

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

На правах рукописи

Чухванцев Денис Олегович

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

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Евгений Сергеевич ФИЛАТОВ

Екатеринбург – 2024 г

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	10
1.1 Строение и свойства гексаборидов	10
1.2 Методы получения гексаборидов металлов.....	14
1.2.1 Твердофазные методы синтеза.	14
1.2.2 Осаждение гексаборидов из газовой фазы	17
1.2.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	18
1.2.4 Электрохимический синтез.....	19
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАБОРИДОВ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ.....	22
2.1 Подготовка исходных компонентов электролиза.....	23
2.2 Растворение оксида лантаноида в реакционной среде на основе расплавленного хлорида кальция	27
2.3 Электрохимические исследования.....	35
Выводы ко второй главе	45
Глава 3. СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ	46
3.1 Система La-B	47
3.2 Система Gd-B.	49
3.3 Экспериментальная методика электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов редкоземельных металлов.....	50
3.4. Результаты электрохимического синтеза гексаборида лантана.....	54
3.5 Результаты электрохимического синтеза гексаборида гадолиния	65
3.6 Образование оксихлоридов и карбонатов в расплаве хлорида кальция	74
Выводы по третьей главе	77
Глава 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ГЕКСАБОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	79
4.1 Система Sm-B	80
4.2 Система Eu-B.....	81
4.3 Экспериментальная методика электрохимического синтеза смешанных гексаборидов кальция и редкоземельных металлов.....	82
4.4 Результаты электрохимического синтеза твердых растворов гексаборидов самария и европия с гексаборидом кальция	83

4.5 Результаты электрохимического синтеза смешанного гексаборида кальция и лантана.....	94
Выводы по четвертой главе	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	101

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 [1-8].

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 [1, 9-13].

Гексаборид гадолиния находит применение в качестве катодного эмиттера электронов [14,15]. Известно, что гадолиний [16] обладает высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, а борный каркас, находящийся в узлах решётки, 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 [14], как и борид европия[15].

Гексаборид самария описывают в литературе как полупроводник, в котором самарий обладает промежуточной валентностью (~2,6) и относят к классу Кондо–изоляторов [17-21] с необычными термоэлектрическими и магнитными свойствами. В свою очередь CaB_6 и EuB_6 также вызывают интерес из-за своих магнитных свойств [1,5-8,15].

Существующие на сегодняшний день технологии получения индивидуальных гексаборидов РЗМ, такие как: твердофазные методы синтеза, осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электрохимический и химический, более подробно описаны в разделе 1.2.

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), которые относятся к твердым растворам. Поэтому на данный момент в литературе описаны только высокотемпературные методы [22-25]. Они требуют применения особых термостойких материалов, сложного оборудования, дорогостоящего сырья и являются энергозатратными. Такие соединения обладают улучшенными свойствами относительно индивидуальных гексаборидов. Например, в $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{B}_6$ снижается эффективная работа выхода электрона относительно PrB_6 [24], а в $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{B}_6$ улучшается термоэлектронная эмиссия относительно LaB_6 [25]. В связи с этим необходимо создавать новые перспективные энерго- и ресурсосберегающие способы синтеза, среди которых нами выбран синтез в расплавленных солях, для реализации которого не требуется специального оборудования и высоких температур, свойственных твердо- и газофазным методам, а также методу 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: 1 мм 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–MS) 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 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$).

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 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 кальция и 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.

Объём 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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

В данной главе более подробно рассмотрены структурные особенности гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов, их свойства, различные способы синтеза, представленные в литературе на текущий момент времени.

1.1 Строение и свойства гексаборидов

Гексабориды представляют собой тугоплавкие соединения, которые используются во многих современных инженерных разработках, так как они обладают необычными свойствами, обусловленными их кристаллической структурой. Ковалентная связь между атомами бора обеспечивает этим соединениям высокую твердость и высокие температуры плавления. Известны некоторые исследования, направленные на изучение механических свойств гексаборидов, таких как модуль упругости [26,27], прочность на изгиб [28,29] и твердость [26,28,30–32].

Однако, большинство исследований направлено на изучение их уникальных характеристик, появление которых связывают непосредственно со структурой MeB_6 , где атомы бора формируют октаэдры (ковалентная связь), окружая атом металла (рисунок 1), который отдаёт электроны в подрешетку бора, обладающую недостаточным электронным зарядом. Как экспериментально, так и теоретически определено, что количество отдаваемых металлом электронов в MeB_6 равно двум [33, 34]. Это делает гексабориды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) полупроводниками, а гексабориды редкоземельных металлов электронными проводниками [35–37]. Гексаборид лантана (LaB_6) используется в качестве термоизлучателя электронов благодаря низкой работе выхода электрона ($\sim 2,6$ эВ) и низкого давления паров при высокой температуре [12,13]. Обнаружена необычайно высокая проводимость гексаборидов щелочноземельных металлов [38–40]. Очевидно, что примеси вносят большой вклад в экспериментальные

результаты, и их небольшое количество (до 0,5% примесей) приводит к тому, что эти соединения проявляют свойства характерные для металлов. Несмотря на то, что легирование этих материалов часто приводит к повышенной электропроводности, это не уменьшило количество исследований гексаборидов для термоэлектрических применений, особенно SrB_6 , CaB_6 , BaB_6 и их сплавов [41–43]. Соединения, в которых металл обладает нестандартной степенью окисления, такие как SmB_6 (валентность самария $\sim 2,6$), вызывают большой интерес, так как температурно – индуцированный переход металл – диэлектрик указывает на его потенциал применения в качестве топологического изолятора [18–22]. В качестве основной причины проявления таких свойств рассматривают особенности его электронного строения, прежде всего гибридизации в 4f –и 5d–орбиталях с формированием гибридизационной щели [44,45].

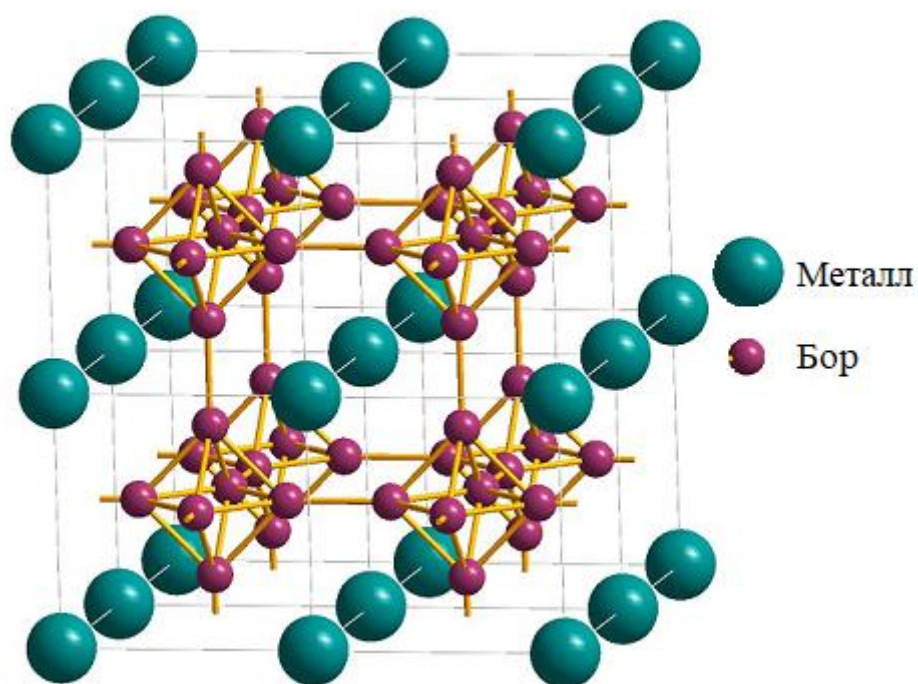


Рисунок 1.Схема кристаллической структуры MeB_6 [1]

Особый интерес вызывает обнаруженный в различных исследованиях гексаборидов магнетизм, что повлекло возникновение различных теорий о природе таких явлений в течение длительного времени. Ферромагнетизм

EuB_6 , в частности, связывают с выравниваем локализованных электронных моментов Eu на 4f-орбитали [4]. Измерения удельной теплоемкости и намагниченности показали, что это достигается посредством двух различных переходов, первый из которых соответствует температуре Кюри при $T_C = 12,6$ К, и второй, вызванный перекрытием магнитных поляронов и приводящий к колоссальному магнитосопротивлению, при $T_M = 15,5$ К [5,6]. Кроме того, часто возникновение магнитного момента связывают с различного рода примесями [7] или возникающими структурными дефектами [8].

Гексабориды обладают кубической кристаллической структурой, характерной для всех соединений со стехиометрией MeB_6 . Эта решетка состоит из одного атома металла, окруженного восемью октаэдрами из атомов бора (рисунок 1), центр каждого из которых находится в узле решетки. Она имеет симметрию $R\bar{m}3m$. Каждый атом бора имеет координационное число 5, при этом 4 соседствуют в октаэдрах, а еще один – вдоль одной из осей куба. Атомы металла, располагаемые в центре «каркаса из октаэдров» координируются 24 атомами бора и, по-видимому, не имеют валентных связей [35,36,46–48]. С другой стороны, атомы бора ковалентно связаны друг с другом, поэтому эти материалы проявляют свои особые физические и химические свойства [48]. Поскольку каждый атом бора должен распределить свои 3 валентных электрона по 5 связям, то кубическая подрешетка бора сама по себе является дефицитной и не может существовать без электронов, отданных атомами металла, поэтому степень окисления металла (Me) должна быть не менее +2, чтобы гексаборид (MeB_6) был электрон-стабильным [33, 34]. Подрешетка бора образует полужесткую «сетку» и ограничивает количество потенциальных атомов металлов, способных образовывать гексабориды, по размеру и валентности щелочноземельными, редкоземельными и некоторыми актиноидными металлами. Параметры решетки (таблица 1) у различных гексаборидов металлов существенно не различаются, что позволяет предположить, что

борный каркас вносит основной вклад в размер элементарной ячейки. Поскольку значения параметров решетки гексаборидных соединений близки (таблица 1) [49], они легко образуют друг с другом твердые растворы. За некоторыми исключениями [50,51], в исследованиях сообщается о гомогенных твердых растворах и равномерном распределении двух атомов металла по подрешетке бора.

Таблица 1. Параметры решетки гексаборидов металлов[49]

гексаборид металла	значения постоянной решётки, ангстрем
CaB_6	4,1514
SrB_6	4,1953
YB_6	4,1000
BaB_6	4,2618
LaB_6	4,1569
CeB_6	4,1407
SmB_6	4,1346
EuB_6	4,1849
YbB_6	4,4179
ThB_6	4,0931

Для двух соединений MeB_6 с одинаковым параметром решетки, таких как CaB_6 и LaB_6 , наиболее термически стабильным является соединение с наименее летучим металлом (в данном случае LaB_6) [35]. С ростом давления насыщенного пара атома металла или уменьшением его радиуса стабильность гексаборида снижается. Высокая термическая стабильность гексаборидов металлов II группы (ЩЗМ) отчасти объясняется постепенным сужением решётки по мере увеличения летучести металла. С другой стороны, структурная стабильность также снижается по мере увеличения постоянной решетки вследствие растягивания бор–борных связей, приводящих к снижению их прочности [35].

1.2 Методы получения гексаборидов металлов

После получения первых боридов в начале 19 века последовал синтез первых гексаборидов Муассаном и Вильямсом, которые восстанавливали бораты металлов алюминием в дуговой печи с образованием CaB_6 и SrB_6 [52]. Позднее этот процесс был усовершенствован Андриё Л. [53], который проводил электролиз расплавленных смесей боратов и фторидов металлов при температурах около 1000°C и выше. Хотя электролиз расплавленных солей и реакции в твердом состоянии были одними из первых методов, используемых для получения гексаборидов, они не устарели и до сих пор используются.

1.2.1 Твердофазные методы синтеза.

Эти способы синтеза основаны на смешении твердых прекурсоров и их последующей обработкой с получением желаемого соединения MB_6 . Данные методы требуют использования исходных реагентов высокой чистоты и повышенных температур, часто выше 1200°C , при которых происходит образование соединений по механизму разложения прекурсоров на их элементарные составляющие. Все нежелательные или избыточные легкие элементы, такие как H, C, O, N, обычно удаляются в виде газов. Двумя наиболее популярными твердофазными методами синтеза гексаборидов являются боротермическое [54–59] и карботермическое восстановление по реакциям (1–4) [60–69]. При боротермическом восстановлении используется комбинация оксида металла и избытка бора, а при карботермическом – углерод, оксид металла и оксид бора.

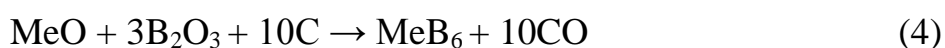
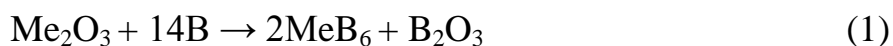
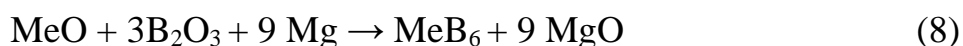


Таблица 2. Температуры твердофазного синтеза гексаборидов металлов[70]

гексаборид металла	температура получения указанных соединений, °С
CaB ₆	1600
SrB ₆	1500
BaB ₆	1500
YB ₆	1600
LaB ₆	1650
CeB ₆	1600
SmB ₆	1650
EuB ₆	1600
GdB ₆	2000
ThB ₆	1600

При восстановлении металла карбидом бора по реакциям (5,6) в качестве восстановителя и источника бора используется B₄C, а также элементарный бор. В таблице 2 [70] приведены температуры синтеза некоторых гексаборидных соединений. Также в качестве основного восстановителя может быть использован сильный металлический восстановитель, например, Mg [71,72]. Тогда в качестве источника бора используют B₂O₃, который будет восстанавливаться вместе с оксидом металла по реакциям (7,8). В отличие от карботермического восстановления, где углерод окисляется и улетучивается в виде CO↑ в процессе нагрева, побочные продукты (MgO и непрореагировавшие прекурсоры) должны быть удалены, например, промывкой в соляной кислоте и дистиллированной воде.



Взаимодействия оксидов с бором сопровождаются большим выделением тепла. Подобные реакции начинают происходить при

температуре 473 К и далее протекают самопроизвольно, без наложения внешней энергии [73]. Исследования фазового состава продуктов реакций показывают, что в результате этого процесса могут оставаться непрореагировавшие прекурсоры или образовываться нежелательные вторичные фазы. Чистота прекурсоров, соотношение, степень перемешивания, размер частиц исходных соединений и элементов и температурный профиль восстановления могут повлиять на результат процесса. Полное восстановление до фазы MeB_6 более вероятно при использовании субмикронных, хорошо перемешанных, высокочистых прекурсоров, которые выдерживаются при достаточно высокой температуре в течение значительного (>1 ч) времени.

Гексабориды можно также синтезировать прямой реакцией сверхчистых металлов и бора, которые смешиваются и нагреваются в тигле в инертной атмосфере до температуры плавления металла с дальнейшей выдержкой в течении нескольких часов для обеспечения гомогенного перемешивания [36,43,48,74]. При этом получают гексаборидные соединения, чистота которых соответствует чистоте исходных элементов, однако этот метод используется нечасто из – за высокого сродства металлических прекурсоров к кислороду.

