

На правах рукописи

Чухванцев Денис Олегович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДОВ ЛАНТАНА,
ГАДОЛИНИЯ, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ
В ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель: **Филатов Евгений Сергеевич**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Кузнецов Сергей Александрович
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «13» ноября 2024 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=22260

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Гексабориды редкоземельных металлов (РЗМ) вызывают практический и научный интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление, низкий коэффициент линейного расширения в широком температурном диапазоне, способность поглощать тепловые нейтроны и особенностям магнитных свойств.

В частности, гексаборид лантана нашел применение в катодах-компенсаторах стационарных плазменных двигателей космических аппаратов. Высокие эмиссионные характеристики гексаборида лантана позволяют использовать его в качестве катодного материала в электронных микроскопах и микроанализаторах, а также ускорителях заряженных частиц (циклотронах, синхрофазотронах, электронных пушках), в установках для сварки тугоплавких металлов электронным лучом в вакууме, в печах с электронным подогревом.

Гексаборид гадолиния находит применение в качестве катодного эмиттера электронов. Известно, что гадолиний обладает высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, а борный каркас, находящийся в узлах решетки, который формируют октаэдры из ковалентно связанных атомов бора, обеспечивает ему высокие эксплуатационные возможности, что делает борид гадолиния одним из самых перспективных материалов для нейтронных адсорбционных экранов, как и борид европия.

Гексаборид самария описывают в литературе как полупроводник, в котором самарий обладает промежуточной валентностью (~2,6) и относится к классу Кондо-изоляторов с необычными термоэлектрическими и магнитными свойствами. В свою очередь CaB_6 и EuB_6 также вызывают интерес из-за своих магнитных свойств.

Основные технологии получения индивидуальных гексаборидов РЗМ, описанные в литературе, можно разделить на следующие группы: твердофазные методы синтеза, осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электрохимический и химический методы. Наиболее сложным является синтез смешанных гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов ($\text{Me}^*_{1-x}\text{Me}^{**}_x\text{B}_6$, где Me^* и Me^{**} – металлы). Поэтому на данный момент в литературе описаны только высокотемпературные методы. Они требуют применения особых термостойких материалов, сложного оборудования, дорогостоящего сырья и являются энергозатратными. Смешанные гексабориды обладают улучшенными свойствами относительно индивидуальных соединений. Например, в $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{B}_6$ снижается эффективная работа выхода электрона относительно PrB_6 , а в $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{B}_6$ улучшается термоэлектронная эмиссия

относительно LaB_6 . В связи с этим необходимо создавать новые перспективные энерго- и ресурсосберегающие способы синтеза, среди которых нами выбран синтез в расплавленных солях. Для его реализации не требуется специального оборудования и высоких температур, как в случае твердо- и газофазных методов, а также метода самораспространяющегося синтеза. Краткий обзор существующих методов получения индивидуальных и смешанных гексаборидов редкоземельных металлов показывает необходимость поиска и реализации новых более простых и малозатратных способов получения благодаря их возрастающему использованию в различных отраслях современной техники.

Целью диссертационной работы является разработка научно-практических основ технологии электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов РЗМ (LnB_6 , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) и смешанных гексаборидов кальция и РЗМ ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) в хлоридно-оксидных расплавах на основе CaCl_2 .

Для её достижения были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить условия растворения оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция методом изотермического насыщения.
2. Исследовать процесс образования гексаборидов кальция и лантана на серебряном катоде посредством циклической вольтамперометрии (ЦВА).
3. Основываясь на экспериментальных и литературных данных, подобрать оптимальные условия для процесса электрохимического синтеза LnB_6 и $\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$.
4. Провести электросинтез индивидуальных и смешанных гексаборидов РЗМ в выбранных хлоридно-оксидных расплавах на молибденовом катоде и аттестовать продукты электролиза различными методами.

Методология и методы исследования

В работе выбран и применен метод изотермического насыщения, как один из самых простых способов исследования растворимости различных добавок в солевых расплавах. При проведении электрохимических исследований использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электросинтез проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Для аттестации продуктов электролиза, исходных реактивов и плавов использовали различные методики:

- рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполнялся на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200 методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2. Излучение – медное, хроматизированное кремниевым монохроматизатором, диапазон измерений(2θ) – $15 \dots 90^\circ$, ширина щелей: 1мм и 0,25 мм;

- сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) в режиме обратно - рассеянных электронов (BSE) и энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMU (Tescan, s.r.o., Чехия);
- масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP–МС) проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (PerkinElmer, США);
- спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) проводили на рамановском микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия);
- гранулометрию проводили на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

Расчёты напряжений разложения оксидов и изменения энергии Гиббса различных реакций производились исходя из справочных данных программы HSC версии 6.0.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Впервые хлоридно-оксидные расплавы, типа $\text{CaCl}_2 - \text{CaO} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ использованы для электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов лантана и гадолиния, а также смешанных гексаборидов кальция и РЗМ ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$, где Ln =La, Sm, Eu).

Исследованы процессы растворения оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция и электросинтеза гексаборидов РЗМ на серебряном и молибденовом катодах.

Впервые показано, что наличие плотного слоя из аморфного оксида бора находящегося на поверхности расплава хлорида кальция (из-за разности плотностей) препятствует протеканию процессов гидролиза.

Практическая значимость работы.

Результаты диссертационного исследования могут служить научной основой для разработки новой электрохимической технологии синтеза гексаборидов редкоземельных элементов различного функционального назначения в хлоридно-оксидных расплавах.

Экспериментально установлены оптимальные параметры (плотность тока, концентрация компонентов) электрохимического синтеза как индивидуальных, так и смешанных гексаборидов в хлоридно-оксидных расплавах.

Достоверность результатов обусловлена тщательной проработкой вопросов, связанных с подготовкой и проведением экспериментальной работы, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью полученных данных.

Апробация результатов

Результаты работы представлены на конференциях с международным участием: 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (2018), XXI Менделеевский съезд общей и прикладной химии (2019), XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (2020), Международная конференция "MELTS" (2021), первый всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (2022).

Публикации:

По результатам исследований опубликовано 12 печатных работ, среди которых 4 публикации в журналах из перечня ВАК, 6 тезисов на конференциях и 2 патента РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- реакции растворения оксидов РЗМ и бора в расплаве хлорида кальция;
- закономерности электроосаждения боридных соединений в хлоридно-оксидных расплавах $x\text{CaCl}_2 - (1-x)\text{CaO}$;
- параметры электрохимического синтеза индивидуальных и смешанных гексаборидов в хлоридно-оксидном расплаве на инертном катоде;
- результаты аттестации полученных индивидуальных и смешанных гексаборидов РЗМ.

