

УДК 54.057;54.061

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Д. О. Чухванцев<sup>1</sup>, \*, Н. И. Шуров<sup>1</sup>, И. Д. Закирьянова<sup>1</sup>, Е. С. Филатов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт 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 электросинтеза 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  $\text{CaB}_6$  в расплаве  $\text{NaCl-CaCl}_2$  [14].

В предыдущих исследованиях экспериментально была доказана возможность получения как индивидуальных боридов РЗМ ( $\text{LnB}_6$ ) [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  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  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.

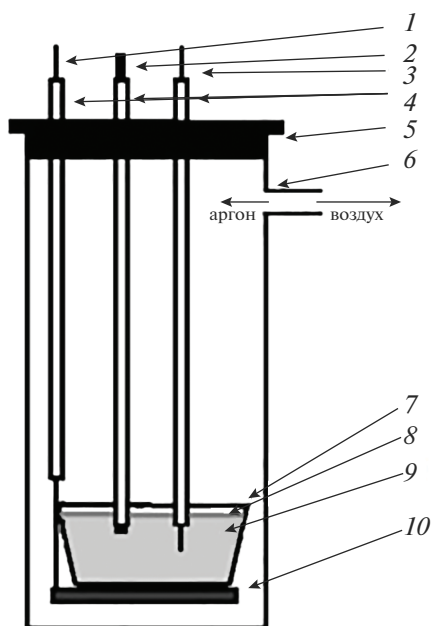
В отсутствие диаграмм состояния систем  $\text{CaCl}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ln}_2\text{O}_3$  и данных по растворимости оксидов лантаноидов в расплаве хлорида кальция практически невозможно описать механизм процесса электросинтеза. 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 электросинтеза боридов РЗМ в хлоридно-оксидных расплавах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали заранее приготовленные по известной методике соединения:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  квалификации “ч.” сушили при  $200^\circ\text{C}$  в вакууме, в течение 2 ч, затем плавляли в атмосфере аргона в корундовом тигле при  $850^\circ\text{C}$ .



**Рис. 1.** Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый токоподвод, 2 – молибденовый рабочий электрод, 3 – платиновый квазиэлектрод сравнения, 4 – алундовые трубки, 5 – резиновая пробка, 6 – кварцевая пробирка, 7 – стеклоуглеродный тигель-противоэлектрод, 8 – слой жидкого  $V_2O_3$ , 9 – хлоридно-оксидный расплав, 10 – графитовая подложка.

Оксид бора  $V_2O_3$  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.

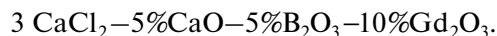
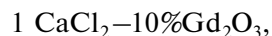
Оксид лантана  $La_2O_3$  “ч.д.а.” прокаливали при  $600^\circ C$  под вакуумом в течение 3 ч.

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 плавов 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 алундовые трубки.

В стеклоуглеродный тигель загружали необходимое количество реагентов (мас. %)  $CaCl_2 + 5\%V_2O_3 + 2\%CaO$  или  $CaCl_2 + 5\%V_2O_3 + 2\%CaO + 5\%La_2O_3$ . Данные системы были выбраны на основе анализа фазовых диаграмм  $Ca\text{--}V$  и  $La\text{--}V$ , в которых существуют только  $CaV_6$  и  $LaV_6$  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  $V_2O_3$  растворяется в  $CaCl_2$  только в присутствии  $CaO$  с образованием метабората кальция,