При использовании метода зонной плавки прекурсоры из чистых металлов или оксидов металлов смешиваются с бором (в избытке) и расплавляются под атмосферой аргона, затем нагреваются в вакууме и охлаждаются до кристаллизации материала. Метод плавающей зоны позволяет получать крупные монокристаллы, но при работе с некоторыми инконгруэнтно плавящимися гексаборидами, этот процесс является трудоёмким. Ещё одним примером твердофазных реакций является реактивное спекание, представляющее собой одностадийный процесс синтеза [75] для получения гексаборидов путем соединения гидрида металла с бором и нагрева смеси методом искрового плазменного спекания (SPS).



1.2.2 Осаждение гексаборидов из газовой фазы

Осаждение из газовой фазы чаще всего используется для получения наноструктурированных материалов, поэтому гексабориды полученные данным способом имеют наноструктуру в виде проволоки [27,76–84]. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) часто включает в себя нагрев металлсодержащих прекурсоров (Me_nCl_m , Me_nO_m) в атмосфере гидридов бора ($B_{10}H_{14}$, B_2H_6 , B_5H_9), что приводит к росту кристаллов гексаборидов. При использовании металлооксидных прекурсоров для этого процесса нужен катализатор, например никель [27,76,78,84]. CVD–реакции для гексаборидов обычно проводятся при температурах от 1073 до 1273 К. В работах [85, 86] авторам удалось вырастить нанопроволоки LaB_6 диаметром от 15 до 100 нм, которые обладают высокой плотностью тока термоэлектронной эмиссии 5×10^5 А/см². Так же аналогичные структуры из гексаборидов получают при помощи реакции чистого металла и трихлорида бора. Газовый поток из трихлорида бора и водорода над металлическими прекурсорами приводит к образованию гексаборидов и хлороводорода. Температура реакции синтеза гексаборидов в этом случае обычно находится в диапазоне 1273–1423 К.

В отличие от CVD, физическое осаждение гексаборидов из газовой фазы (PVD) основано на нереакционных методах [87–91]. Для осаждения гексаборидных покрытий могут использоваться магнетронное распыление [87], электронно–лучевое испарение [90] и катодное напыление [91]. Поскольку в этих физических процессах вместо металлических и борных прекурсоров происходит испарение готового гексаборидного соединения, их сложно рассматривать как один из способов синтеза. Тем не менее, методом PVD можно получать тонкие пленки и покрытия из гексаборидных соединений. Термоплазменные реакторы также могут использоваться для испарения твердых прекурсоров и приводить к образованию желаемых соединений в результате пересыщения газовой фазы. В работе [92] оксид лантана и аморфный бор вводились через пламя радиочастотной индуктивно

связанной плазмы, что приводило к испарению и нуклеации прекурсоров и получению агломератов сферических частиц LaB_6 размером от 10 до 50 нм.

1.2.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой реакцию, включающие процесс воспламенения спрессованной реакционной смеси с последующим образованием соединений гексаборидов [93–102]. В работе [103] описана реакция между смесью нитратов металлов, тетрабората лития и лимонной кислоты в аргоне при 873К с получением порошков CeB_6 со средним размером частиц 200 нм. В работах [104,105] синтезировали порошки LaB_6 и CeB_6 поджиганием магниевых порошков смеси оксидов металлов и бора. Аналогичным образом поджигали прессованные смеси гексабората кальция используя порошок магния в качестве источника воспламенения и восстановителя, для получения порошка гексаборида кальция [106]. Канакала с соавторами [107, 108] использовали раствор нитратов металлов, аморфного бора и карбогидрида для получения порошков гексаборидов лантана, самария и европия с размером частиц в районе 500 нм. В данной работе было отмечено, что несмотря на возможность получения порошков гексаборидов иттрия и иттербия тем же методом сжигания, они содержали значительное количество боратов металлов. В работе [109] впервые получены порошки гексаборидов редкоземельных металлов (RB_6 , где R = La, Ce, Nd, Sm, Eu и Gd) с размером частиц от 200 нм до 10 мкм в закрытой камере из нержавеющей стали, где под атмосферой азота сжигали ацетаты металлов и борогидрид натрия (NaBH_4). Как и в твердофазных реакциях, синтез сжиганием оказывается более эффективным при хорошем перемешивании прекурсоров. Недостаточное перемешивание может привести к неполному протеканию реакции (остается бор или оксиды металлов) или сегрегации фаз в случае смешанных металлических гексаборидных соединений [51]. Хорошо

перемешанные растворы прекурсоров позволяют получать частицы гексаборидов субмикронного размера с кубической морфологией.

1.2.4 Электрохимический синтез

Для получения боридов тугоплавких металлов и гексаборидов, в частности, в ванне с солевым расплавом используются электрохимический и химический методы. Изначально при электрохимическом синтезе (ЭХС) боридов в качестве электролита чаще всего использовали фторидно – оксидные расплавы, в которых оксиды тугоплавких металлов и РЗМ растворяются в количестве, достаточном для электролиза [53, 110–112]. Недостатком таких расплавов является их очень плохая растворимость в воде, что препятствует полной отмывке катодных осадков от электролитов. Другим недостатком является высокая температура плавления таких расплавов и, как следствие, высокая температура электролиза (выше 1000°С), что осложняет технологию синтеза. Также известны попытки замещения галогенидных солевых расплавов другими растворителями, например боратами. В частности, Шольц Х. с соавторами [113] для ЭХС гексаборида лантана использовали систему $\text{LaBO}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ для ЭХС гексаборида лантана с добавками LiF для понижения температуры электролиза до 1000 °С. Бораты отличаются большой вязкостью, что затрудняет конвекцию электролита и, как следствие, доставку электроактивных комплексов к катоду и аноду – это ограничивает плотности тока на электродах. Также стоит отметить, что бораты плохо растворимы в воде.

По этим причинам развитие технологии ЭХС шло в направлении поиска более легкоплавких солевых расплавов, которые лучше растворимы в воде, связанного, в частности, с переходом от оксидно – фторидных к хлоридно – оксидным системам, что позволяет легче и быстрее отмыть катодные осадки боридов от остатков соли. Например, в статье Учида К. [114] упоминаются работы 1968–1975 г.г. по электросинтезу гексаборидов РЗМ, в которых в качестве электролитов-растворителей использовали

легкоплавкие и хорошо растворимые в воде хлоридные расплавы LiCl-KCl и KCl-NaCl . В таких расплавах добавки оксидов бора и лантаноидов растворяются в очень малых количествах, недостаточных для электросинтеза, поэтому приходится использовать в качестве прекурсоров намного более дорогие соли бора и лантаноидов, в частности фторид KBF_4 и LnCl_3 , реже LnF_3 [115–124].

В России можно отметить несколько работ по синтезу гексаборидов. Кузнецов С. А. и соавторы [119,120] использовали в качестве фонового электролита эквимольярную смесь NaCl-KCl с добавками NaF и KBF_4 , а EuCl_3 , NdF_3 и GdF_3 служили в качестве прекурсоров для синтеза гексаборида европия, неодима и гадолиния, соответственно. В то же время, известна серия работ по получению различных боридных соединений Кушхова Х.Б. с соавторами [121–123], которые использовали хлорид-фторидные источники элементов в виде MeCl_3 и KBF_4 в расплаве эвтектической смеси NaCl-KCl .

Анализ литературных сведений о способах синтеза гексаборидов металлов показывает существенные преимущества электрохимического метода с использованием в качестве реакционных сред расплавленных солевых электролитов. Он более дешёв и технологичен, поскольку для его практической реализации требуются относительно недорогие реактивы и конструкционные материалы, невысокие температуры, достаточно хорошо разработанное электрохимическое оборудование. В то же время, как следует из ранее опубликованных работ, при электрохимическом получении гексаборидов в основном рассмотрены хлоридные или хлоридно-фторидные расплавы. Их использование связано с созданием над расплавами защитной инертной газовой атмосферы и тщательного подбора 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 [125], рассмотрены

хлоридно–оксидные электролиты на базе расплавленного хлорида кальция, которые лишены упомянутых выше недостатков и позволяют синтезировать как индивидуальные, так и смешанные гексабориды редкоземельных элементов.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАБОРИДОВ В ХЛОРИДНО–ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

Ранее в ИВТЭ УРО РАН были проведены экспериментальные работы по электрохимическому синтезу индивидуальных гексаборидов ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) [125-128]. В качестве электролита использовали эвтектический расплав $x\text{MeCl}_2 - (1-x)\text{NaCl}$ согласно диаграммам состояния, в который последовательно добавляли оксид ЩЗМ (CaO, SrO) и аморфный оксид бора (B_2O_3). Эксперимент проводили в атмосфере воздуха. Известно, что B_2O_3 в аморфном (стеклообразном) состоянии не имеет конкретной величины температуры плавления, а имеет интервал температур размягчения. Борный ангидрид размягчается при температуре выше 450°C и при температуре ($830\text{--}850^\circ\text{C}$) он сохраняет стеклообразное вязкое состояние с плотностью $\sim 1,83 \text{ г/см}^3$ [129], и находится на поверхности расплава CaCl_2 (плотность $2,1 \text{ г/см}^3$ при 800°C) [130], в виде тонкого сплошного размягченного слоя во время проведения эксперимента. Проводя электролиз, получали на молибденовом катоде или в расплаве порошок гексаборида ЩЗМ.

При использовании в качестве электролита товарный хлорид кальция (который всегда содержит связанную воду) не требуется специальной инертной атмосферы, потому что согласно литературным данным [130] происходящие в расплаве процессы гидролиза, приводят к появлению оксида кальция в расплаве, по реакциям (10,11):



Ранее [131] было показано, что наличие оксида кальция в расплаве необходимо для растворения аморфного B_2O_3 в расплаве CaCl_2 по реакции (12):



Таблица 3. Напряжение разложения оксидов

	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃
Потенциал разложения при 850 С°, В	-2,64	-2,55	-2,58	-2,25	-2,68	-1,71

В соответствии с таблицей 3 потенциалов разложения оксидов, которые рассчитаны из термодинамических данных, первым на абсолютно инертном катоде должен выделяться бор, который обладает наиболее положительным потенциалом. Далее [114,119-121] при сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора и металла с образованием гексаборида MeB₆, и этот потенциал намного меньше потенциала выделения чистого лантаноида из его оксида. Таким образом, бор является деполяризатором при образовании борида на инертном катоде [114, 119,120].

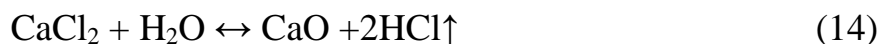
В этой главе подробно рассмотрена подготовка исходных реактивов, использованных в экспериментальных исследованиях. Исследованы условия растворения оксидов лантаноидов (La, Gd, Sm, Eu) в расплаве хлорида кальция. Изучены стадии процесса образования гексаборидов редкоземельных металлов в процессе электролиза.

2.1 Подготовка исходных компонентов электролиза

Хлорид кальция (CaCl₂) Бесцветное неорганическое соединение с химической формулой CaCl₂. Температура плавления 772 °С. Гигроскопичен, при комнатной температуре в 100 граммах воды растворяется 74 грамма хлорида кальция. При высоких температурах, вплоть до 550 °С [130], при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция по реакции (13):



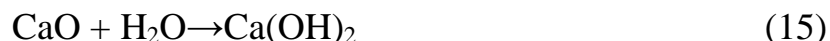
При температуре выше 700 °С взаимодействует с водой с образованием оксида кальция по реакции (14):



Перед проведением эксперимента хлорид кальция CaCl_2 (марка «Ч») сушили при 200°C под разрежением в течение 2 ч., а затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C . Подготовленный таким образом хлорид кальция хранили в сухом боксе под инертной атмосферой газообразного азота.

Оксид кальция (CaO) - кристаллическое вещество белого цвета с кубической решёткой (структурный тип NaCl). Плотность составляет $3,370 \text{ г/см}^3$ [132]. Температура плавления 2570°C [130,132].

Вступает в реакцию (15) с водой при комнатной температуре с образованием гидроксида [130]:



Реакция является обратимой и смещается влево при нагреве выше 580°C [130]. Тогда гидроксид кальция разлагается на оксид и воду, которая испаряется при таких высоких температурах.

Перед проведением эксперимента оксид кальция – CaO (марка «ЧДА»), прокаливали при 600°C под разрежением в течение 4 часов.

Оксид бора (B_2O_3) - бесцветное, хрупкое, стекловидное, аморфное вещество. Температура плавления (вязкое состояние) 450°C . Температура кипения 2000°C . Гигроскопичен, при комнатной температуре реагирует с водой по реакции (16) [133,129]:

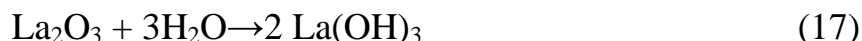


Данная реакция (16) является обратимой выше температуры 235°C [120]. B_2O_3 не проводит электрический ток. В стеклообразном состоянии имеет плотность $\sim 1,83 \text{ г/см}^3$ [129].

Перед проведением эксперимента оксид бора – B_2O_3 (марка «ЧДА»), сушили при 300°C под вакуумом в течение 4 часов, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 550°C .

Оксид лантана (La_2O_3) - белое кристаллическое вещество. Температура плавления 2280°C [133,134].

Вступает в реакцию (17) с водой при комнатной температуре переходя в гидроксид лантана:



При нагревании до 200 °С гидроксид лантана переходит в оксигидроксид лантана по реакции (18):

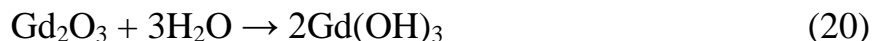


В конечном итоге, при дальнейшем нагреве до температур выше 310 °С оксигидроксид лантана разлагается на оксид и воду, которая испаряется при таких высоких температурах по реакции (19):



Перед проведением эксперимента оксид лантана – La_2O_3 (марка «ЧДА»), прокаливали при 600 °С под вакуумом в течение 4 часов.

Оксид гадолия (Gd_2O_3) - кристаллическое светлое вещество. Температура плавления 2280 °С [133,134]. Вступает в реакцию (20) только с горячей водой (80 °С) с образованием гидроксида [129,133]:

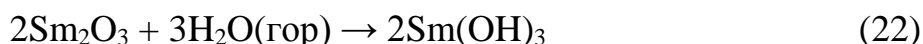


Гидроксид гадолия разлагается при температуре выше 300 °С по реакции (21):

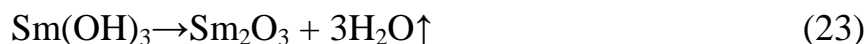


Перед проведением эксперимента оксид гадолия – Gd_2O_3 (марка «ЧДА»), прокаливали при 600 °С под вакуумом в течение 4 часов.

Оксид самария (Sm_2O_3) - светло-жёлтое кристаллическое вещество. Температура плавления 2270 °С [132, 133]. Вступает в реакцию с водой, только при температуре выше 80 °С, образуя гидроксид самария по реакции (22):



Гидроксид самария разлагается при температуре выше 300°С по реакции (23):



Перед проведением эксперимента оксид самария – Sm_2O_3 (марка «ЧДА»), прокаливали при 600°C под вакуумом в течение 4 часов.