Личный вклад соискателя состоял в обсуждении задач и целей настоящего исследования совместно с научным руководителем д.х.н. Филатовым Е.С. и соавтором опубликованных работ к.х.н. Шуровым Н.И., подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении результатов, оформлении их в виде статей, тезисов и патентов. Аттестация полученных образцов осуществлялась в Центре коллективного пользования «Состав вещества» на базе ИВТЭ УрО РАН.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из: введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включает 26 таблиц, 59 рисунков. Библиографический список содержит 173 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показана научная, теоретическая и практическая значимость, описаны методология и основные методы исследования, приведена информация о публикациях и апробации полученных результатов, структуре, объеме диссертации и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены основные сведения об особенностях структуры гексаборидов и их свойствах. Подробно описаны основные способы получения гексаборидов, которые представлены в литературных источниках: твердофазные методы синтеза, осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электрохимический и химический. На основании анализа литературных сведений о способах синтеза гексаборидов металлов сделаны выводы о существенных преимуществах электрохимического метода с использованием в качестве реакционных сред расплавленных солевых электролитов. Он более экономичен и технологичен, поскольку для его практической реализации требуются относительно недорогие реактивы и конструкционные материалы, невысокие температуры, достаточно хорошо разработанное электрохимическое оборудование. При электрохимическом получении гексаборидов в основном используются хлоридные или хлоридно-фторидные расплавы. При этом требуется создание над расплавами защитной газовой атмосферы и тщательный подбор материалов электрохимической ячейки (электролизера). В настоящее время поиск новых реакционных сред для электрохимического синтеза гексаборидов металлов является актуальной и практически важной задачей. В диссертационной работе, на основании анализа результатов отечественных и зарубежных ученых и проведённых нами предварительных опытов, рассмотрены хлоридно-оксидные электролиты на базе расплавленного хлорида кальция, которые лишены упомянутых выше недостатков и позволяют синтезировать как индивидуальные (LnB_6 , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$), так и смешанные гексабориды кальция и РЗМ ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$).

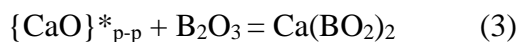
Во **второй главе** подробно описана подготовка исходных реактивов, использованных в экспериментальных исследованиях. Изучены условия растворения оксидов лантаноидов ($\text{La}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) в расплаве хлорида кальция и стадии процесса образования гексаборидов редкоземельных металлов в процессе электролиза.

Растворение оксида лантаноида в реакционной среде на основе расплавленного хлорида кальция

Товарный хлорид кальция всегда содержит связанную воду, что в процессе его нагрева приводит к образованию оксида кальция по реакциям (1, 2), растворимость которого в расплаве хлорида кальция достигает 18,5 мол.% при температуре 850 °С, согласно диаграмме состояния $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$.



Из литературных данных известно, что аморфный оксид бора не растворяется в расплаве обезвоженного хлорида кальция. Растворение происходит только при условии одновременного присутствия в расплаве оксидов кальция и бора. В результате взаимодействия этих двух оксидов образуется метаборат кальция по реакции:



Звездочкой здесь и далее отмечены ионы и ионные комплексы, находящиеся в расплаве.

На примере оксида гадолиния мы изучили растворение оксидов редкоземельных металлов в реакционной среде на основе расплавленного хлорида кальция.

Для обезвоживания хлорида кальция его плавил в кварцевой круглодонной пробирке при 850 C^0 в атмосфере аргона и на протяжении не менее 2 ч барботировали через его расплав хлороводород (далее по тексту CaCl_2 безв). После этого удаляли избыток растворённого HCl барботированием аргона через расплав в течении 10 минут. Затем в расплав добавляли необходимое количество оксидов. Для исследования были выбраны следующие системы: **1**– CaCl_2 безв–10 масс. % Gd_2O_3 ; **2**– CaCl_2 безв– 5 масс % B_2O_3 – 10 масс. % Gd_2O_3 ; **3** – CaCl_2 безв– 5 масс. % CaO– 5 масс. % B_2O_3 – 10 масс. % Gd_2O_3 .

Полученные расплавы перемешивали аргоном на протяжении 2 ч и выдерживали не менее 1 ч, чтобы все не растворившиеся частицы осели на дно кварцевой пробирки. Из средней части расплава отбирали капилляром пробы. Анализ застывших и растертых солевых плавов проводили методами КРС и ИКС.

Во всех трёх системах после выдержки на дне кварцевой колбы оставался белый осадок. Анализ КРС показал, что он соответствует фазе Gd_2O_3 .

В системах CaCl_2 безв – 10 масс. % Gd_2O_3 и CaCl_2 безв – 5 масс. % B_2O_3 – 10 масс. % Gd_2O_3 не обнаружено следов растворения оксида бора.

Инфракрасный спектр поглощения для состава CaCl_2 безв – 5 масс. % CaO – 5 масс. % B_2O_3 – 10 масс. % Gd_2O_3 представлен на рисунке 1.1. Он содержит интенсивные полосы поглощения в диапазоне $756\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям групп В–О в B_3O_9 . На спектре КРС (рисунок 1 (2)) зафиксирован фон с энергией при 966 см^{-1} , характерный для GdBO_3 . Структура моноклинного GdBO_3 состоит из группировок B_3O_9 и тетраэдров BO_4 . Смещение пиков относительно чистого GdBO_3 , описанного в литературе, может быть обусловлено взаимодействием образца с влагой при снятии спектров в атмосфере воздуха и присутствием других фаз.

С учётом экспериментальных и литературных данных можно представить следующую схему растворения оксида лантаноида в расплаве хлорида кальция. Оксид бора ($\sim 1,83\text{ г/см}^3$) находится на поверхности расплава хлорида кальция ($\sim 2,1\text{ г/см}^3$) из-за

разности их плотностей, а оксид лантаноида находится на дне пробирки. Поэтому их прямое взаимодействие маловероятно и не приводит к растворению Ln_2O_3 даже при перемешивании расплава.

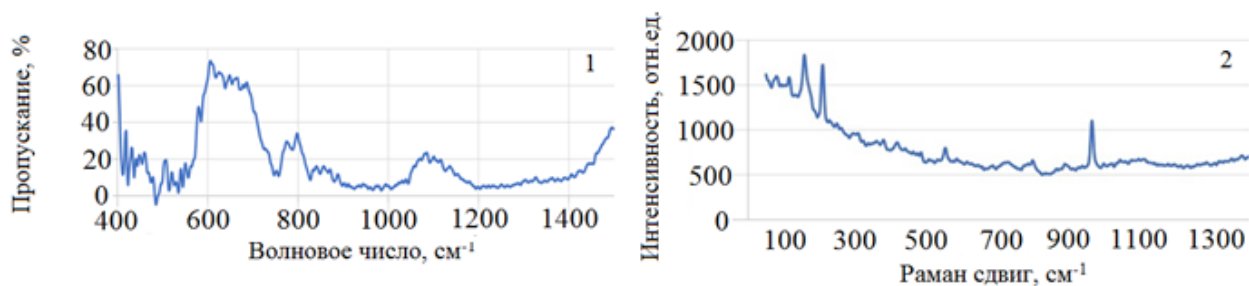
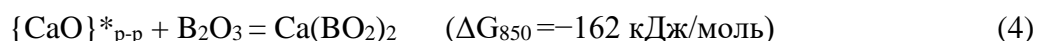


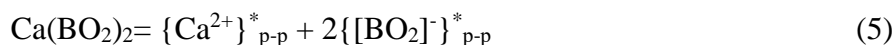
Рисунок 1. Спектры застывшего расплава CaCl_2 безв – CaO – B_2O_3 – Gd_2O_3 : ИКС– (1); КРС– (2)

Изначально растворяется оксид кальция. В настоящее время не существует прямых спектроскопических методов определения состава комплексов бора и кальция в использованных нами солевых расплавах непосредственно после его растворения. Термодинамические расчеты для оксида кальция при растворении в CaCl_2 предполагают его переход в различные оксихлоридные комплексы типа $[\text{Ca}_2\text{OCl}_6]^{4-}$. Комплексы, в которых находится лантаноид после растворения в хлоридно-оксидном расплаве, в литературе не описаны. Далее будет показано, что в подобных расплавах образование оксихлорида РЗМ в присутствии оксида бора не происходит. Мы связываем это с наличием на поверхности расплава CaCl_2 плотного слоя B_2O_3 , который препятствует протеканию гидролиза хлорида кальция.