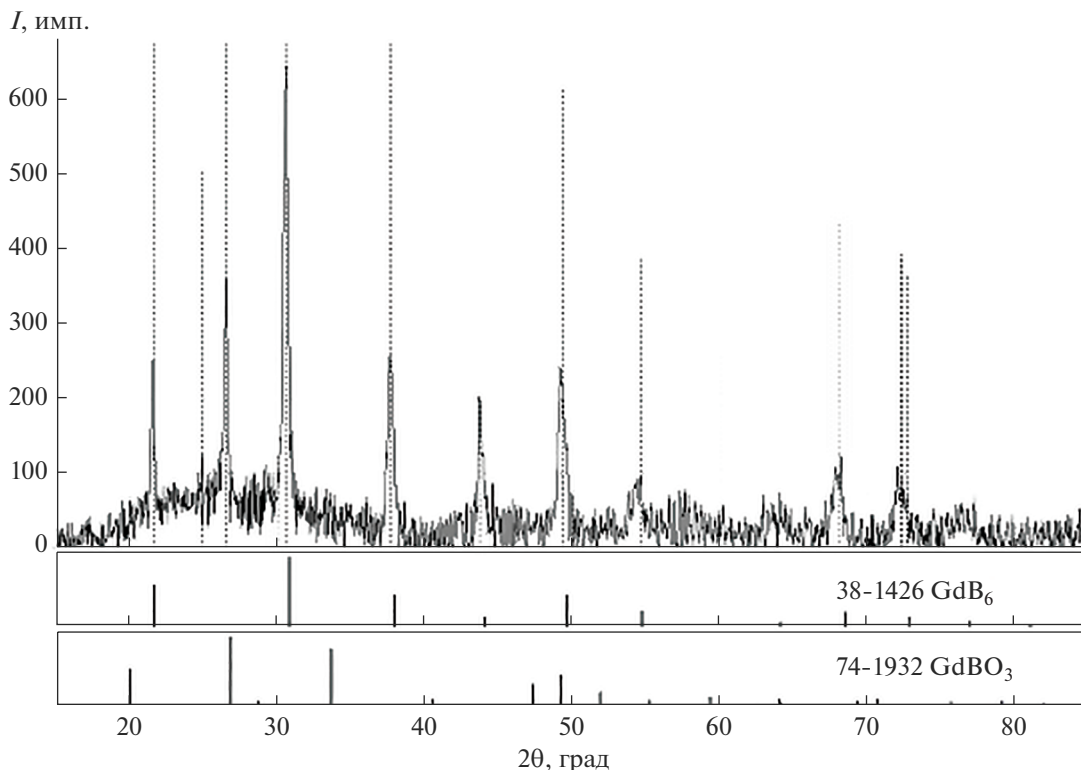
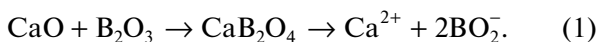


Рис. 2. Дифрактограмма катодного осадка после его первичной отмывки.

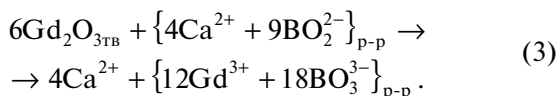
который диссоциирует на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{VO}_2^-$  по уравнению



Известны [3, 4] соединения моноборатов лантаноидов, которые чаще представляют в виде  $\text{LnVO}_3$ , которые растворяются в расплаве  $\text{CaCl}_2$  с одновременной диссоциацией:



Для настоящего исследования была выбрана система  $\text{CaCl}_2\text{--CaO--V}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ , в которой в процессе экспериментов по синтезу порошка борид гадолиния [16] с помощью РФА была обнаружена наиболее интенсивная линия  $\text{GdVO}_3$  (PDF Card No.: 74-1932) (рис. 2), образование которого, наиболее вероятно, происходит по обменной реакции между уже растворенным, диссоциированным  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :



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

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

На ИК-спектрах (рис. 3) можно наблюдать интенсивные полосы, соответствующие колебаниям групп  $\text{V--O}$  в  $\text{V}_3\text{O}_9$  в диапазоне  $756\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  [20].

На КРС-спектрах (рис. 4) можно наблюдать фон с наивысшей энергией при  $966 \text{ см}^{-1}$ , характерный для  $\text{GdVO}_3$ . Структура моноклинного  $\text{GdVO}_3$  состоит из группировок  $\text{V}_3\text{O}_9$  и тетраэдров  $\text{VO}_4$  [20, 21]. Смещение пиков относительно чистого  $\text{GdVO}_3$ , описанного в литературе, может быть обусловлено взаимодействием образца с влагой



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

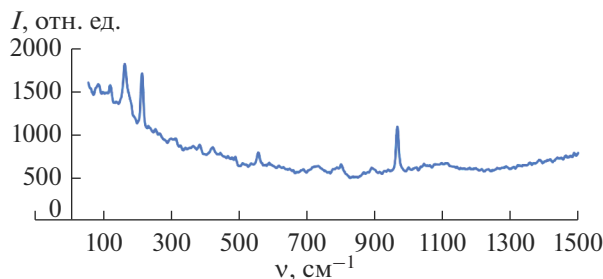


Рис. 4. КРС-спектр плава, взятого из расплава  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

при снятии спектров в атмосфере воздуха и присутствием других фаз. Таким образом, данные эксперименты подтвердили образование  $\text{GdBO}_3$  в застывшем плаве хлорида кальция только за счет взаимодействия с растворенным метабора́том кальция  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  по реакции (3). Диссоциация боратных комплексов в расплаве хлорида кальция в процессе нагрева до  $850^\circ\text{C}$  может приводить к образованию других комплексов, отличающихся от зафиксированных при комнатной температуре.