Оксид европия (Eu_2O_3) - кристаллическое вещество светло-розового цвета. Вступает в реакцию (24) только с горячей водой ($\sim 80^\circ\text{C}$) с образованием гидроксида [132,133]:



Гидроксид европия разлагается при температуре выше 300°C по реакции (25):



Перед проведением эксперимента оксид европия – Eu_2O_3 (марка «ЧДА»), прокаливали при 600°C под вакуумом в течение 4 часов.

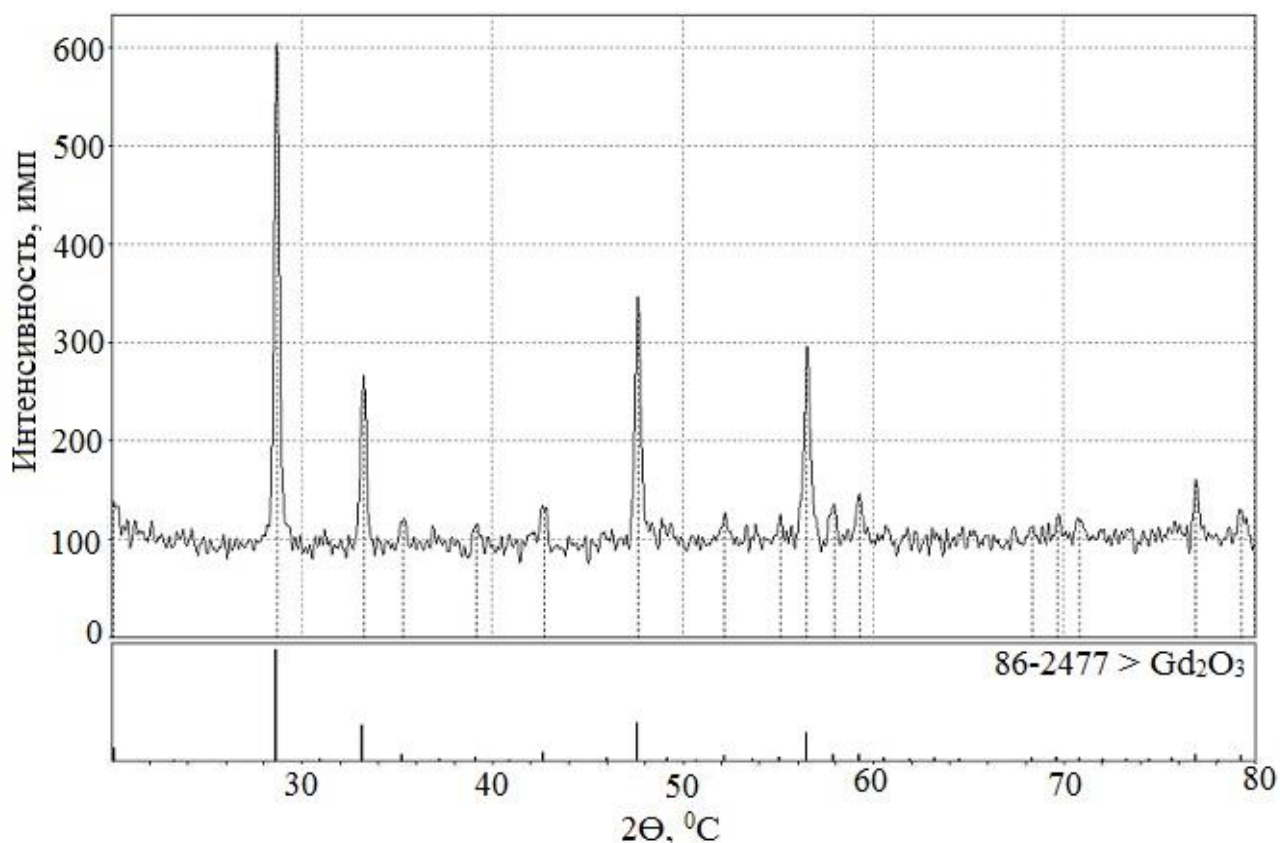


Рисунок 2. Дифрактограмма Gd_2O_3 после предварительной подготовки

После подготовки реактивов проводили их аттестацию с помощью ИСР–МС и РФА. До проведения эксперимента подготовленные соли

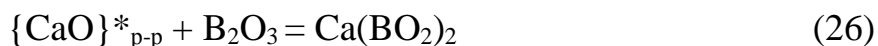
хранились в плотно закрытых банках в сухом боксе. В качестве примера, на рисунке 2 показаны данные РФА для оксида гадолиния. Положение линий и соотношение интенсивностей рефлексов совпали с данными для фазы Gd_2O_3 из базы данных PDF-2.

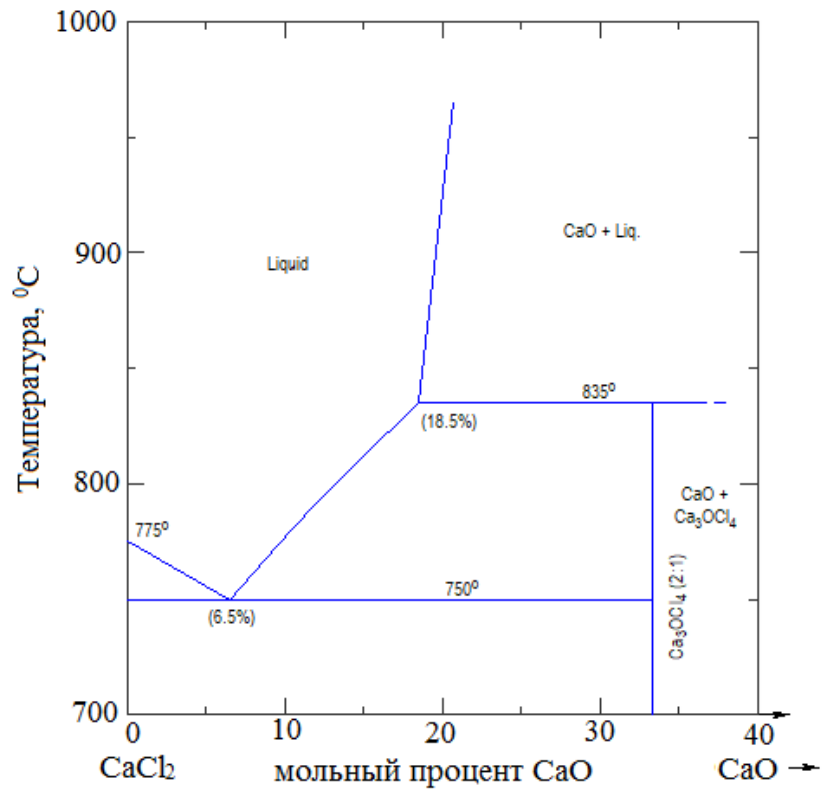
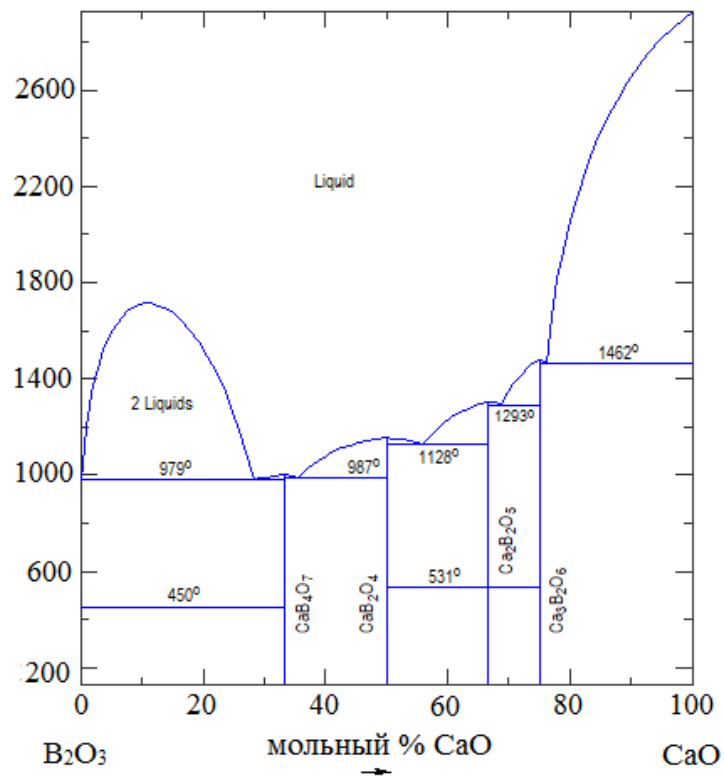
2.2 Растворение оксида лантаноида в реакционной среде на основе расплавленного хлорида кальция

В процессе электрохимического синтеза гексаборидов РЗМ в расплавленном электролите на основе хлорида кальция с добавками оксидов бора и лантаноидов при его нагревании до рабочих температур нельзя исключить протекание химических реакций между исходными компонентами еще до пропускания тока. Поэтому необходимо тщательно изучить их продукты, чтобы определить реальный состав реакционной среды, подвергаемой электролизу.

Товарный «хлорид кальция» всегда содержит в себе связанную воду, что в процессе его нагрева приводит к образованию оксида кальция по реакции (14), растворимость которого в расплаве хлорида кальция достигает 18,5 мол. % при температуре 850 °С, согласно диаграмме состояния [135] (рисунок 3).

Ранее в работе [131] при исследовании системы $CaCl_2-B_2O_3$ было показано, что аморфный оксид бора не растворяется в расплаве обезвоженного хлорида кальция. Растворение происходит только при условии одновременного присутствия в расплаве $\{CaO\}_{p-p}$ и B_2O_3 , в результате чего в застывшем плаве методами КРС и РФА был найден борат кальция. Он образуется по реакции (26). Это согласуется с данными диаграммы состояния $CaO - B_2O_3$ (рисунок 4), где при относительно низких температурах образуется ряд боратов кальция [136].



Рисунок 3. Диаграмма состояния системы CaCl_2 – CaO Рисунок 4. Диаграмма состояния системы CaO – B_2O_3

Уже вышеприведенные данные указывают на усложнение химического состава при рабочих температурах электролитического процесса синтеза боридов РЗМ (820-830°C).

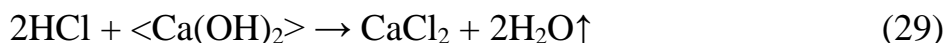
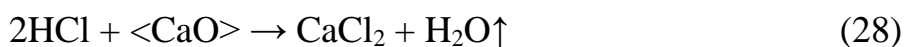
В качестве типичного примера для редкоземельных металлов было изучено растворение оксида гадолиния в реакционной среде на основе расплавленного хлорида кальция.

В исследованиях использовались заранее приготовленные: CaCl_2 , CaO , B_2O_3 , Gd_2O_3 (см. раздел 2.1).

Для проведения исследований была смонтирована хлороводородная фабрика, действие которой основано на взаимодействии подогретого на плитке хлорида натрия и серной кислоты с выделением газообразного хлороводорода по реакции (27):



В делительную воронку наливали концентрированную серную кислоту, которую фиксировали над колбой с $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$. Для нагрева хлорида натрия помещали колбу на электрическую плитку. Далее полученный по реакции (28) хлороводород осушали, пропуская через концентрированную серную кислоту с помощью склянки Дрекслея. После чего хлороводород барботировали через солевой расплав для удаления CaO и Ca(OH)_2 по следующим реакциям [130]:



При исследовании растворимости оксида гадолиния был использован метод изотермического насыщения. В работе [137] показано, что избыток оксида лантаноида в расплаве не оказывает влияние на значения его растворимости. Для обезвоживания хлорида кальция его плавил в карцевой круглодонной пробирке при 850 C^0 в атмосфере аргона и на протяжении не менее 2 ч. барботировали через его расплав хлороводород (далее по тексту $\text{CaCl}_2_{\text{безв}}$). 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. $\text{CaCl}_2_{\text{безв}} - 10$ масс. % Gd_2O_3 .
2. $\text{CaCl}_2_{\text{безв}} - 5$ масс % $\text{B}_2\text{O}_3 - 10$ масс. % Gd_2O_3 ;
3. $\text{CaCl}_2_{\text{безв}} - 5$ масс. % $\text{CaO} - 5$ масс. % $\text{B}_2\text{O}_3 - 10$ 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. Полноту седиментации контролировали световым лучом до достижения прозрачности солевого расплава (визуально). Только после этого капилляром брали пробу из средней части расплава.

Анализ застывших и растертых солевых плавов проводили с помощью методов КРС и ИК-спектроскопии. Для регистрации ИК-спектров наносили порошок плава тонким слоем между двумя плоскопараллельными оптически прозрачными окнами, изготовленными из монокристаллического KBr. Затем помещали их в спектрометр и проводили съёмку спектров.

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

В системе $\text{CaCl}_2_{\text{безв}} - 10$ масс. % Gd_2O_3 не обнаружено никаких следов прямого растворения Gd_2O_3 в обезвоженном расплаве CaCl_2 . Согласно литературным данным, для растворимости оксидов РЗМ в хлоридных расплавах необходимы добавки в виде фторид-ионов [138].

В системе: $\text{CaCl}_2_{\text{безв}} - 5$ масс. % $\text{B}_2\text{O}_3 - 10$ масс. % Gd_2O_3 не обнаружено растворения Gd_2O_3 за счёт взаимодействия с оксидом бора. Согласно литературным данным [139,140] в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, при данной температуре образуются различные бораты лантаноида (рисунок 5).

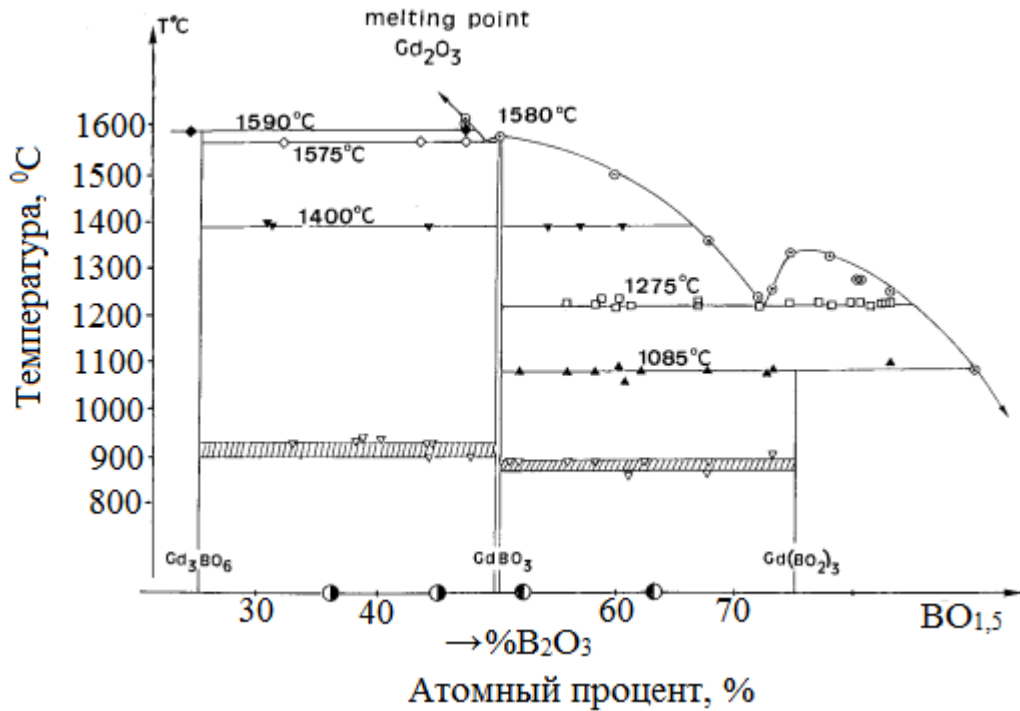


Рисунок 5. Диаграмма состояния системы $Gd_2O_3 - B_2O_3$ [140]

Инфракрасные спектры поглощения для системы: $CaCl_2$ безв – 5 масс. % CaO – 5 масс. % B_2O_3 – 10 масс. % Gd_2O_3 представлены на рисунке 6. Спектр содержит интенсивные полосы поглощения в диапазоне $756-900\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям групп $B-O$ в B_3O_9 [141,142].