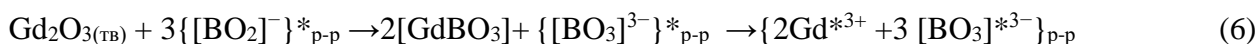
Растворенный в расплаве хлорид кальция вступает в реакцию с B_2O_3 , что приводит к появлению бората кальция.



Диссоциацию боратных соединений в литературе описывают следующим образом:



Затем происходит взаимодействие оксида лантаноида с растворенным анионным комплексом типа $\{[\text{BO}_2]^{2-}\}^*$, что приводит к образованию бората лантаноида, по следующей реакции:



Электрохимические исследования

Для экспериментов была изготовлена трёхэлектродная электрохимическая ячейка, которая показана на рисунке 2.

Так как в системе Ag-V не образуются химические соединения, в качестве рабочего электрода (катода) была использована индифферентная серебряная проволока диаметром 1 мм. Тигель из стеклоглериода служил противэлектродом (анодом). В качестве электрода сравнения использован хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (2,5 мол. %) + (0.5 KCl – 0.5 NaCl).

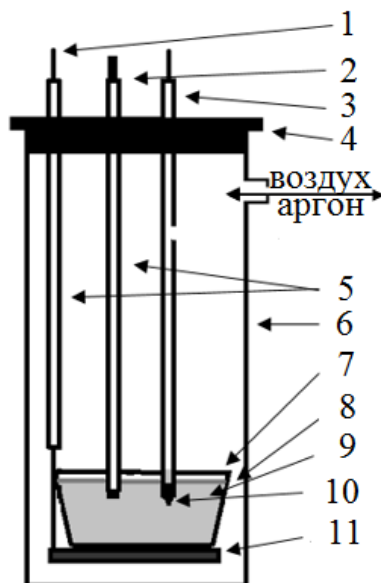
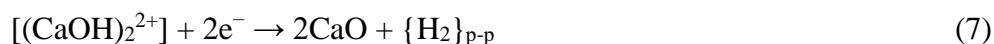


Рисунок 2. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый токоподвод; 2 – серебряный рабочий электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 4 – резиновая пробка; 5 – алундовые трубки; 6 – кварцевая пробирка; 7 – стеклоглериодный тигель – противэлектрод; 8 – слой жидкого В₂О₃; 9 – расплав; 10 – мембрана из прокалённого асбеста; 11 – графитовая подложка.

Загрузку реагентов в стеклоглериодный тигель производили на воздухе, что могло приводить к появлению соединений CaOHCl и CaO в процессе нагрева расплава хлорида кальция. Для данной серии экспериментов были выбраны следующие составы расплавов: **1** – CaCl_{2 безв}; **2** – CaCl_{2 безв} + 10 масс. % В₂О₃; **3** – CaCl_{2 безв} + 5 масс. % CaO + 10 масс. % В₂О₃; **4** – CaCl_{2 безв} + 5 масс. % CaO + 10 масс. % В₂О₃ + 5 масс. % La₂О₃.

После установления стационарного потенциала на рабочем электроде с помощью AUTOLAB 302N снимали кривые ЦВА, а затем проводили потенциостатический электролиз при выбранных потенциалах.

На рисунке 3.1 представлены кривые ЦВА для расплава CaCl_{2 безв} в диапазоне развертки потенциала от 0 до -2,1 В. Согласно литературным данным, катодная волна при потенциале -0,6 В связана с восстановлением CaO из комплекса $\{[(CaOH)_2^{2+}]_{p-p}\}$ по следующей реакции:



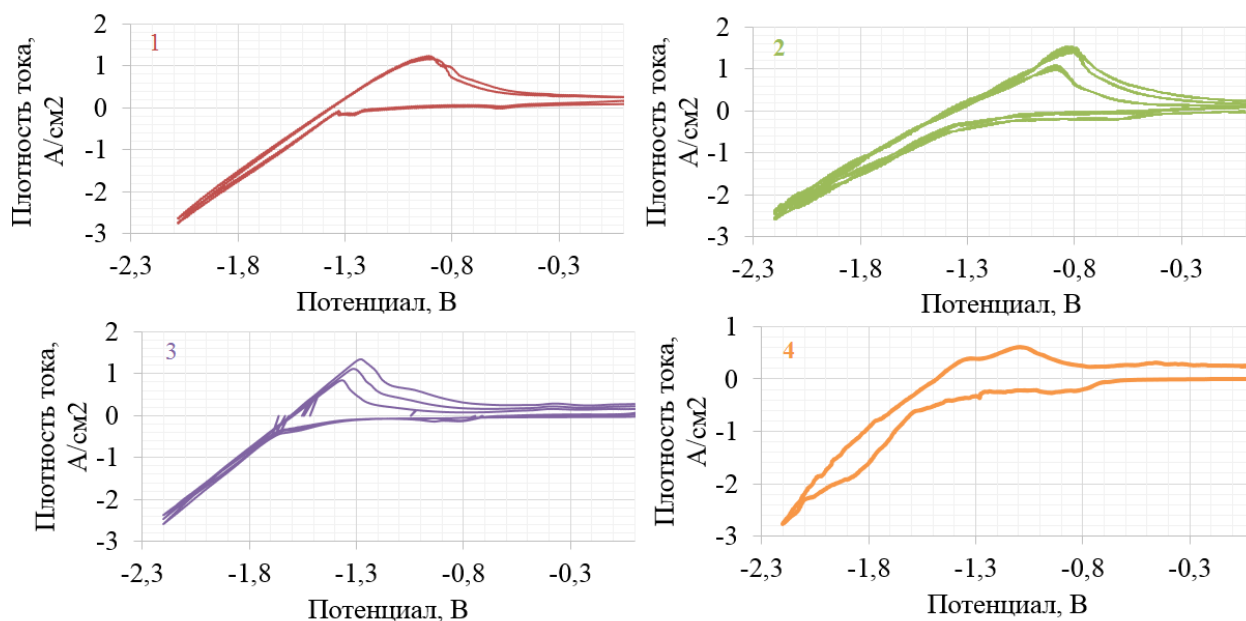


Рисунок 3. ЦВА-кривые расплавов **1** – CaCl_2 безв.; **2** – CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 ; **3** – CaCl_2 безв. + 10 масс.% B_2O_3 + 5 масс. % CaO ; **4** – CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 + 5 масс. % CaO + 5 масс. % La_2O_3 . Скорость сканирования 0,5 В/с. $T=820^\circ\text{C}$

При потенциале -1,26 В происходит адсорбция кислорода на поверхности серебряного катода по обратимой реакции:



Реакции (7, 8) в CaCl_2 безв. являются следствием процессов гидролиза, поэтому высота волн, которые с ними связаны, может варьироваться от эксперимента к эксперименту.

Катодная волна при потенциале -1,36 В обусловлена разряжением ионов кальция из CaO по следующей реакции:



При обратном ходе катодной поляризации пик вблизи потенциала -0,95 В соответствует растворению Ca с поверхности катода.

Введение 10 масс. % B_2O_3 в расплав CaCl_2 безв. не приводит ни к каким видимым изменениям на ЦВА-кривых (рисунок 3.2).

При добавлении 10 масс. % B_2O_3 в расплав CaCl_2 безв. + 5 масс. % $\{\text{CaO}\}_{\text{р-р}}$ появляются три катодных волны при потенциалах -0,8 В и -0,95 В и -1,68 В на ЦВА (рисунок 3.3). Электролиз в этом расплаве проводили при потенциалах -0,8 В, -1,0 В, -1,25 В в течение 30 минут. После проведения эксперимента при потенциале -0,8 В визуально на серебряном катоде осадка не обнаружено. При исследовании поверхности электрода методом КРС найдены спектры, соответствующие α и β – бору (рисунок 3.4). Таким образом, можно

связать появившуюся волну на ЦВА при потенциале -0,8 В с началом разрядки ионов бора.