**Потенциостатические исследования.** Зная площадь рабочего электрода, мы вели его поляризацию с шагом  $0.05 \text{ A/cm}^2$  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  $0.2 \text{ A/cm}^2$  (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  $\text{CaB}_6$  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  $0.2 \text{ A/cm}^2$  (рис. 5, кривая 2) потенциал смещается в отрицательную сторону. Цвет осадка приобретает фиолетовый оттенок. Результаты РФА показали, что он соответствует фазе  $\text{LaB}_6$  согласно базе данных PDF-2.

Рассчитанные из свободных энергий Гиббса образования боридов при  $850^\circ\text{C}$ , взятых из программы HSC 6.0, потенциалы разложения  $\text{CaB}_6$  (0.138 В) и  $\text{LaB}_6$  (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  $\text{CaB}_6$  и  $\text{LaB}_6$  соответственно.

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

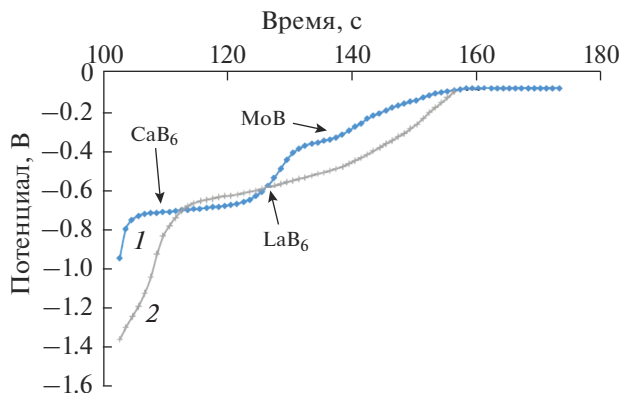


Рис. 5. Кривые выключения после поляризации расплавов различных составов на протяжении 100 с при плотности тока  $0.2 \text{ A/cm}^2$ : 1 –  $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ ; 2 –  $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{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

циалу реакции коррозии фазы  $\text{MoB}$  (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  $\text{La}^{2+}$ . На втором, почти горизонтальном, участке происходит растворение фазы  $\text{LaB}_6$ . Отсутствие площадки растворения фазы  $\text{MoB}$  на кривой 2 можно объяснить тем, что при высокой плотности тока и большом потоке ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{V}^{3+}$  к катоду фаза  $\text{MoB}$  не успевает накапливаться при первичном осаждении и сформировать свой фазовый слой, т. к. очень быстро закрывается растущей фазой  $\text{LaB}_6$ .

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  $\text{CaB}_6$  и  $\text{LaB}_6$  и этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого лантаноида из его оксида за счет катодной деполяризации при образовании борида.

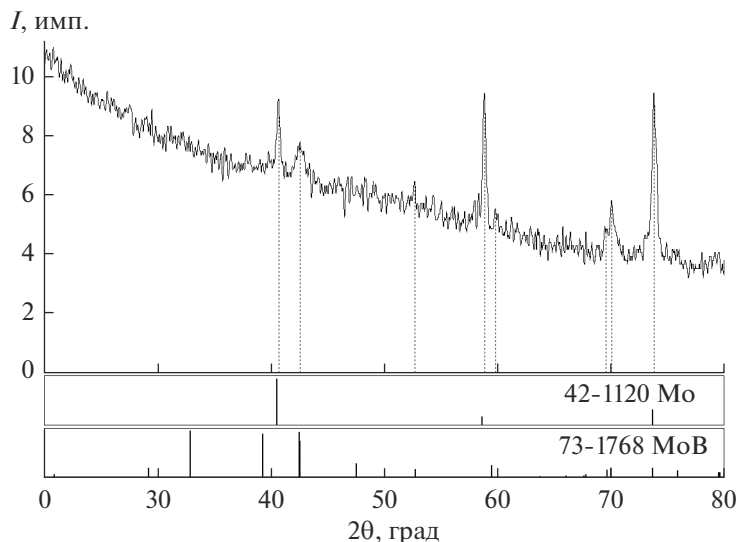


Рис. 6. Дифрактограмма поверхности рабочего электрода после проведения эксперимента.

С целью изучения электровосстановления боридов  $\text{CaB}_6$  и  $\text{LaB}_6$  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.