Рисунок 6. ИК-спектр застывшего расплава $CaCl_2$ безв – $CaO - B_2O_3 - Gd_2O_3$

На спектре КРС (рисунок 7) зафиксирован фонен с энергией при 966 см^{-1} , характерный для $GdBO_3$. Структура моноклинного $GdBO_3$ состоит из

группировок B_3O_9 и тетраэдров BO_4 [140,141]. 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.

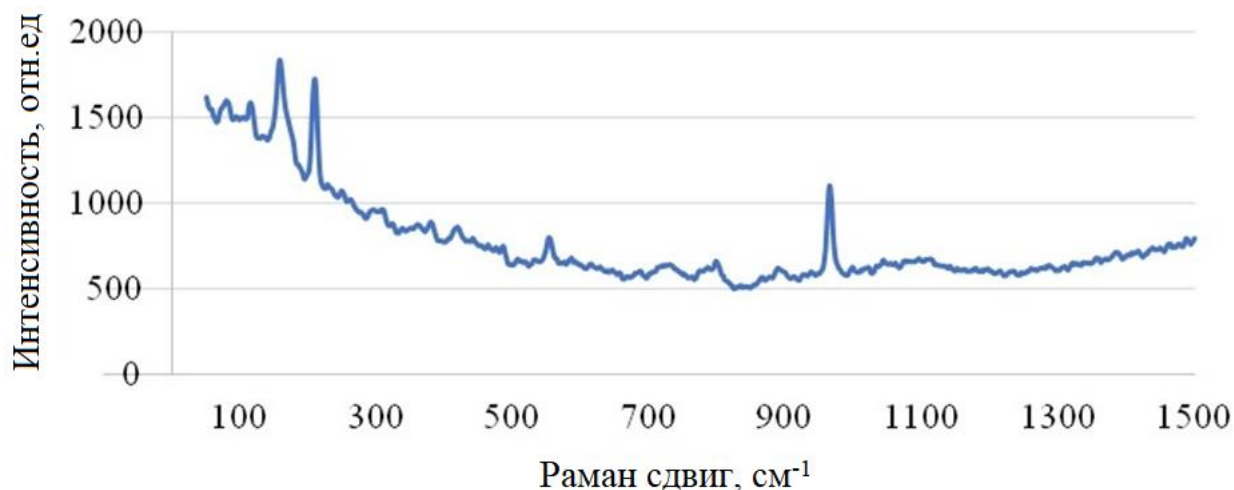


Рисунок 7. КРС застывшего расплава CaCl_2 безв – CaO – B_2O_3 – Gd_2O_3

Согласно диаграмме состояния системы CaO – Gd_2O_3 (рисунок 8), при температуре 850°C взаимодействия между оксидами кальция и гадолиния не происходит, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

Таким образом, данные эксперименты показали, что необходимым условием растворения оксида гадолиния в расплаве хлорида кальция является одновременное присутствие в расплаве B_2O_3 и CaO в диссоциированном состоянии. С учётом экспериментальных и литературных данных можно представить следующую схему растворения оксида лантаноида в расплаве хлорида кальция. B_2O_3 находится на поверхности расплава CaCl_2 из-за разности их плотностей. В то же самое время оксид лантаноида находится на дне расплава. Поэтому их прямое взаимодействие маловероятно и не приводит к растворению Ln_2O_3 даже при перемешивании расплава, хотя это термодинамически возможно [139,140]. В первую очередь, растворяется оксид кальция $\{\text{CaO}\}_{\text{р-р}}$ [130]. 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 $[\text{Ca}_2\text{OCl}_6]^{4-}$ [144]. Комплексы, в которых находится лантаноид после растворения в хлоридно-оксидном расплаве, в литературе не описаны. Далее в разделе 3.6 будет показано, что в подобных расплавах образование оксихлорида РЗМ в присутствии оксида бора не происходит. Это связано с образованием на поверхности расплава CaCl_2 тонкого аморфного слоя B_2O_3 , который препятствует протеканию процесса гидролиза. Исходя из вышесказанного, ионные комплексы или ионы металлов после растворения в расплаве CaCl_2 обозначены звездочкой (*).

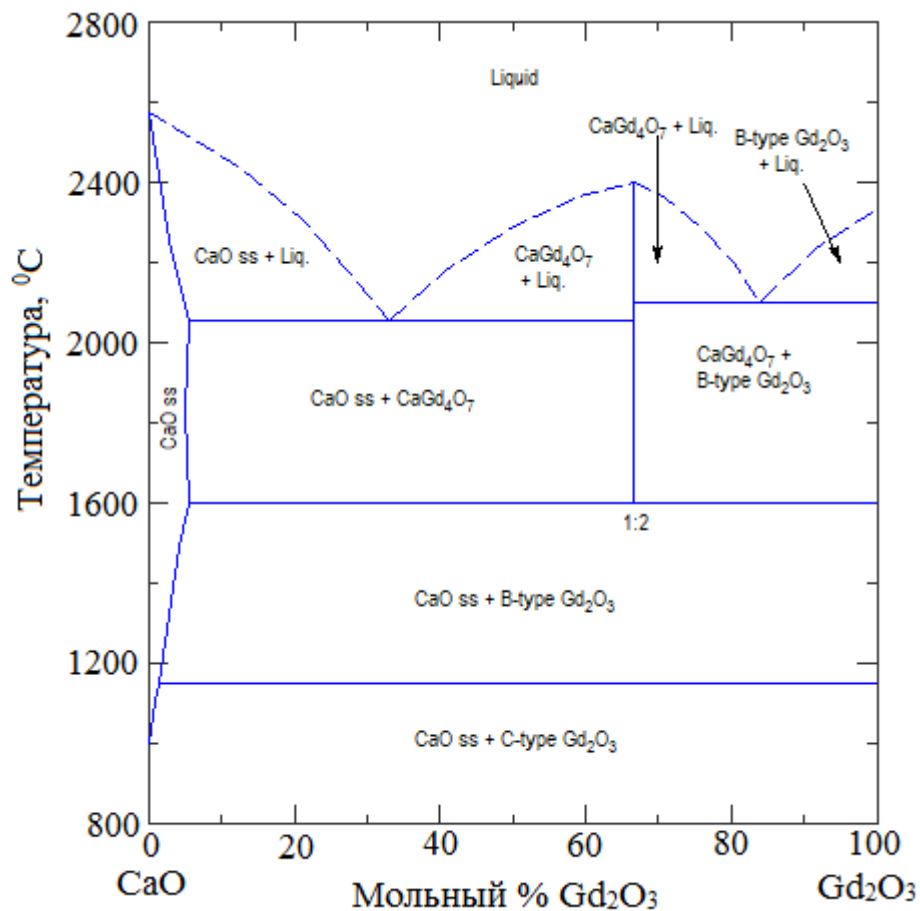
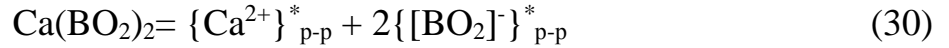
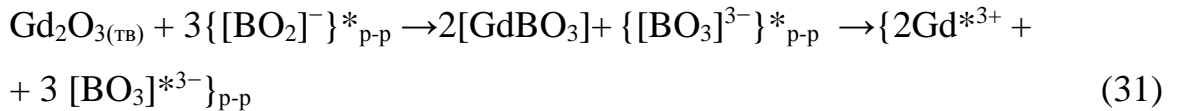


Рисунок 8. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Gd}_2\text{O}_3$ [143]

$\{\text{CaO}\}_{\text{p-p}}$ вступает в реакцию с B_2O_3 , что приводит к появлению бората кальция (26) [131]. Изменение значения энергии Гиббса для реакции (26) при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ составляет -162 кДж/моль . Диссоциацию боратных соединений описывают следующим образом [114,145,146]:



Затем происходит взаимодействие оксида лантаноида с растворенным анионным комплексом типа $\{[\text{BO}_2]^{-}\}_{\text{p-p}}^*$, что приводит к образованию бората лантаноида, по следующей реакции: [139,140].



Так как анализ диаграмм состояния $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и близкие свойства оксидов лантаноидов подразумевают похожее поведение в процессе растворения, растворение оксидов РЗМ в расплаве CaCl_2 исследовано на примере Gd_2O_3 . Схематично этапы растворения оксидов РЗМ представлены на рисунке 9.

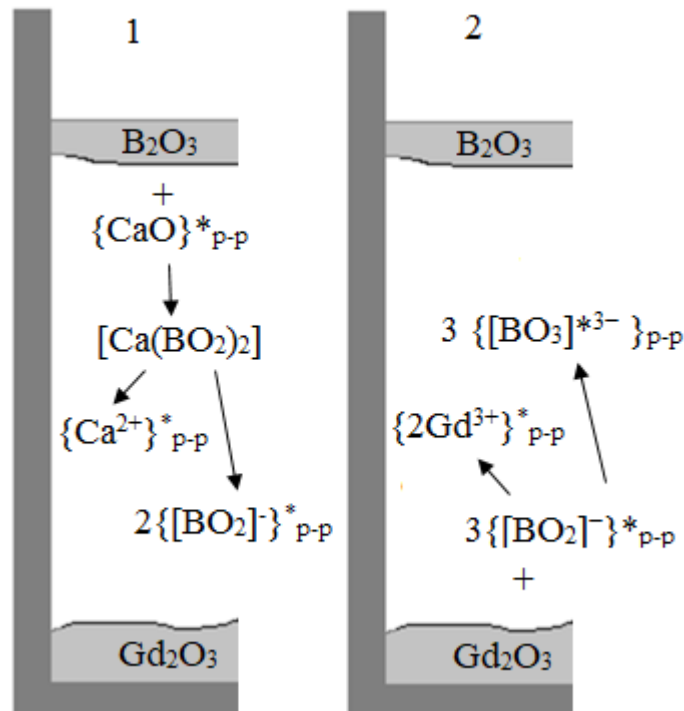


Рисунок 9. Схема растворения оксидов в расплаве CaCl_2 .

1–растворение оксида B_2O_3 ; 2–растворение Gd_2O_3

2.3 Электрохимические исследования

С целью изучения процесса электроосаждения гексаборидов на катоде был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Для экспериментов была изготовлена трёхэлектродная электрохимическая ячейка, которая показана на рисунке 10. Подготовка реактивов подробно описана в разделе 2.1.

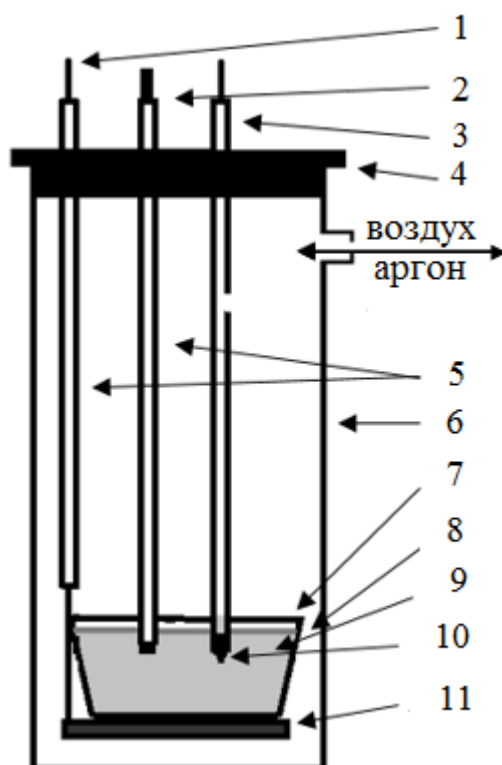


Рисунок 10. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый токоподвод; 2 – серебряный рабочий электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 4 – резиновая пробка; 5 – алундовые трубки; 6 – кварцевая пробирка; 7 – стеклоуглеродный тигель – противозлектрод; 8 – слой жидкого B_2O_3 ; 9 – расплав; 10 – мембрана из прокалённого асбеста; 11 – графитовая подложка.

Предварительными опытами было установлено, что при использовании молибденового рабочего электрода, на первом этапе образуется тонкий слой бориды молибдена (рисунок 11) [147]. Полученные данные согласуются с

литературными [148], где установлено, что разрядившийся бор химически взаимодействует с материалом катода, если это термодинамически возможно, образуя на его поверхности борид. Образовавшийся слой MoB имеет невысокую электропроводность и затрудняет электрохимические исследования при более отрицательных потенциалах. Так как в системе Ag-V не образуются химические соединения [149], в качестве рабочего электрода (катод) была использована индифферентная серебряная проволока диаметром 1 мм. Тигель из стеклоуглерода служил противоэлектродом (анод). В качестве электрода сравнения использован хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (2,5 мол. %) + (0.5KCl – 0.5NaCl).