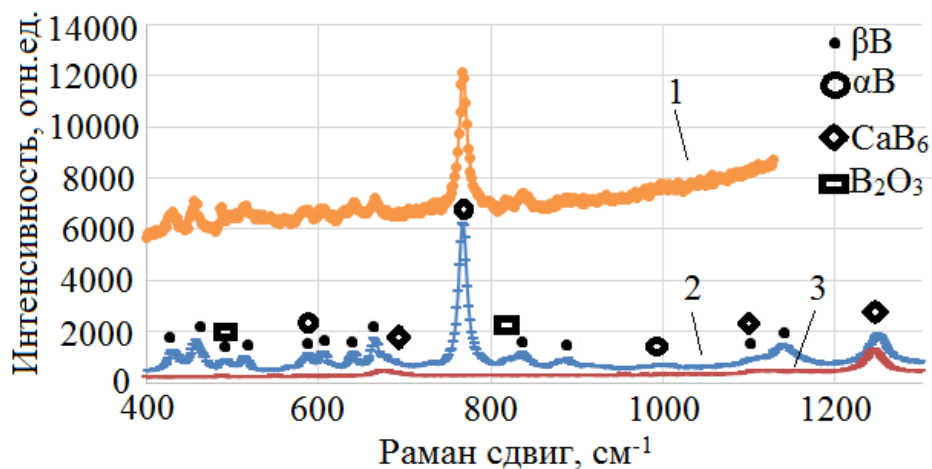


Рисунок 4. Спектры КРС поверхности серебряного катода после проведения электролиза в расплаве CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 + 5 масс. % CaO при потенциалах (В): 1 — -0,8; 2 — -1,0; 3 — -1,35. $T=820^\circ\text{C}$

После электролиза при потенциале -1,0 В на поверхности катода обнаружен темный осадок. При исследовании поверхности электрода методом КРС найдены рефлексы соответствующие α и β бору и гексабориду кальция (рисунок 4). Таким образом, пик, появившийся при потенциале -0,95 В (рисунок 3.3), связан с началом совместного разрядки ионов бора и кальция. При исследовании поверхности электрода после электролиза проведенного при потенциале -1,35 В методом КРС найдены рефлексы соответствующие гексабориду кальция (рисунок 4).

На кривых 4 рисунка 3, относящихся к расплаву CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 + 5 масс. % CaO + 5 масс. % La_2O_3 , сохраняются катодные пики при потенциалах -0,8 В и -0,95 В и катодная волна -1,6 В. В этом электролите провели электролиз при потенциале -1,6 В на протяжении 30 минут. При визуальном осмотре на серебряном катоде обнаружен продукт сиреневого цвета. После его промывки в дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой (10 масс. %) был проведен его РФА (рисунок 5). На дифрактограмме обнаружены все линии, соответствующие простой кубической сингонии (фаза гексаборида), соотношение интенсивностей которых наилучшим образом согласуется с данными для фазы LaB_6 , так же найдены наиболее интенсивные рефлексы типичные для фазы серебра, которое являлось материалом катода. Таким образом, можно утверждать, что пик при потенциале -0,95 В соответствует началу соосаждения ионов бора и лантана.

При потенциале -1,6 В начинается волна разрядки ионов La, а при потенциале -1,85 В соосаждение ионов La и Ca (рисунок 3.4).

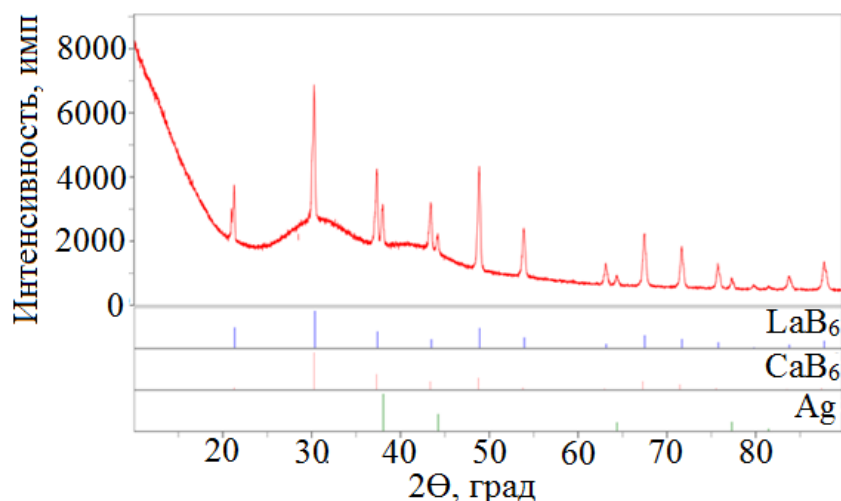


Рисунок 5. Дифрактограмма осадка, полученного из расплава CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 + 5 масс. % La_2O_3 + 5 масс. % CaO на серебряном катоде vs Ag/AgCl (2,5 мол. %) + 0.5 NaCl – 0.5 KCl после потенциостатического электролиза (-1,7 В). $T=820^\circ\text{C}$

Обобщая экспериментальные данные, получаем следующую последовательность зарождения и роста фаз катодного осадка. Ионы бора первыми разряжаются на катоде при потенциале $\sim -0,8$ В из анионного комплекса $\{[\text{BO}_2]^- \}_{\text{p-p}}$, который появляется в результате растворения оксида бора по реакции:



При дальнейшей катодной поляризации на слое атомов бора, при небольшом сдвиге потенциала в отрицательную сторону ($\sim -0,2$ В), начинается соосаждение ионов металла и бора с химическим образованием фазы LnB_6 на поверхности катода по реакции:



где Me – La, Gd, Sm, Eu, Ca

Значения изменения энергии Гиббса для реакции (11) представлены в таблице 1..

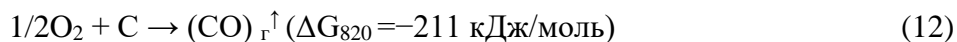
Таблица 1. Изменение энергии Гиббса для реакции (37) образования MeB_6 (где Me – La, Gd, Sm, Ca) из элементов, при температуре 820°C

металл(Me)	$-\Delta G_{\text{MeB}_6}$, кДж/моль
La	82
Gd	127
Sm	197
Ca	90

Разряжение ионов металла начинается при более положительных потенциалах, чем в отсутствие бора, за счёт деполяризации при образовании гексаборидов. Их величины

близки для кальция и лантаноидов. Согласно данным А.Н. Барабошкина, при близких потенциалах осаждения элементов состав соединения зависит от отношения концентраций компонентов в расплаве, в нашем случае оксидов кальция и лантаноида.

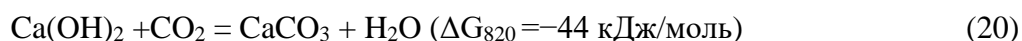
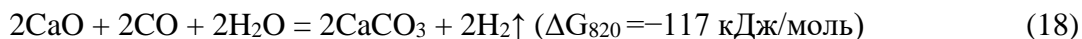
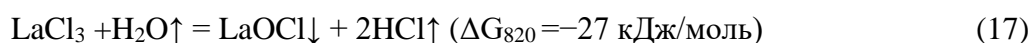
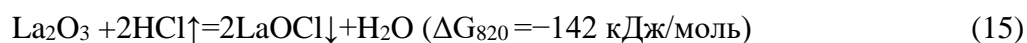
Ионы O^{2-} разряжаются на графитовом аноде и взаимодействуют с ним по реакциям (12, 13), в результате чего выделяется смесь газов CO и CO₂.