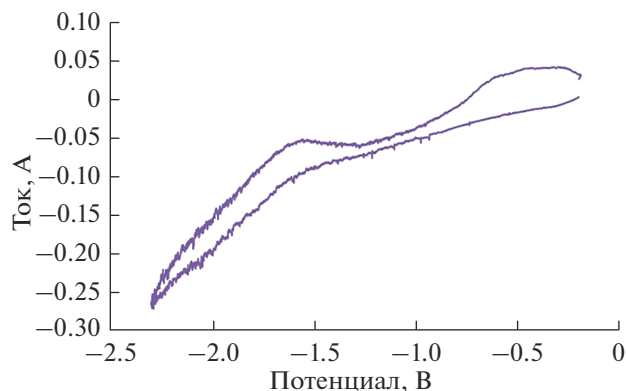


Рис. 7. ЦВА расплава  $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO}$ , снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от  $-0.2$  до  $-2.3$  В.

Это может быть связано с тем, что с ростом потенциала и увеличением потока ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$  к катоду последний быстро закрывается фазой борида. Это приводит к диффузионным затруднениям и образованию фазы  $\text{Mo}_2\text{B}$ , более бедной бором и имеющей более положительный потенциал относительно  $\text{MoB}$  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  $\text{La}^{3+}$ . Два анодных пика (при  $-1.25$  и  $-0.4$  В) предположительно связаны с растворением фаз гексаборида лантана и гексаборида молибдена соответственно.

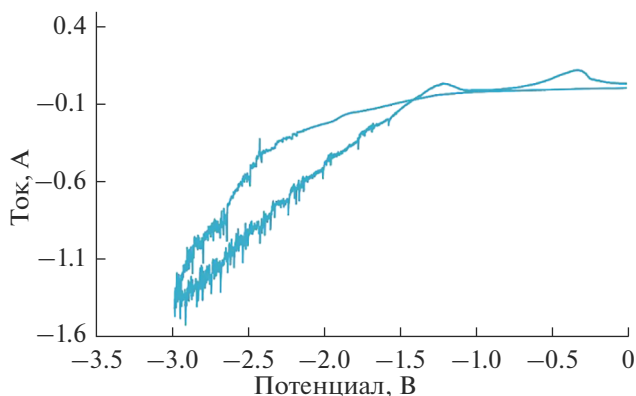


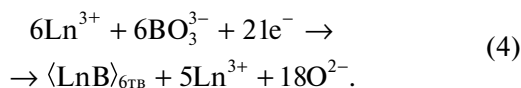
Рис. 8. ЦВА расплава  $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас. \% CaO} + 5 \text{ мас. \% La}_2\text{O}_3$ , снятая при скорости развертки 0.1 В/с в диапазоне поляризации от  $-0.2$  до  $-3$  В.

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<sub>6</sub> или LaB<sub>6</sub>, 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.

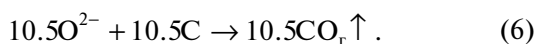
На данный момент невозможно описать все этапы многостадийного и необратимого процесса в рассматриваемых системах, к которому относится синтез боридов. Поэтому мы вынуждены представить процесс в виде суммарной реакции катодного электроосаждения по следующей схеме:



Далее ионы O<sup>2-</sup> вступают во взаимодействие с расплавленным {B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}<sub>ж</sub> на поверхности расплава CaCl<sub>2</sub>



Таким образом, в расплав поступают новые порции ионов [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> для электролиза. Оставшиеся ионы [O<sup>2-</sup>] из реакции (5) разряжаются на графитовом аноде



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит по реакции между CaO и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием метабората CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который диссоциирует на катион Ca<sup>2+</sup> и анионный комплекс [BO<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>. Оксид РЗМ растворяется за счет взаимодействия с комплексом [BO<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>, что приводит к образованию бората {Ln<sup>3+</sup> + BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>}<sub>ж</sub> 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<sub>6</sub>) and High Entropy Rare Earth Hexaborides/Borates (HE REB<sub>6</sub>/HE REBO<sub>3</sub>) 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 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>B<sub>6</sub> 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., Samarin A.N., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Samarin 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  $\text{SmB}_6$  // *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  $\text{CeB}_6$  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  $\text{CaB}_6$  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., Рожнецев 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  $\text{GdBO}_3$  // *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  $\text{GdBO}_3$  Nanopowders Doped with  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{LaB}_6$  // *Surf. Technol.* 1978. № 7. P. 137–143.
  23. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. С. 380.