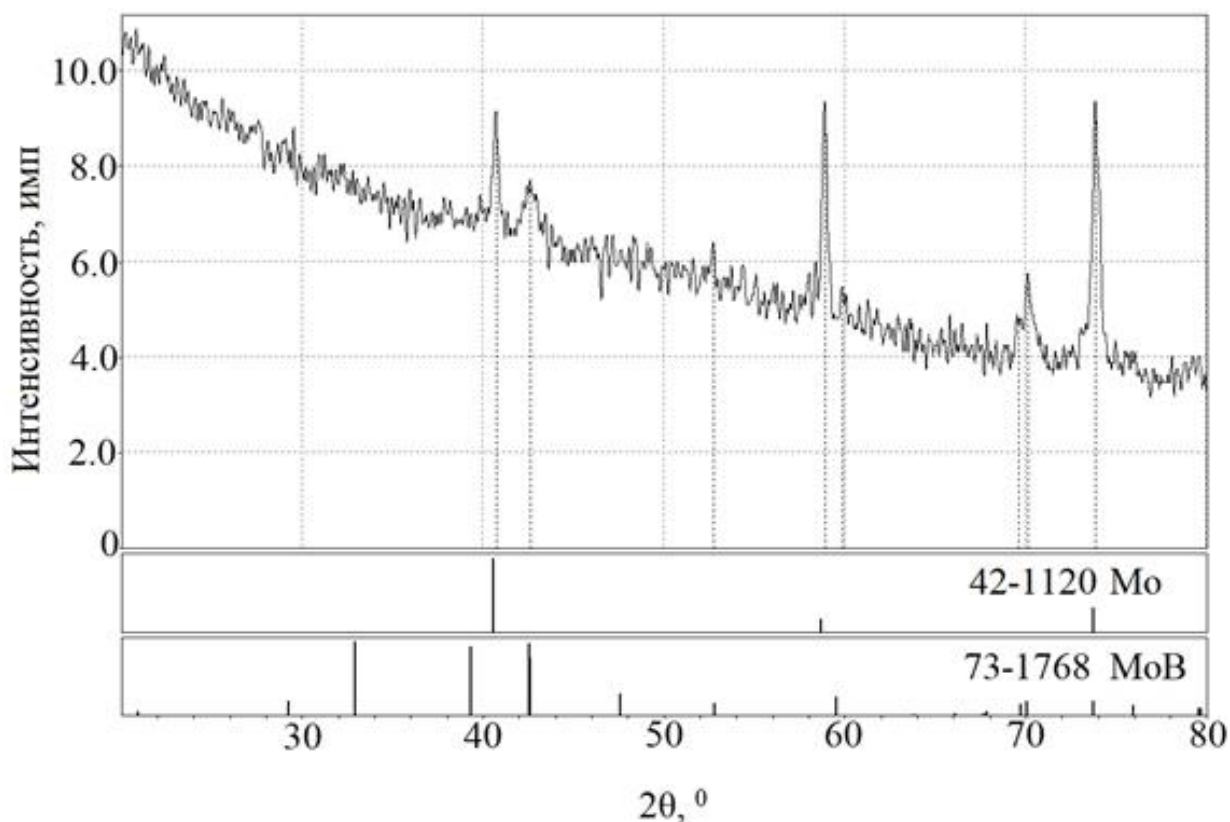


Рисунок 11. Дифрактограмма поверхности молибденового электрода после проведения эксперимента

В стеклоуглеродный тигель загружали необходимое количество реагентов на воздухе, что может приводить к протеканию процессов

гидролиза в расплаве CaCl_2 , описанных в разделе 2.2. Эти процессы приводят к появлению соединений CaOHCl и CaO в процессе нагрева расплава CaCl_2 . Для данной серии экспериментов были выбраны следующие составы расплавов:

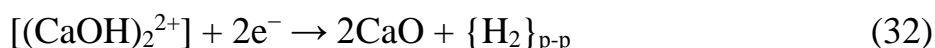
1. CaCl_2 б_{езв}
2. CaCl_2 б_{езв} + 10 масс. % V_2O_3
3. CaCl_2 б_{езв} + 5 масс. % CaO + 10 масс. % V_2O_3
4. CaCl_2 б_{езв} + 5 масс. % CaO + 10 масс. % V_2O_3 + 5 масс. % La_2O_3

Заполненный тигель помещали в кварцевую пробирку на специальную графитовую подставку с токоподводом. Закрывали пробирку пробкой из вакуумной резины. Устанавливали её в печь, которую нагревали до $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 20 минут при вакуумировании. После чего продолжали медленный нагрев до $820\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере (аргон).

После нагрева опускали рабочий электрод и электрод сравнения в расплав, подключали их к потенциостату / гальваностату AUTOLAB PGSTAT302N. Регистрацию ЦВА проводили после установления стационарного потенциала. Также в данной серии экспериментов проводили потенциостатический электролиз на протяжении 30 минут, после которого поверхность катода анализировали с помощью КРС, а отмытый в дистиллированной воде слегка подкисленной соляной кислотой (10 масс. %) осадок анализировали с помощью РФА.

На рисунке 12 представлены ЦВА для расплава CaCl_2 б_{езв} в диапазоне развертки потенциала от 0 до $-2,2\text{ В}$.

Катодная волна при потенциале $-0,6\text{ В}$ связана с восстановлением CaO из комплекса $\{[(\text{CaOH})_2^{2+}]\}_{\text{p-p}}$ по следующей реакции [150,151]:



При потенциале $-1,26\text{ В}$ происходит адсорбция кислорода на поверхность серебряного катода по обратимой реакции [150,151]:



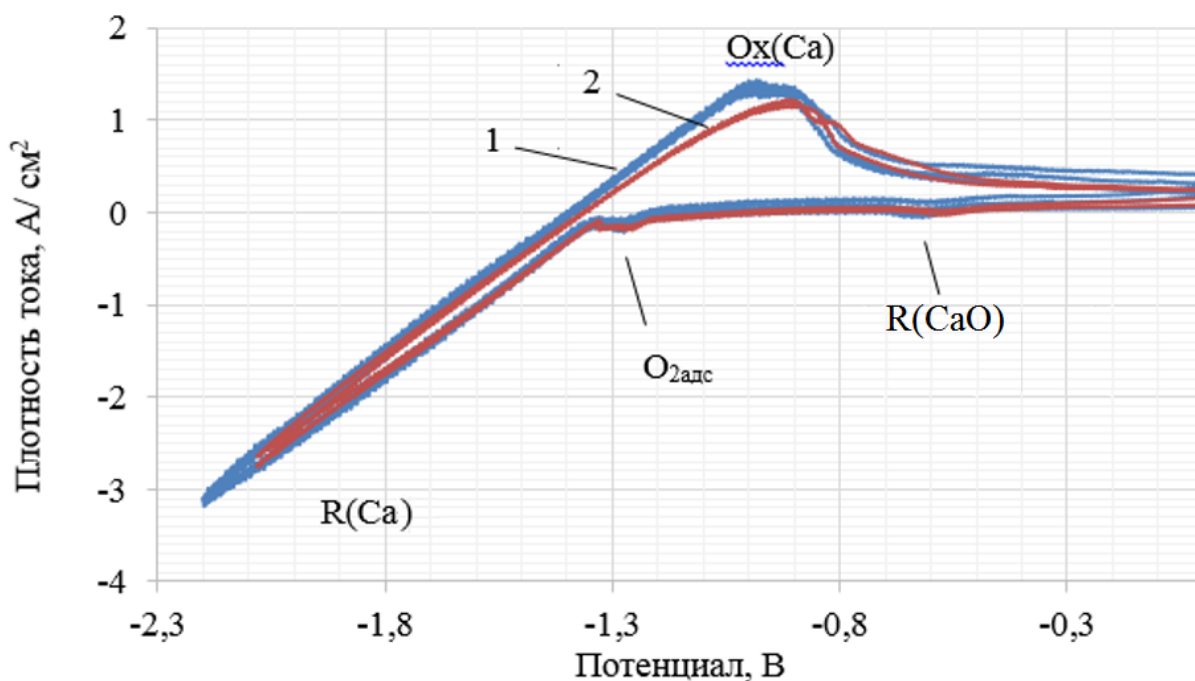


Рисунок 12. ЦВА расплава CaCl_2 безв. в диапазоне 0 до $-2,2$ В vs Ag /AgCl (2,5 мол. %) + 0.5 NaCl – 0.5 KCl. 1 – $v = 0,5$ В/с. 2 – $v = 0,4$ В/с. $T=820$ °С.

Описанные выше реакции (32,33) в CaCl_2 безв являются следствием процессов гидролиза, поэтому высота волн, которые с ними связаны может варьироваться от эксперимента, к эксперименту.

Катодная волна потенциале $-1,36$ В связанна с разряжением ионов кальция из CaO по следующей реакции [130]:



При потенциале $-0,95$ В наблюдается волна, соответствующая растворению Ca с поверхности катода.

Как показано ранее в разделе 2.2, для растворения V_2O_3 необходимо присутствие $\{\text{CaO}\}_{\text{p-p}}$, поэтому при добавлении 10 масс. % V_2O_3 в расплав CaCl_2 безв никаких видимых изменений на ЦВА не наблюдается (рисунок 13).

При добавлении 10 масс. % V_2O_3 в расплав CaCl_2 безв + 5 масс. % $\{\text{CaO}\}_{\text{p-p}}$ появляются три катодных волны при потенциалах $-0,8$ В и $-0,95$ В и $-1,68$ В на ЦВА (рисунок 14).

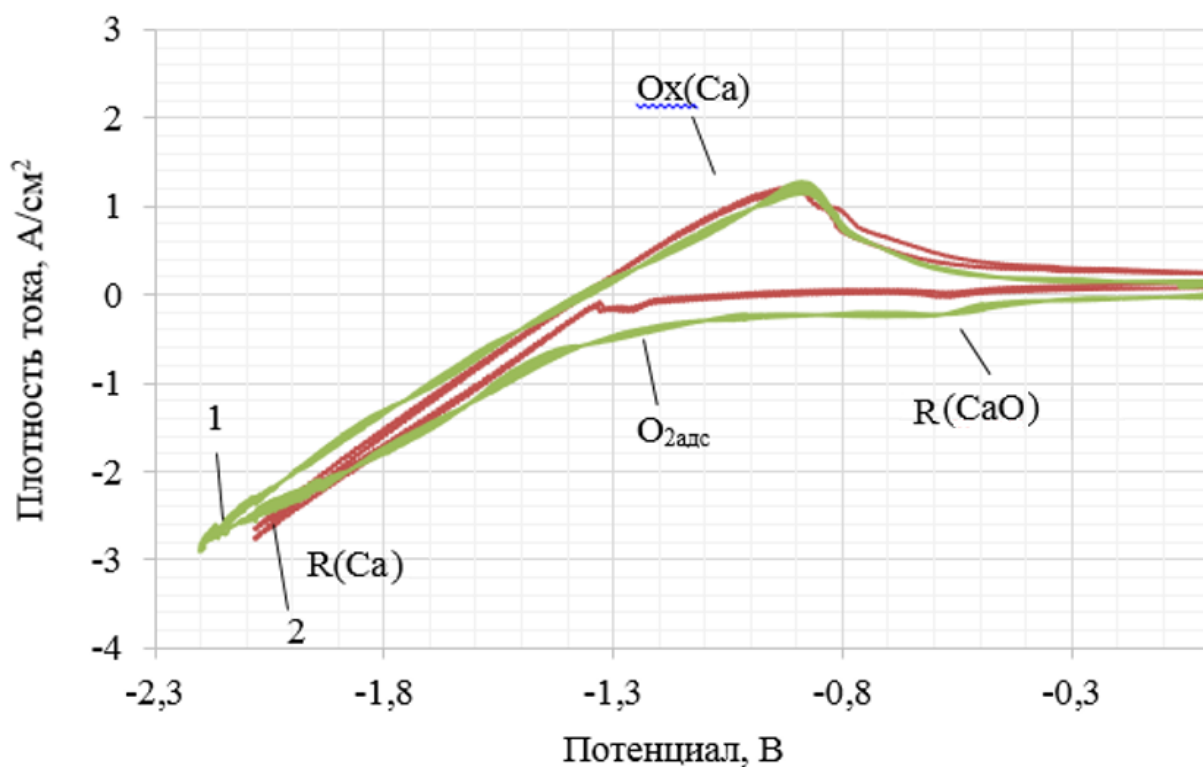


Рисунок 13. ЦВА расплава 1 – CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 ; 2 – CaCl_2 безв. в диапазоне 0 до $-2,2$ В vs Ag/AgCl (2,5 мол. %) + 0.5NaCl – 0.5 KCl. $v = 0,5$ В/с. $T=820$ °С

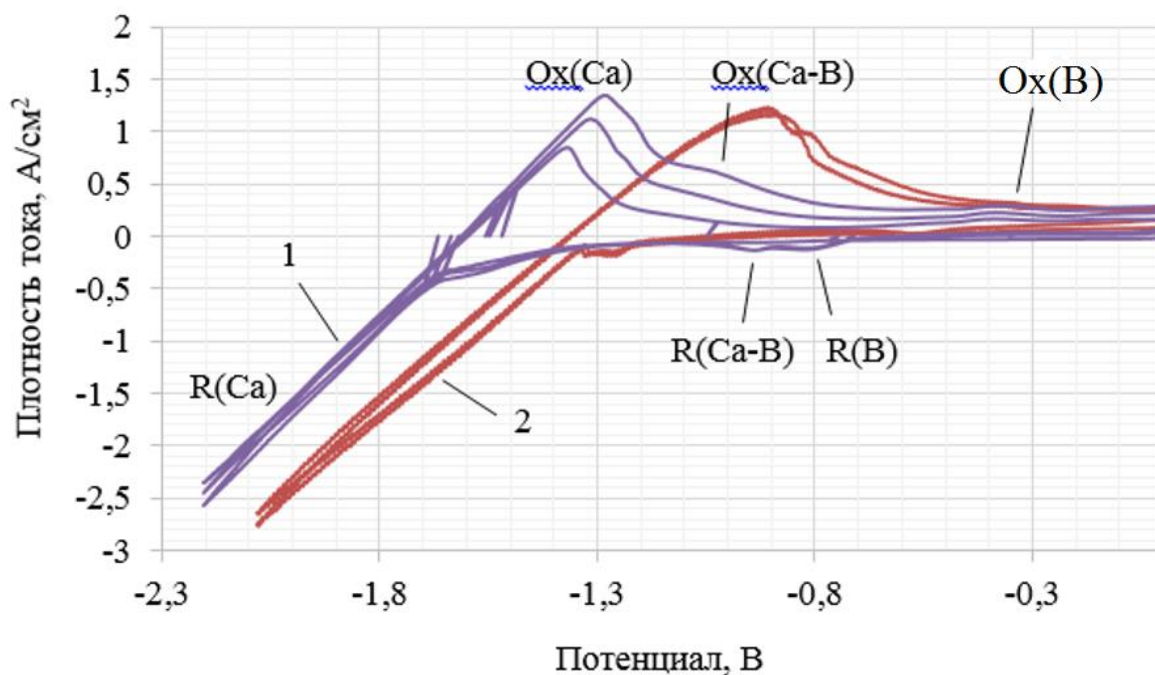


Рисунок 14. ЦВА расплава 1 – CaCl_2 безв. + 10 масс.% B_2O_3 + 5 масс. % CaO ; 2 – CaCl_2 безв. в диапазоне 0 до $-2,2$ В vs Ag/AgCl (2,5 мол. %) + 0.5 NaCl – 0.5 KCl. $v = 0,5$ В/с. $T=820$ °С

Проведен потенциостатический электролиз 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 15). Таким образом, можно связать появившуюся волну на ЦВА при потенциале -0,8 В с началом разряжения ионов бора, по следующей реакции:

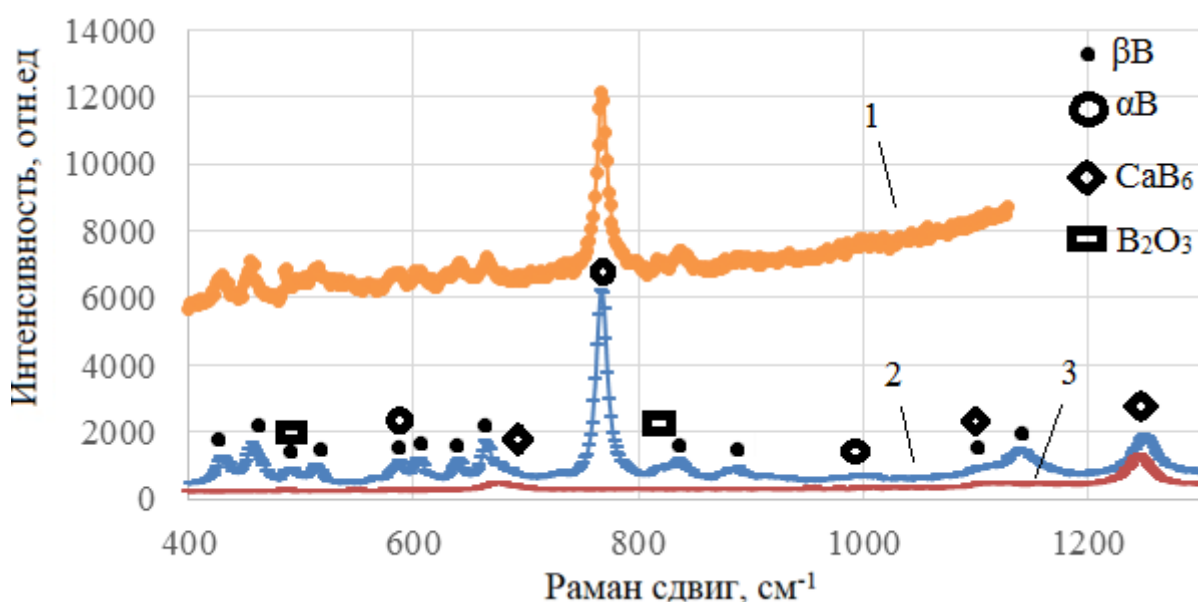


Рисунок 15. Спектры КРС [152,153,154] поверхности серебряного катода после проведения потенциостатического электролиза:
1 – при -0,8 В; 2 – при -1,0 В; 3 – при -1,35 В. $T=820^{\circ}\text{C}$

После проведения потенциостатического электролиза при потенциале -1,0 В визуально на поверхности серебряного катода, образовался темный осадок (рисунок 16). При исследовании поверхности электрода методом КРС найдены рефлексы соответствующие α и β бору и гексабориду кальция (рисунок 15).