При 850 °С в условиях равновесия газовой фазы CO - CO₂ с углеродом образуется 92% CO, по реакции Будуара (14).



В третьей главе рассмотрены условия получения боридов РЗМ электрохимическим методом на примере систем La–В и Gd–В и образования оксихлоридов РЗМ и карбоната кальция в расплаве CaCl₂ – La₂O₃. Эксперименты по поиску условий образования оксихлоридов РЗМ и карбоната кальция в расплаве CaCl₂ обусловлены термодинамическими данными:



Экспериментальная методика электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов редкоземельных металлов.

Была подготовлена двухэлектродная электрохимическая ячейка, которая представлена на рисунке 6. Площадь графитового анода была 75 см², катода из молибденовой проволоки – 10 см².

Как показано ранее, для растворения оксида бора в расплаве хлорида кальция необходима добавка оксида кальция. В связи с этим в данной серии экспериментов использовали CaCl₂ без дополнительного обезвоживания. Кроме того, загрузку реагентов проводили в атмосфере воздуха, поэтому в результате протекания процессов гидролиза в расплаве CaCl₂, в процессе нагрева образовывался CaO.

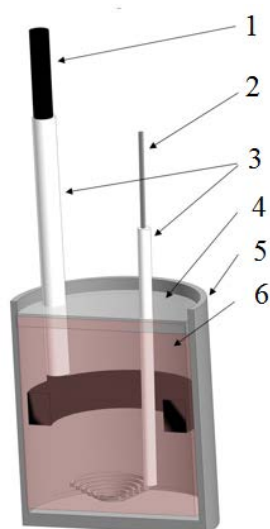


Рисунок 6. Схема электрохимической ячейки: 1–графитовый анод; 2–молибденовый катод; 3–корундовые чехлы; 4 – оксид бора; 5– корундовый тигель; 6 – расплав

Для электрохимического синтеза индивидуальных боридов были использованы следующие составы электролитов:

1. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$;
2. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% Gd}_2\text{O}_3$;

В корундовый тигель загружали необходимое количество хлорида кальция, оксида лантаноида и помещали его в шахтную печь, которую плавно нагревали. После установления в рабочей зоне температуры 830°C проводили очистной электролиз при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$. За это время из расплава удалялась влага, катионы водорода восстанавливались на катоде. Образующийся водород сгорал, мы наблюдали вспышки над расплавом. Примерно через 15 минут вспышки прекращались, молибденовый катод заменяли новым из того же материала.

Затем проводили электролиз при постоянной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течение одного часа. Несколько раз повторяли замену катода в расплаве, увеличивая ступенчато плотность тока на $0,1 \text{ A/cm}^2$ до тех пор, пока она не достигла величины $0,5 \text{ A/cm}^2$. Каждый раз катод, извлечённый из ячейки после электролиза длительностью в 1 час, визуальнo анализировали на присутствие осадка.

После охлаждения до комнатной температуры отделяли полученный продукт от катода и остатков затвердевшего электролита, промывая его в дистиллированной воде. Полученный в результате этого раствор с порошкообразным осадком подкисляли соляной кислотой (10 масс. % HCl) и кипятили 15 минут. Затем с помощью декантации отделяли твёрдую фазу и ее промывали водой. Осадок сушили и определяли его химический и фазовый состав.

Результаты электрохимического синтеза гексаборида лантана

При пропускании тока плотностью 0,2 А/см² и выше в расплаве, содержащем La₂O₃, на катоде обнаружен осадок светло-сиреневого цвета с металлическим блеском. На рисунке 7 в приведена дифрактограмма осадка, полученного при 0,2 А/см². Соотношение интенсивностей всех линий на ней совпало с эталонными значениями для фазы гексаборида лантана (кубическая сингония pm-3m, 75>1414 LaB_{5,832}) из базы данных PDF-2.

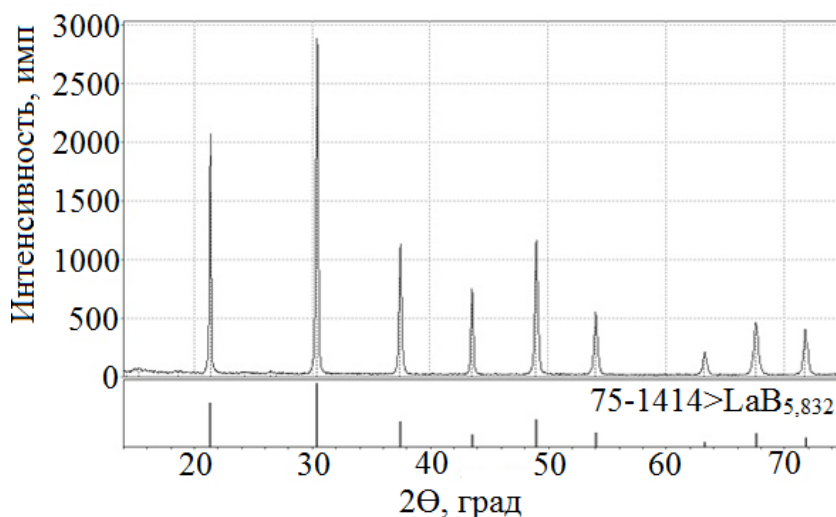


Рисунок 7. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока 0,2 А/см² в расплаве CaCl₂ + 15 масс. % В₂O₃ + 5 % La₂O₃

Элементный химический анализ (ICP-МС) продуктов электролиза, проведенного при плотностях тока 0,2; – 0,5 А/см² показал, что содержание В и La в них соответствует формуле LaB₆ и находится в пределах области гомогенности этого соединения.

Выход по току (ВТ), рассчитывали по формуле:

$$BT = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\%, \quad (21)$$

где: n – число электронов, участвующих в электродном процессе, e; M – молярная масса полученного соединения, г/моль; F = 26,8 — число Фарадея, А/ч; m_f – масса фактически осаждённого материала, г.; t = время проведения электролиза, ч; I – сила тока, А.

Полученные величины ВТ приведены в таблице 2. Наиболее эффективной оказалась плотность тока 0,4 А/см².

Таблица 2. Выход по току LaB₆, полученного при различных плотностях тока

Плотность тока, А/см ²	0,2	0,3	0,4	0,5
ВТ, %	18,8	30,6	86,3	44,8

Результаты электрохимического синтеза гексаборида гадолиния

При плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ обнаружен осадок темного цвета. На его дифрактограмме (рисунок 8) все линии соответствуют простой кубической сингонии $R\bar{m}-3m$. Соотношение интенсивностей совпало с эталонными значениями фазы GdB_6 (38-1426, кубическая сингония, $R\bar{m}-3m$) из базы данных PDF-2. С ростом угла отражения (Θ) происходит уширение линий. Это связано с наличием небольшого количества примесной фазы CaB_6 (74-108, кубическая сингония, $R\bar{m}-3m$).

