., Fan Q., Dong Y., Kuang Q., Zhao Y. // *J. Solid State Chem.* 2017. **256**. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.026>
6. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // *Electrochem. Commun.* 2005. **7**. P. 637–641. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2005.04.003>
7. Ali N. // *J. Appl. Phys.* 1988. **63**. P. 3583–3585. <https://doi.org/10.1063/1.340701>
8. Coles B.R., Cole T., Lambe J., Laurance N. // *Proc. Phys. Soc.* 1962. **79**. P. 84–86. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/1/312>
9. Hasan M., Sugo H., Kisi E. // *J. Alloys Compd.* 2013. **578**. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
10. Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.A. // *Crist. Eng. Comm.* 2010. **12**. P. 3923–3928. <https://doi.org/10.1039/c001167c>
11. Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R. // *J. Mater. Chem.* 1998. № 8. P. 2205–2207. <https://doi.org/10.1039/A802895H>
12. Kaptay C., Kuznetsov S.A. // *Plasmas & Ions*. 1999. **2**. P. 45–56. [https://doi.org/10.1016/S1288-3255\(00\)87686-8](https://doi.org/10.1016/S1288-3255(00)87686-8)
13. Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M. // *Russ. J. Electrochem.* 2007. **43**. P. 929–935. <https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
14. Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M. // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. **2**. P. 57–62. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
15. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Saleh M.A., Uzdenova L.A. // *SOP Transactions on Physical Chemistry*. 2014. **1**. P. 23–29. <https://doi.org/10.15764/PCHE.2014.01004>
16. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem* [State diagrams of binary metallic systems]. M.: Mashinostroeniye, 1996. [In Russian].
17. Zaikov Yu.P., Shurov N.I., Suzdaltsev A.V. *Vysokotemperaturnaya elektrokimiya kal'tsiya* [High-temperature electrochemistry of calcium]. Yekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013. [In Russian].
18. Chernov Ya.B., Filatov E.S., Zakiryanova I.D., Karimov K.R., Antonov B.D. *Vzaimodeystviye v sisteme CaCl₂–B₂O₃–CaO v rasplavlennom sostoyanii* [Interaction in the CaCl₂–B₂O₃–CaO system in the molten state] // *Rasplavy*. 2015. № 6. P. 58–66. [In Russian].
19. Massalski T.B., Pops H. *Phase diagrams*. N.Y.: Academic Press, 1970.
20. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB₆ // *Surface Technol.* 1978. **7**. P. 137–143.
21. Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N. // *Metall. Mater. Trans. B*. 2019. **50**. P. 1745–1751. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
22. Chukhvantsev D.O., Filatov E.S., Shurov N.I., Rozhentsev D.A. // *Inorg. Mater.* 2021. **57**. P. 14–19. <https://doi.org/10.1134/S0020168521010039>
23. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocrystallization of metals from melted salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
24. Khramov A.P., Shurov N.I. *Sovremennyye predstavleniya o sostave oksifloridnykh kompleksov al'yuminiya i skhemakh ikh perestroyki pri elektrolize kriolit-glinozemnykh rasplavov* [Modern ideas about the composition of aluminum oxyfluoride complexes and schemes of their restructuring during the electrolysis of cryolite-alumina melts] // *Rasplavy*. 2014. № 1. P. 3–19. [In Russian].
25. Yu Y., Wang S., Li W., Chen Zh. // *Powder Technol.* 2018. **323**. P. 203–207. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.049>