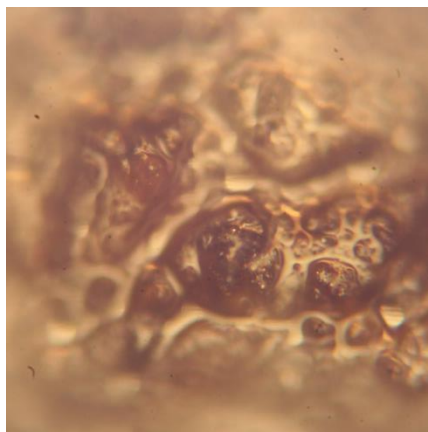


Рисунок 16. Фотография поверхности серебряного катода после проведения потенциостатического электролиза (-1,0 В)

Таким образом, катодная волна, появившаяся на ЦВА при потенциале -0,95 В (рисунок 14), связана с началом совместного разряжения ионов бора и кальция.

После проведения потенциостатического электролиза при потенциале -1,35 В на поверхности серебряного катода визуальное зафиксировано небольшое количество темного осадка. При исследовании поверхности электрода методом КРС найдены рефлексы соответствующие гексабориду кальция (рисунок 15).

При добавлении 5 масс. % La_2O_3 + 10 масс. % B_2O_3 в расплав CaCl_2 безв + 5 масс. % $\{\text{CaO}\}_{\text{p-p}}$ сохраняются катодные волны при потенциале -0,8 В и -0,95 В (рисунок 17) и появляется катодная волна при -1,6 В. Как показано выше, волна при потенциале -0,8 В соответствует началу разряжения ионов бора. Проведён потенциостатический электролиз при потенциале -1,6 В на протяжении 30 минут. При визуальном осмотре полученный на серебряном катоде продукт имеет сиреневый оттенок. После его промывки в дистиллированной воде, слегка подкисленной соляной кислотой (10 масс. %) от остатков расплава был проведён его РФА (рисунок 18).

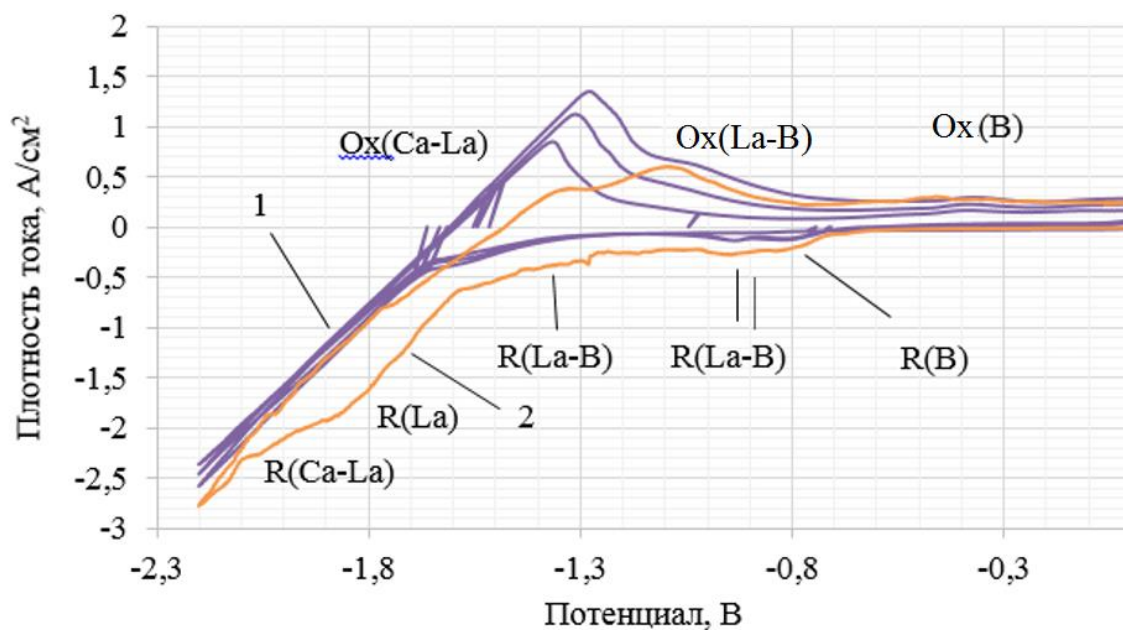


Рисунок 17. ЦВА расплава 1 – CaCl_2 безв. + 10 масс.% B_2O_3 + 5 масс. % CaO ; 2 – CaCl_2 безв. + 10 масс. % B_2O_3 + 5 масс. % CaO + 5 мас. % La_2O_3 в диапазоне 0 до $-2,2$ В vs Ag / AgCl (2,5 мол. %) + 0.5 NaCl – 0.5 KCl. $v = 0,5$ В/с. $T=820$ °С

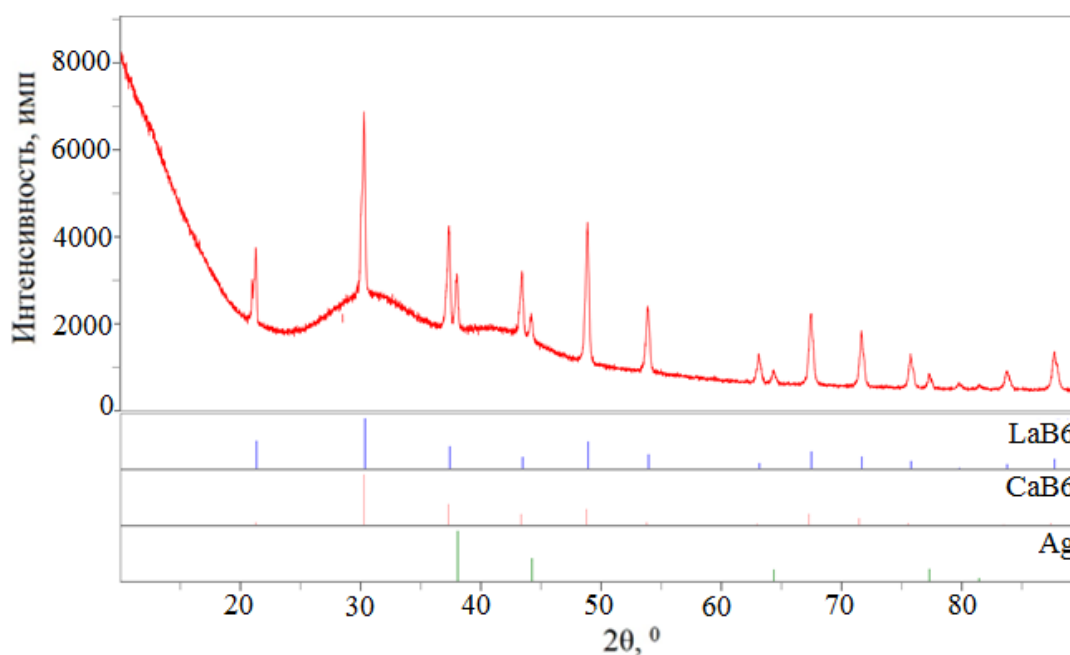


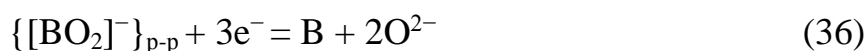
Рисунок 18. Дифрактограмма осадка, полученного из расплава CaCl_2 безв. + 5 мас. % B_2O_3 + 5 мас. % La_2O_3 + 2 мас. % CaO на серебряном катоде vs Ag/AgCl (2,5 мол.%) + 0.5 NaCl – 0.5 KCl после потенциостатического электролиза ($-1,7$ В). $T=820$ °С

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 катодная волна при потенциале $-0,95$ В соответствует началу соосаждения ионов бора и лантана.

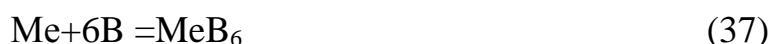
При потенциале $-1,6$ В начинается волна разрядки ионов La, а при потенциале $-1,85$ В соосаждение ионов La и Ca.

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 (раздел 2.2) по формуле:



Бор частично взаимодействует с материалом катода (молибденем), что приводит к образованию на его поверхности тонкого диффузионного слоя из фазы бориды типа Mo_xB_y . При дальнейшей катодной поляризации на слое Mo_xB_y и слое непрореагировавших 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 формуле 37. Значения изменения энергии Гиббса для реакции (37) представлены в таблице 4.



где Me – La, Gd, Sm, Eu, Ca

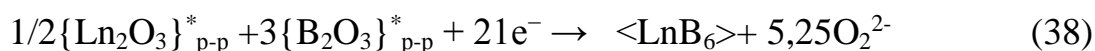
Согласно данным, которые представлены в монографии Барабошкина [155], при близких потенциалах осаждения элементов состав соединения зависит от концентрации компонентов, в нашем случае от оксидов кальция и лантанида. Так как в экспериментах мы не находили мелкодисперсные бориды в объёме электролита, можно утверждать, что вторичное

восстановление ионов бора и лантаноида растворённым кальцием в прикатодном слое электролита не происходит, поскольку при электросинтезе гексаборида мы не достигаем потенциала кальция, растворённого в электролите. Разряжение ионов металла и бора начинается при более положительных потенциалах относительно чистого Me за счёт деполяризации при образовании гексаборидов.

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса для реакции (37) образования MeB_6 (где Me – La, Gd, Sm, Ca) из элементов, при температуре 820 °С

металл(Me)	$-\Delta G_{MeB_6}$, кДж/моль
La	82
Gd	127
Sm	197
Ca	90

Имеющиеся данные можно обобщить и условно представить в виде следующей брутто-реакции катодного электроосаждения (38):



Ионы O^{2-} из реакции (38) разряжаются на графитовом аноде и взаимодействуют с ним по реакциям (39,40), в результате чего выделяется смесь газов CO - CO₂. Изменение энергии Гиббса (820 °С) для реакций (39) и (40) равно -211 и -395 кДж/моль, соответственно



При 850 °С в условиях равновесия газовой фазы CO - CO₂ с углеродом образуется 92% CO, по реакции Будуара (41) [156]. Изменение энергии Гиббса для реакции (41) составляет -26 кДж/моль.



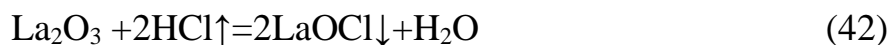
Выводы ко второй главе

На основании исследований застывших плавов методами ИК-и Раман-спектроскопии выявлены условия и предложена схема растворения оксида РЗМ в расплаве CaCl_2 .

Показано, что первым на катоде разряжаются ионы бора, при потенциале $\sim -0,8$ В, относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Далее, за счёт деполяризации, при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону ($\sim -0,2$ В), происходит совместное осаждение ионов бора и металла, с образованием гексаборида MeB_6 . На аноде разряжаются ионы кислорода, которые взаимодействуют с материалом анода – С, что приводит к образованию смеси газов 92% $(\text{CO})_{\text{г}}\uparrow$ и 8% $(\text{CO}_2)_{\text{г}}\uparrow$.

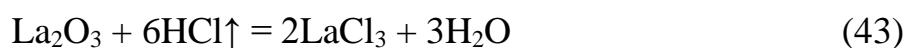
Глава 3. СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ

В данной 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 $\text{CaCl}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$. Как показано во Введении, наибольший практический интерес для новой техники представляют непосредственно гексабориды лантаноидов благодаря их уникальным физическим свойствам и стабильности кристаллических решеток в интервале от комнатных температур до температур плавления. В то же время, в системах Ln–В существуют бориды с другой стехиометрией, поэтому данное исследование направлено на электрохимический синтез именно гексаборидов лантаноидов LaB_6 и GdB_6 из выбранных систем La–В и Gd–В, соответственно. Эксперименты по поиску условий образования оксихлоридов РЗМ и карбоната кальция в расплаве CaCl_2 обусловлены термодинамическими данными, согласно которым образование LaOCl возможно по следующей реакции:

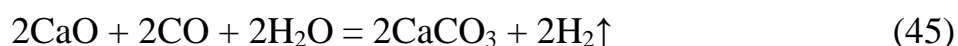


Изменение энергии Гиббса для реакции (42) при 820 °С равно -142 кДж/моль.

Образование LaCl_3 может происходить по реакции (43), так как изменение энергии Гиббса при 820 °С равно - 88 кДж/моль. Дальнейшая реакция гидролиза LaCl_3 (44) может приводить к образованию оксихлорида лантана в расплаве CaCl_2 , так как изменение энергии Гиббса при 820 °С равно -27 кДж/моль.



Также возможно образование карбоната кальция по следующим реакциям:





Для реакций (45) и (46) образования CaCO_3 изменение энергии Гиббса при 820°C равно -117 кДж/моль и -59 кДж/моль, соответственно.

Так же возможно взаимодействие гидроксида кальция с углекислым газом, так как изменение энергии Гиббса для реакции (47) при 820°C составляет -44 кДж/моль:



3.1 Система La-B

Как видно на рисунке 19 в данной системе известно два твердых соединения (таблица 5).