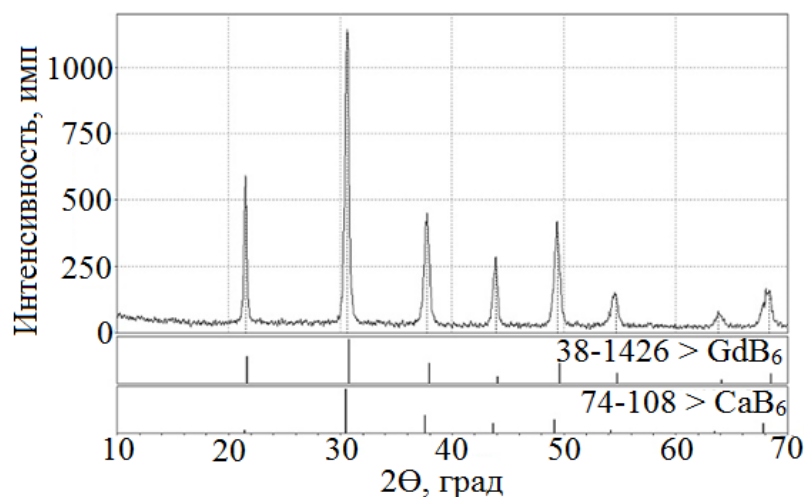


Рисунок 8. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

При плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, согласно результатам РФА (рисунок 9), происходит совместное образование гексаборида и тетраборида гадолиния

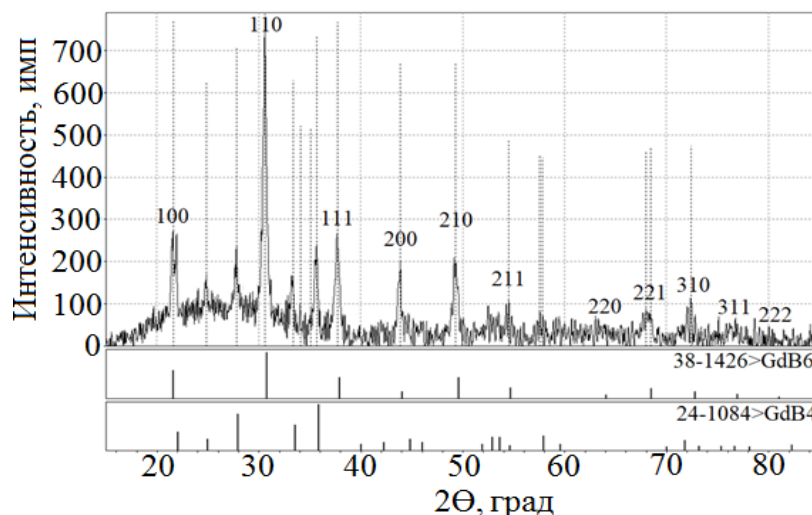


Рисунок 9. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Обнаружены линии, соответствующие примитивной кубической сингонии, кроме наименее интенсивной с индексами 222 и наиболее интенсивные рефлексы,

соответствующие тетрагональной сингонии, соотношение интенсивностей лучше всего согласуется с эталонными для фаз GdV_6 (38-1426, кубическая сингония, $Pm\bar{3}m$) и GdV_4 (тетрагональная сингония, $P4/mbm$) из базы данных PDF-2.

Так как тетрабориды и гексабориды имеют разную структуру кристаллов, то их легко отличить друг от друга при микроскопическом анализе (рисунок 10).

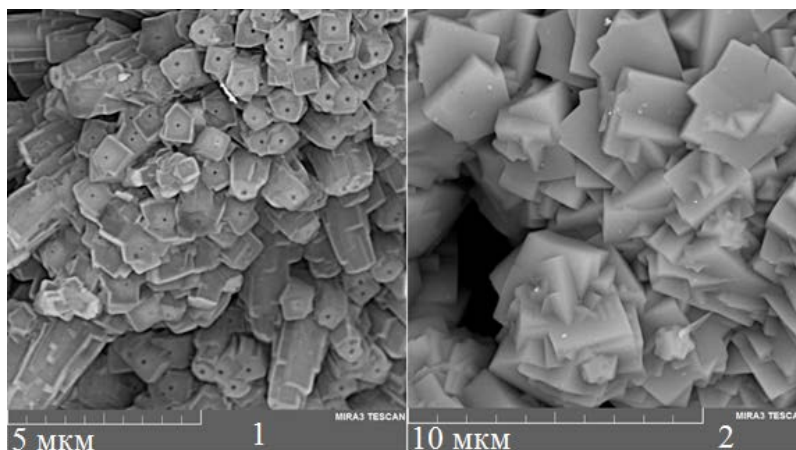


Рисунок 10. СЭМ – изображение продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$. 1 – GdV_4 ; 2 – GdV_6

С помощью элементного химического анализа продуктов электролиза, полученных при различных плотностях тока ($0,2; 0,3; 0,4 \text{ A/cm}^2$), установлено, что содержание бора и гадолиния в них не соответствует стехиометрической формуле GdV_6 .

Гексаборид гадолиния образуется при плотности тока $0,20 \text{ A/cm}^2$ и выше. В отличие от LaV_4 существует область гомогенности фазы тетрабората гадолиния, что обуславливает двухфазность продукта электролиза. Наличие большого количества кальция в полученном продукте, согласно результатам энергодисперсионного (EDX) и элементного химического анализов, а также смещение значений постоянной решётки относительно гексаборида гадолиния, вычисленное на основании данных РФА, говорят об образовании двух смешанных боридов CaGdV_6 и CaGdV_4 . При этом, по данным EDX, присутствие кальция в решётке тетраборида значительно выше.

Для расчётов выхода по току использовали соотношение элементов, определенное при анализе методом ICP-МС, результаты записаны в таблице 3.

Таблица 3. Выход по току для осадка, полученного при различных плотностях тока в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Плотность тока, A/cm^2	0,2	0,3	0,4
ВТ, %	25,3	38,2	80

Образование оксихлоридов и карбонатов в расплаве хлорида кальция

Как показано выше загрязнения катодных осадков в процессе электролиза гексаборидов РЗМ оксихлоридными (реакции 15, 17) или карбонатными (реакции 18, 19, 20) включениями не происходит. Для установления причин их отсутствия в расплаве дополнительно проведён гальваностатический электролиз при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ по методике, описанной в разделе 3.3 в расплавах следующих составов:

1. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% LaOCl}$;
2. $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% CaO} + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$.

После электролиза расплава, содержащего LaOCl , на молибденовом катоде получен осадок в составе которого по данным РФА присутствуют $\text{LaB}_{5.83}$ и LaOCl (рисунок 11.1).

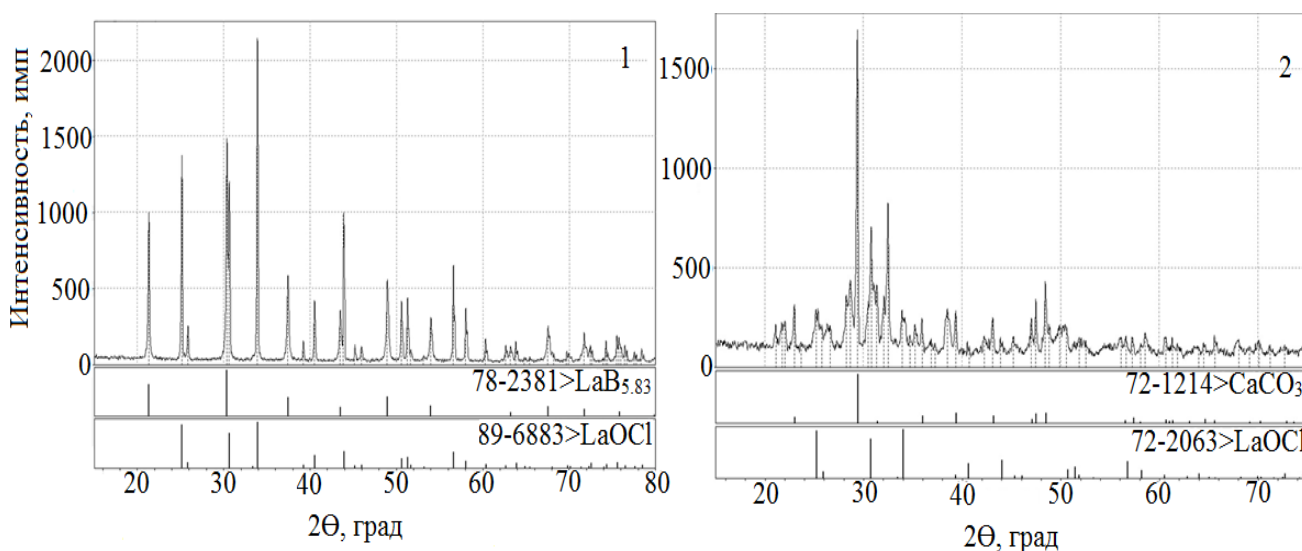


Рисунок 11. Дифрактограммы продуктов электролиза, проведенного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплавах $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% LaOCl}$ (1); $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% CaO} + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ (2)

При исследовании РФА продукта электролиза расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% CaO} + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ некоторые рефлексы не удалось идентифицировать (рисунок 11.2). Обнаружены все линии интенсивности и положение которых наилучшим образом согласуется с фазами CaCO_3 и LaOCl из базы данных PDF-2.

Таким образом, можно сделать вывод, что оксихлоридные комплексы могут быть источниками ионов РЗМ при синтезе боридных соединений. Появление в расплаве таких труднорастворимых комплексов, как LaOCl , неизбежно ведёт к загрязнению продукта электролиза, от которого не удаётся избавиться такими простыми способами отмывки, как декантация.

Как видно из реакций (15, 16, 17, 18, 20) для образования LaOCl и CaCO_3 в расплаве CaCl_2 необходимо, чтобы протекали процессы гидролиза, приводящие к появлению HCl или H_2O . Если после расплавления на поверхности CaCl_2 остается слой оксида бора, то протекание гидролиза хлорида кальция ограничивается. Поэтому в присутствии оксида бора лантаноид не образует устойчивых оксихлоридных комплексов.

В четвертой главе приведены результаты по электрохимическому синтезу смешанных гексаборидов кальция и редкоземельных металлов. Близость морфологий и параметров решётки у гексаборидов РЗМ и ЩЗМ позволяет им образовывать между собой твёрдые растворы замещения. Эксперименты были проведены в системах Sm-B, Eu-B, La-B. Смешанные бориды, обнаруженные при исследовании системы Gd-B, описаны и обсуждены выше. Экспериментальная методика электрохимического синтеза смешанных гексаборидов была такая же, как и индивидуальных. Исходя из экспериментальных данных описанных ранее, в данной серии экспериментов, электролиз проводили только при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, как наиболее оптимальной с точки зрения эффективной работы выхода по току. Для электролиза смешанных гексаборидов были использованы следующие составы электролитов:

1. $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$;
2. $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$;
3. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 2 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$;
4. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$;
5. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$.

Результаты электрохимического синтеза твердых растворов гексаборидов самария и европия с гексаборидом кальция

Результаты РФА для полученных осадков приведены на рисунке 12. Все спектры соответствуют примитивной кубической сингонии $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Рассчитанные по этим данным постоянные решётки сравнивали с значениями из базы данных для индивидуальных гексаборидов. Установлено, что при образовании твёрдого раствора, происходит смещение положения всех линий на дифрактограммах и отклонение от закона Вегарда.

По данным элементного анализа соотношение В, Са, Sm или Eu в осадках варьировалось в зависимости от концентрации оксидов РЗМ в расплаве: $\text{Ca}_{0,83}\text{Sm}_{0,17}\text{B}_{5,7}$; $\text{Ca}_{0,71}\text{Sm}_{0,29}\text{B}_{5,9}$; $\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{B}_{5,8}$.

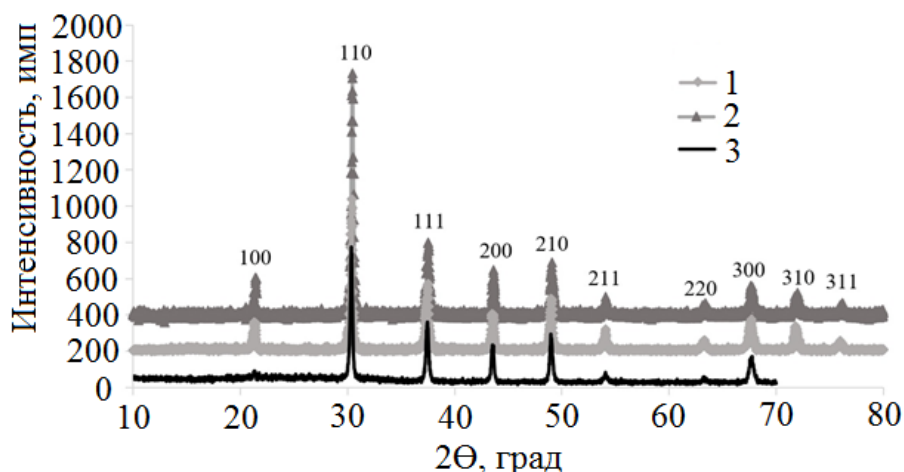


Рисунок 12. Дифрактограммы порошков, полученных в расплавах следующих составов: $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (1); $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 2 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (2); $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$ (3)

Спектры КРС смешанных боридных соединений представлены на рисунке 13. Для пространственной группы $R\bar{3}m$ активными в спектре КРС являются колебательные моды T_{2g} , E_g , A_{1g} , которые можно наблюдать в районе 788 см^{-1} , 1133 см^{-1} , 1275 см^{-1} , соответственно.

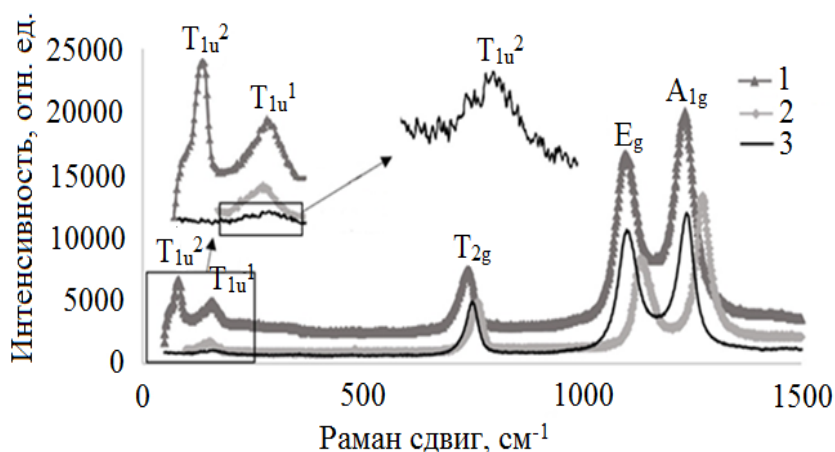


Рисунок 13. Спектры КРС продуктов электролиза, полученных в расплавах следующих составов: $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (1); $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 2 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (2); $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$ (3)

Два дополнительных пика, появившиеся в районе 165 см^{-1} и 86 см^{-1} , соответствуют колебаниям атомов лантаноида в каркасе, который состоит из октаэдров B_6 и возникает в результате комбинационных возбуждений второго порядка фононов с колебательными

модами T_{1u}^1 и T_{1u}^2 на границе зоны Бриллюэна. Можно наблюдать угасание этих колебаний с уменьшением содержания лантаноидов в смешанном гексабориде.