Таблица 5. Известные твердые соединения системы La-B[157]

Соединение	Пространственная группа	Тип структуры	Период решётки
LaB ₄	P4/mbm	ThB ₄	0,7324
LaB ₆	Pm3m	CaB ₆	0,41566

Фаза LaB₄ имеет тетрагональную кристаллическую структуру. Область гомогенности данного соединения не определена. Одним из главных условий её получения является переизбыток лантана, что приводит к образованию данного соединения непосредственно в расплаве лантана. Три четверти атомов бора в тетрабориде лантана находятся в октаэдрических группировках и вероятнее всего перестраиваются в гексаборид лантана не распадаясь. Доказана[157] быстрая диффузия атомов лантана внутри кристаллов LaB₄, это приводит к изменению структуры в LaB₆, в процессе нагрева всего спрессованного тетраборида лантана до 1500°C при вакуумировании за 15 минут по реакциям (48, 49). Этот процесс сопровождается улетучиванием атомов лантаноида и потерей веса (примерно 1 миллиграмм на 1 грамм готового продукта) [157].

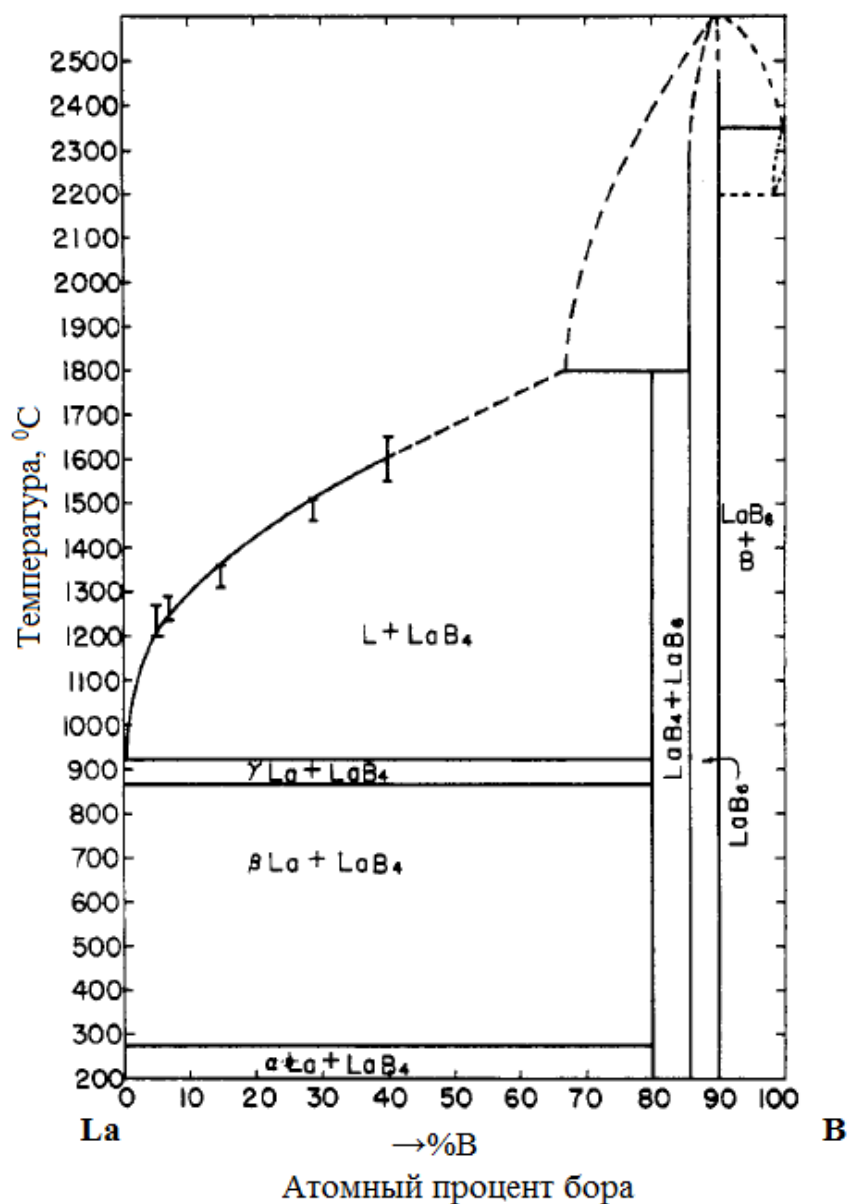
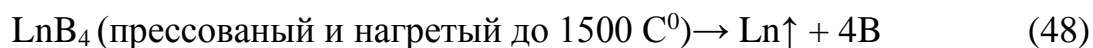


Рисунок 19. Диаграмма состояния системы лантан – бор [157]

Гексаборид лантана имеет область гомогенности от 85,8 до 88% бора. Такой диапазон обусловлен тем, что стабильность данного соединения в первую очередь зависит от ковалентно связанных борных каркасов, находящихся в узлах решётки. При этом каждый атом бора должен распределить 3 валентных электрона по 5 связям, поэтому кубическая подрешетка бора является дефицитной и не может существовать без

электронов, отданных атомами металла. Поэтому при удалении атома металла из решётки гексаборида появляется свободная вакансия и нарушаются межатомные связи, тогда металлы, которые при отсутствии подобных дефектов являются двухвалентными (например, европий), становятся трёхвалентными, чтобы удовлетворить электронные потребности борного каркаса. При этом трёхвалентный ион значительно меньше двухвалентного, поэтому решётка имеет тенденцию сжиматься. Это приводит к изменению значений постоянной решётки некоторых соединений гексаборидов. Фаза LaB_4 , механически нестабильна, поэтому не имеет область гомогенности и стремится перестроиться в LaB_6 [157].

3.2 Система Gd-B.

В данной системе известно 5 твёрдых соединений, которые указаны в таблице 6.

Таблица 6. Известные твердые соединения системы Gd–B

Соединение	Пространственная группа	Тип структуры	Период решётки
GdB_2	$R\bar{6}/mmm$	AlB_2	0,33169
Gd_2B_5	$P2/c$	Gd_2B_5	0,7136
GdB_4	$P4/mbm$	ThB_4	0,7144
GdB_6	$Pm\bar{3}m$	CaB_6	0,41078
GdB_{66}	$Fm\bar{3}c$	YB_{66}	2,3474

Фаза GdB_2 стабильна при температурах выше 1280°C , ниже которой происходит её фазовое превращение в Gd_2B_5 и жидкую фазу (рисунок 20).

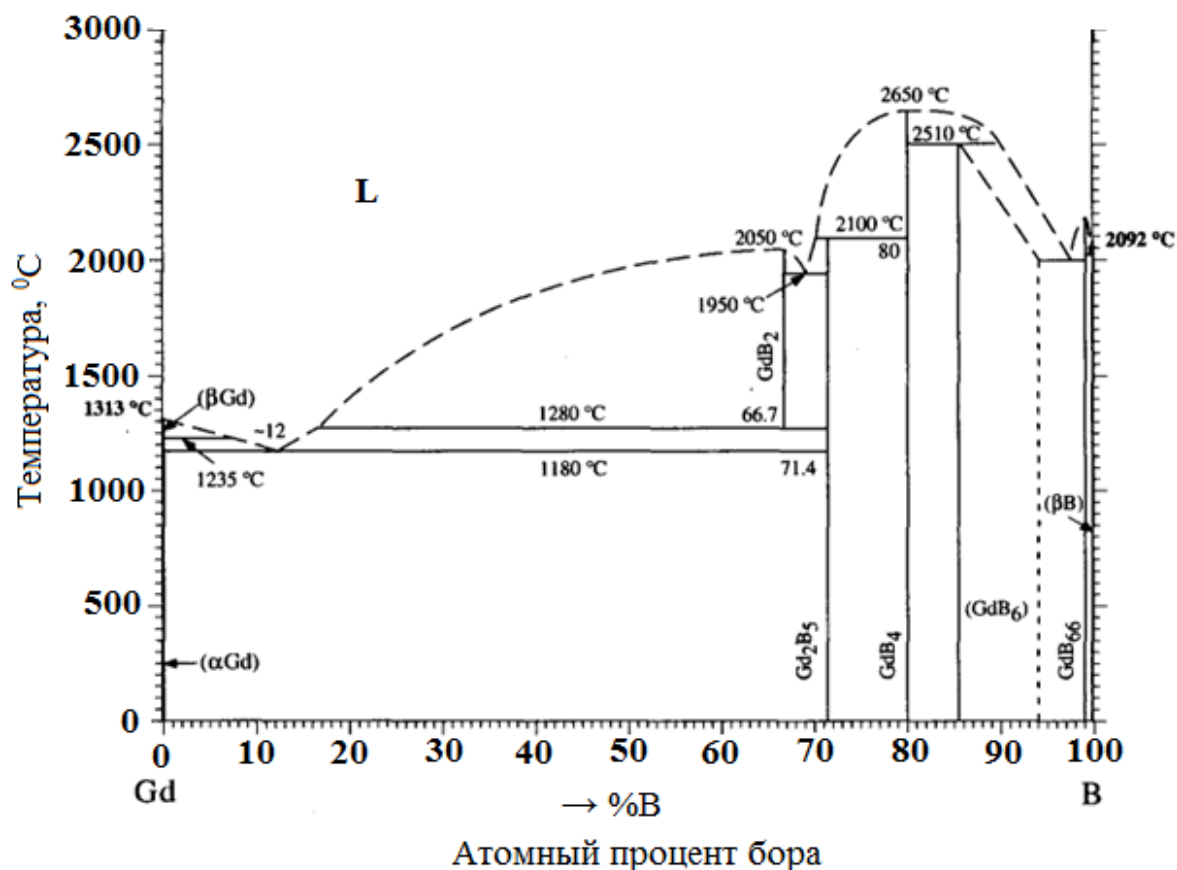


Рисунок 20. Диаграмма состояния системы гадолиний – бор [158]

Некоторые лантаноиды, включая гадолиний, образуют с бором устойчивые соединения типа LnB_{66} [158]. Области гомогенности точно не определены, но, как правило, для гексаборидов лантаноидов (LnB_6) они значительно шире, чем у других боридных соединений [157,158].

3.3 Экспериментальная методика электрохимического синтеза индивидуальных гексаборидов редкоземельных металлов

Для проведения экспериментов была подготовлена (рисунок 21), шахтная печь (1), которая находилась в вытяжном шкафу (4). Для проведения электролиза и контролем над электрохимическими параметрами использовали лабораторный блок питания Maisheng MP1520D (2). Для электродов во время проведения экспериментов были предусмотрены

лабораторные штативы (3), чтобы надёжно закрепить их положение в расплаве хлорида кальция (рисунок 21).

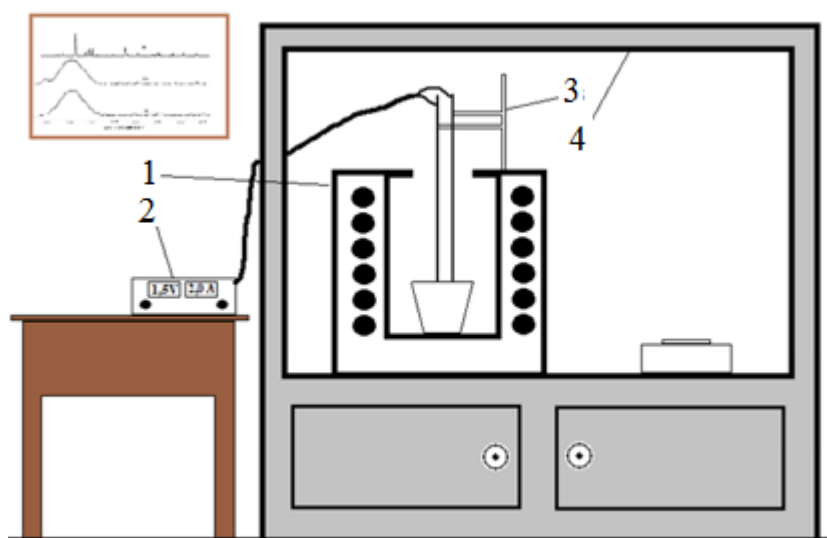


Рисунок 21. Изображение лабораторной установки

1 – шахтная печь; 2 – лабораторный блок питания Maisheng MP1520D;
3 – лабораторный штатив; 4 – вытяжной шкаф.

Была спроектирована и смонтирована двухэлектродная электрохимическая ячейка, которая представлена на рисунке 22. Она состояла из корундового тигля (5), графитового анода с площадью 75 см^2 (1) и катода из молибденовой проволоки с площадью 10 см^2 (2). Для защиты токоподводов электродов от контакта с хлоридом кальция использовали корундовые трубки (3).

Подготовка исходных компонентов электролиза подробно описана в разделе 2.1. Как показано ранее для растворения оксида бора в расплаве хлорида кальция необходима добавка оксида кальция. В связи с этим в данной серии экспериментов использовали CaCl_2 без дополнительного обезвоживания. Кроме того, загрузку реагентов проводили в атмосфере воздуха, поэтому в результате протекания процессов гидролиза в расплаве CaCl_2 , в процессе нагрева образовывался CaO (раздел 2.2).

Для электрохимического синтеза индивидуальных боридов были использованы следующие составы электролитов:

1. (для системы La-B): $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$;
2. (для системы Gd-B): $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% Gd}_2\text{O}_3$;

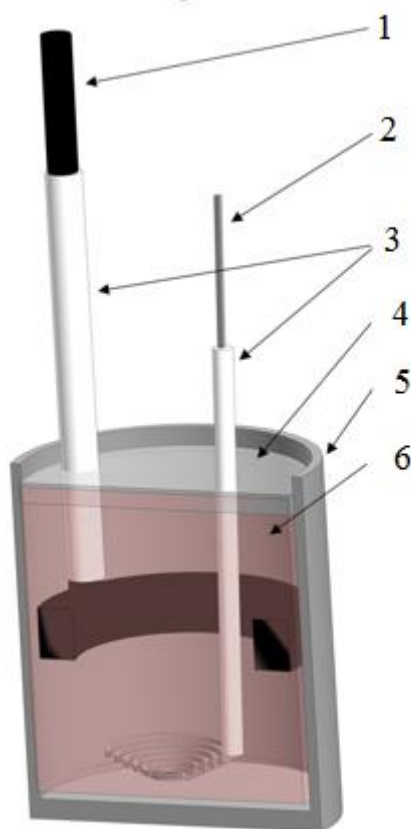


Рисунок 22. Схема электрохимической ячейки

1–графитовый анод; 2–молибденовый катод; 3–корундовые чехлы; 4 – оксид бора; 5– корундовый тигель; 6 –расплав

В корундовый тигель загружали необходимое количество реактивов (на воздухе) $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% Ln}_2\text{O}_3$ (оксид лантаноида) и помещали его в шахтную печь, которую плавно нагревали до 830°C . После этого аккуратно опускали на поверхность электролита $15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3$, который, во время проведения эксперимента находился над расплавом из-за разности плотностей.