Результаты электрохимического синтеза смешанного гексаборида кальция и лантана

Значения постоянной решётки для дифрактограмм продуктов электролиза, полученных в расплавах: $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ и $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ отличаются от эталонных значений постоянных решётки для индивидуальных гексаборидов (LaB_6 и CaB_6) и имеют отклонения от закона Вегарда. Согласно элементному анализу отношение Ca, La и B варьируется в зависимости от состава расплава: $\text{Ca}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{B}_{5,4}$; $\text{Ca}_{0,02}\text{La}_{0,98}\text{B}_{6,33}$.

В системе La-B, образование смешанного соединения ограничено по составу, это связано с различием степени окисления для ионов лантана и кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально доказана возможность применения хлоридно-оксидных расплавов для электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов лантана и гадолиния, а также смешанных гексаборидов кальция и РЗМ ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$, где Ln =La, Sm, Eu). Они обладают рядом преимуществ перед хлоридными и хлоридно-фторидными: отсутствие коррозионно-активных и экологически вредных фторидных добавок; принципиальная возможность проведения электролиза в открытой ячейке; достаточно простая конструкция электролизёра; простая очистка осадка от остатков расплава путём декантации в дистиллированной воде с добавлением (10 масс. %) соляной кислоты.

2. На примере Gd_2O_3 показано, что растворение оксидов РЗМ в расплаве хлорида кальция происходит при условии одновременного присутствия оксидов кальция и бора. После растворения CaO они взаимодействуют друг с другом. Образовавшийся метабора́т кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ диссоциирует на катион кальция и анионный комплекс BO_2^- , который реагирует с оксидом РЗМ с образованием ортобората лантаноида LnBO_3 .

3. На основании потенциометрических данных выявлен двухстадийный механизм образования боридного осадка, который согласуется с литературными и термодинамическими данными. При потенциале $\sim -0,8$ В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения на серебряном катоде разряжаются ионы бора. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону, примерно на $\sim 0,2$ В, начинает происходить совместное разряжение ионов бора и металла (Ca, La, Gd, Sm, Eu) с образованием гексаборидов.

4. Определены оптимальные параметры процесса синтеза (состав расплава, температура, плотность тока), при которых получены гексабориды различных составов из исследуемых расплавов $x(\text{CaCl}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) + y\text{CaO} + z\text{La}_2\text{O}_3$. Размер частиц порошка синтезированного гексаборида лантана и гадолиния, а также смешанных гексаборидов кальция и РЗМ варьируется от 0,1 до 400 мкм. Выход по току при оптимальных условиях составил не менее 80 %. Полученные данные лежат в основе разработки нового способа электрохимического синтеза гексаборидов.

5. На примере систем Sm-B и La-B показано, что состав смешанного гексаборида зависит от отношения концентраций (масс. %) оксидов кальция и РЗМ ($x\text{CaO}/y\text{Ln}_2\text{O}_3$) в хлоридно-оксидном расплаве. В системе Sm-B при их отношении 2/3 получен твердый раствор $\text{Ca}_{0,83}\text{Sm}_{0,17}\text{B}_{5,7}$, а при отношении 1/2 – $\text{Ca}_{0,71}\text{Sm}_{0,29}\text{B}_{5,9}$. В системе La-B при отношении 5,7/1 получен твердый раствор $\text{Ca}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{B}_{5,4}$, а при отношении 1/5 – $\text{Ca}_{0,02}\text{La}_{0,98}\text{B}_{6,33}$.

6. Экспериментально установлено, что плотный слой B_2O_3 на поверхности расплава ограничивает протекание процессов гидролиза, о чём свидетельствует отсутствие в полученном осадке оксихлоридных и карбонатных загрязнений.

Список публикаций автора по теме диссертации

Научные статьи:

1) **Chukhvantsev D.** Electrochemical synthesis and characteristics of calcium hexaboride doped with Ln (Ln = Sm, Eu) / **D. Chukhvantsev**, E. Filatov, N. Shurov // *Materials Science and Engineering: B.* – 2022 – V. 284 – P. 1- 6.

2) **Chukhvantsev D. O.**, Synthesis of lanthanum hexaboride in a chloride–oxide melt / **D.O. Chukhvantsev**, E.S. Filatov, N. I. Shurov, D. A. Rozhentsev // *Inorganic Materials.* – 2021- V.57. – P.14-19.

3) **Chukhvantsev D. O.** Electrochemical synthesis of rare-earth hexaborides in chloride–oxide melts / **D. O. Chukhvantsev**, N. I. Shurov, I. D. Zakiryanova, E. S. Filatov // *Inorganic Materials.* – 2023 – V. 59. – P. 1356–1362.

4) **Чухванцев Д.О.** Синтез борида гадолиния в хлоридно-оксидном расплаве / **Д.О. Чухванцев**, Н.И. Шуров, Е.В. Никитина, Е.С. Филатов // *Расплавы.* – 2022. – № 6. – С. 651-660.

Тезисы докладов:

5) **Chukhvantsev D. O.** Electrochemical synthesis of calcium borides, strontium and barium / **D. O. Chukhvantsev**, E. S. Filatov // *Book of Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.* — Saint Petersburg. — 2019. – P.204.

6) Filatov E. S. Synthesis of alkaline earth metals hexaborides by molten salt electrolysis / E. S. Filatov, N. K. Tkachev, **D. O. Chukhvantcev**, D. A. Rozhentsev, Ya. B. Chernov, N. I. Shurov // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI) – Ekaterinburg - 2018. – P.308.

7) **Chukhvantcev D. O.** Electrochemical synthesis of calcium boride doped with europium $\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ / **D. O. Chukhvantcev**, E. S. Filatov, N. I. Shurov // Book of Abstracts of the International Conference “MELTS” – 2021. – P. 101.

8) Филатов Е.С. Синтез гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов в оксидно-хлоридных расплавах/ Е. С. Филатов, **Д. О. Чухванцев**, Н. И. Шуров // Тезисы докладов XVIII российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Нальчик – 2020. – С. 80-84.

9) **Чухванцев Д. О.** Электрохимический синтез гексаборида гадолиния в оксидно-хлоридном расплаве / **Д. О. Чухванцев**, Е. С. Филатов, Н. И. Шуров // Тезисы докладов XVIII российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Нальчик – 2020. – С. 94-96.

10) **Чухванцев Д. О.** Электрохимический синтез смешанных боридных соединений $\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) / **Д. О. Чухванцев**, Н. И. Шуров, Е. С. Филатов // Тезисы докладов конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Нальчик – 2020. – С. 270-274.

Патенты

11) Патент № Российский патент 2022 года по МПК C01B35/04 C01F17/30 C25B1/18 C25B1/32 C25B1/50. Электрохимический способ получения микродисперсных порошков гексаборидов металлов лантаноидной группы, допированных кальцием: № RU2781278C1: заявл. 2021.12.17: опубл. 2022–10–11 / **Чухванцев Д. О.** Филатов Е. С. Шуров Н. И. – 10 с.

12) Патент № Российский патент 2020 года по МПК C01B35/04 C01F17/00 C25B1/00. Электрохимический способ получения микродисперсных порошков гексаборидов металлов лантаноидной группы: № RU2722753C1: заявл. 2019.12.25: опубл. 2020.06.03 / Чернов Я. Б., Филатов Е. С., Шуров Н. И., **Чухванцев Д. О.**, Роженцев Д. А. – 13 с.