Затем последовательно опускали анод, катод и ожидали выравнивания температуры. Подключали электроды к источнику тока Maisheng MP1520D и проводили очистной электролиз при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ для удаления влаги. Электролиз проводили при постоянной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течение одного часа. После чего производили замену катода в расплаве и увеличивали плотность тока на $0,1 \text{ A/cm}^2$, повторяя вышеописанные действия. Таким образом, варьировали плотность тока от $0,1$ до $0,5 \text{ A/cm}^2$. Каждый раз извлечённый катод визуально анализировали на присутствие осадка (рисунок 23) и после его полного остывания проводили отмывку осадка от остатков расплава. На рисунке 23 (под цифрой 1), можно заметить налипание борного ангидрида, который находился на поверхности расплава, на молибденовый катод, при его извлечении.

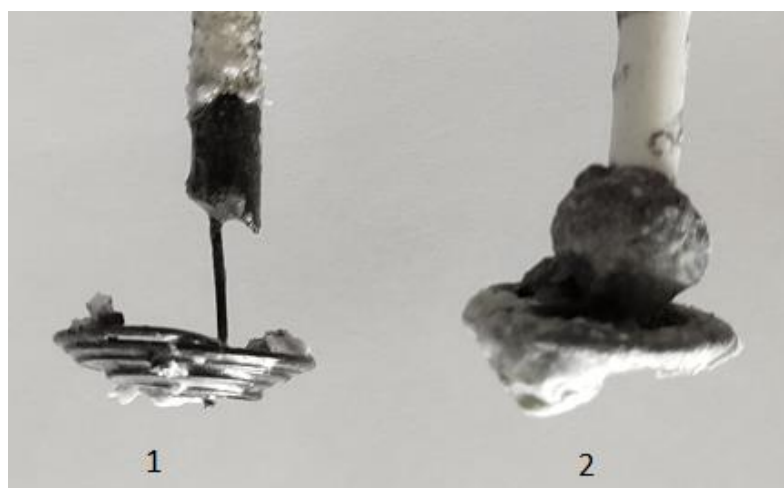


Рисунок 23. Извлечённый из расплава катод после проведения электролиза.

1—катод, на котором отсутствует осадок; 2— катод, на котором виден осадок

Осадок отделяли от катода промывкой в дистиллированной воде. Полученный раствор с взмученным осадком подкисляли соляной кислотой (10 масс. %). Далее нагревали его на электрической плитке и кипятили 15 минут, затем с помощью декантации отделяли твёрдую фазу и добавляли

новую порцию подкисленной дистиллированной воды. После повторения данной процедуры несколько раз медленно выливали раствор с взмученным осадком в воронку Бюхнера на бумажный фильтр и проводили вакуумное фильтрование. Во время этой процедуры дополнительно промывали осадок дистиллированной водой, параллельно проверяя кислотность фильтрата универсальной индикаторной бумагой. 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.

3.4. Результаты электрохимического синтеза гексаборида лантана

При достижении плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в данной системе (La-B) обнаружен осадок светло-сиреневого цвета с металлическим отблеском (рисунок 24).



Рисунок 24. Фотография осадка, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Все получаемые электролизом продукты исследовали с помощью РФА. Как видно на дифрактограмме (рисунок 25), соотношение интенсивностей всех линий для продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$, совпало с эталонными значениями для фазы гексаборида лантана (кубическая сингония $pm-3m$, $75>1414 \text{ LaB}_{5,832}$) из базы данных PDF-2. Рассчитанные значения постоянной решётки для каждой линии хорошо

коррелируют с эталонными значениями из карточек PDF#75-1414 $\text{LaB}_{5.832}$ и PDF#34-0427 LaB_6 из базы данных PDF-2 (таблица 7).

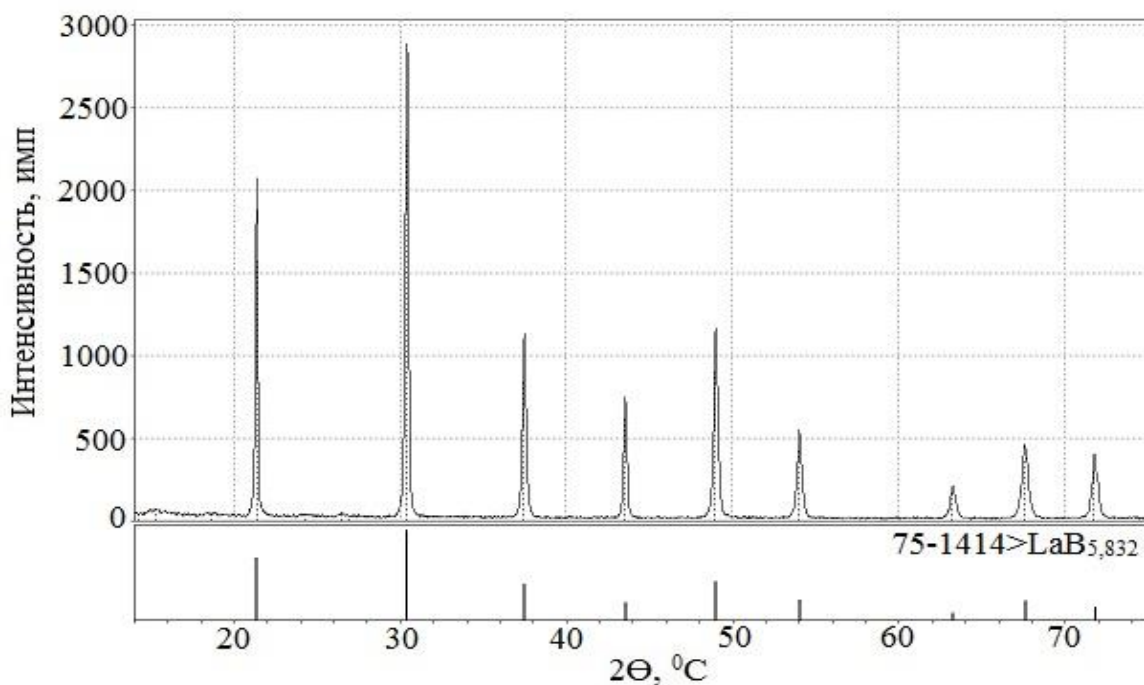


Рисунок 25. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Таблица 7. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

НКЛ	экспериментальные данные	$\text{LaB}_{5.832}$ PDF#75-1414	LaB_6 PDF#34-0427
100	4,1636	4,1567	4,1577
110	4,1635	4,1568	4,1568
111	4,1689	4,1567	4,1567
200	4,1644	4,1567	4,1561
210	4,1631	4,1567	4,1561
211	4,1594	4,1567	4,1565
220	4,1607	4,1567	4,1571
221	4,1649	4,1567	4,1561
310	4,1624	4,1567	4,1564
постоянная решетки	4,1634	4,1567	4,1566

На дифрактограмме (рисунок 26) для осадка полученного при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ все линии соответствуют элементарной кубической сингонии. Соотношение интенсивностей всех рефлексов для продукта электролиза соответствует эталонным значениям представленной в базе данных PDF-2 фазе гексаборида лантана (кубическая сингония $pm-3m$, 75>1414 $\text{LaB}_{5,83}$).

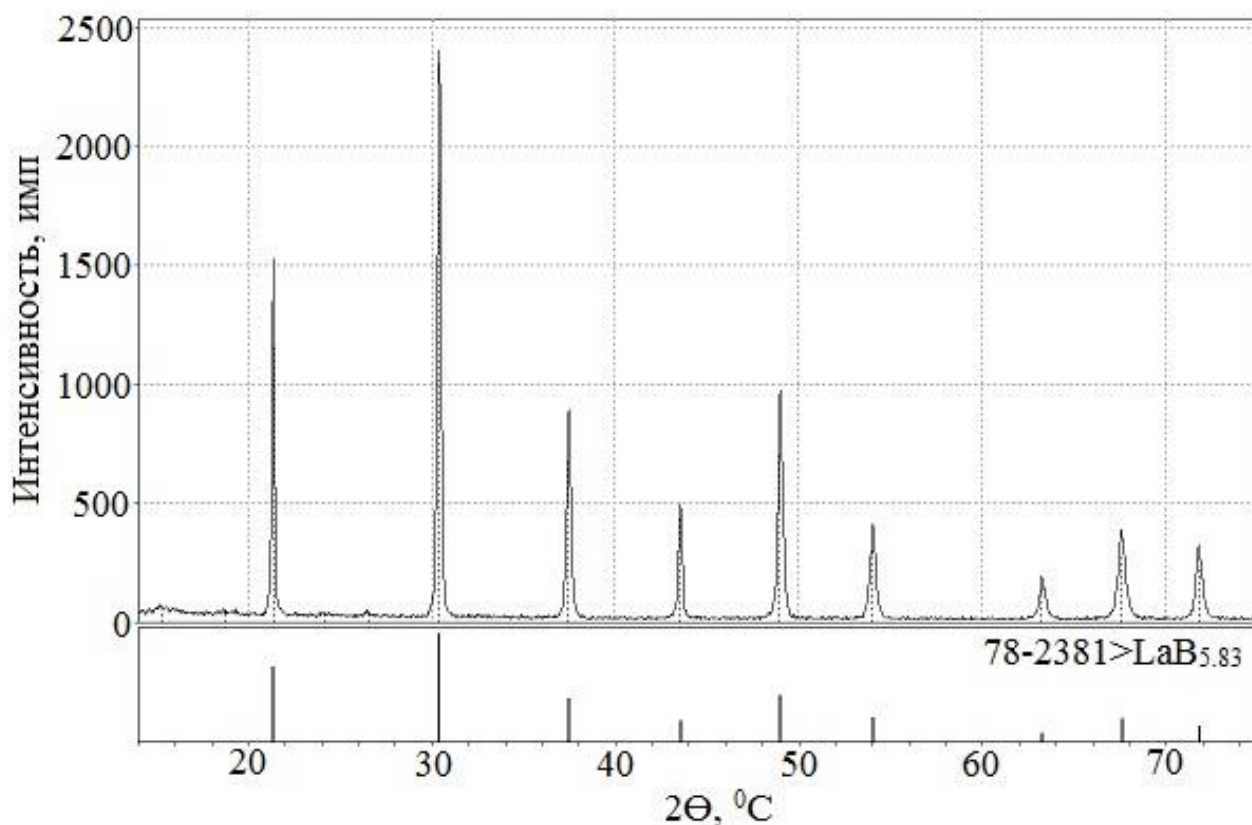


Рисунок 26. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Рассчитанные значения постоянной решётки для каждой линии хорошо коррелируют с эталонными значениями из карточек PDF#75-1414 $\text{LaB}_{5,832}$ и PDF#34-0427 LaB_6 из базы данных PDF-2(таблица 8).

Таблица 8. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при плотности тока 0,3 А/см² в расплаве CaCl₂ + 15 масс. % В₂О₃ + 5 % La₂О₃

НКЛ	экспериментальные данные	La B _{5,83} PDF#78-2381	LaB ₆ PDF#34-0427
100	4,1636	4,1567	4,1576
110	4,1529	4,1567	4,1567
111	4,1710	4,1566	4,1566
200	4,1644	4,1566	4,1560
210	4,1607	4,1567	4,1560
211	4,1593	4,1566	4,1565
220	4,1588	4,1567	4,1570
221	4,1649	4,1566	4,1561
310	4,1564	4,1566	4,1564
постоянная решетки	4,1613	4,1567	4,1566

Для продукта электролиза, полученного при катодной плотности тока 0,4 А/см² согласно данным РФА, соотношение всех интенсивностей линий совпадает с эталонными значениями для фазы LaB₆ (кубическая сингония pm-3m) из базы данных PDF-2 (рисунок 27).

Рассчитанные значения постоянной решётки для каждой линий близки к эталонным значениям из карточек PDF#75-1414 LaB_{5,832} и PDF#34-0427LaB₆ из базы данных PDF-2 (таблица 9).

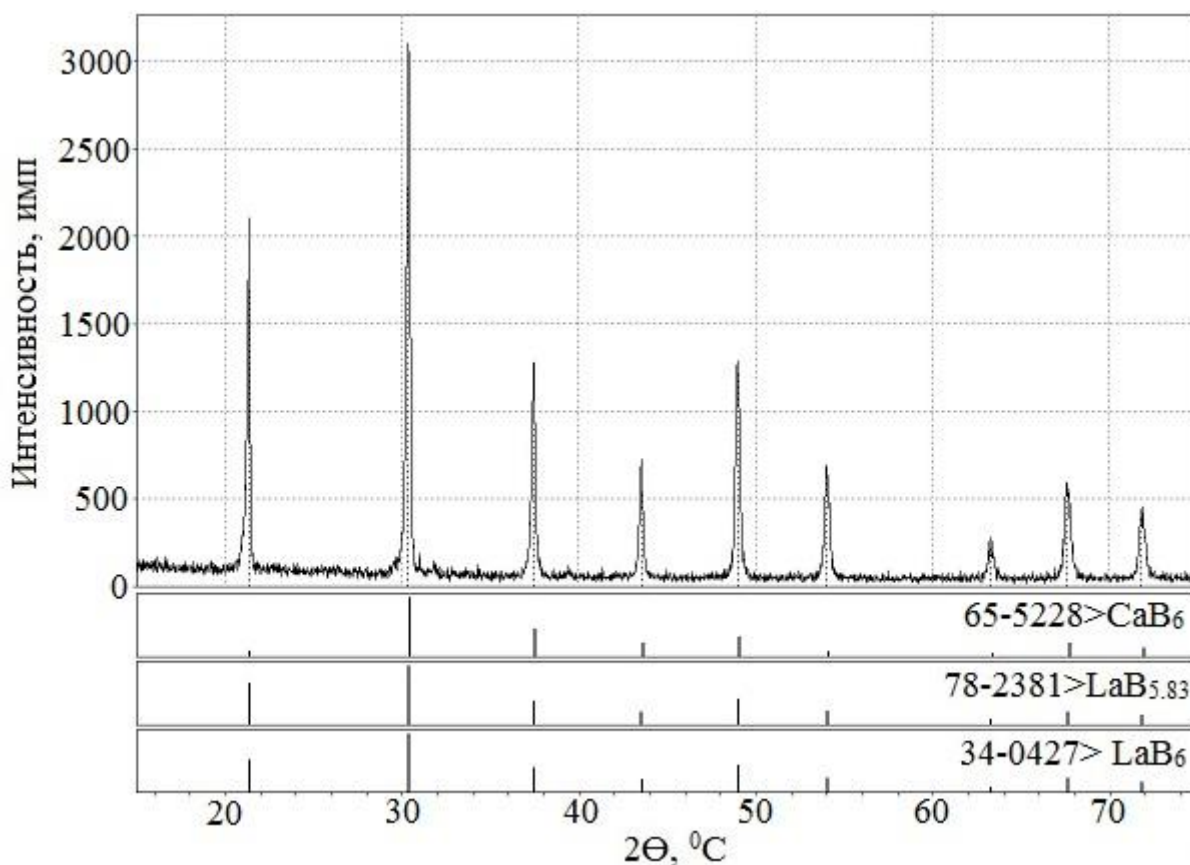


Рисунок 27. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Таблица 9. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

НКЛ	экспериментальные данные	La B5.83 PDF#78-2381	LaB ₆ PDF#34-0427	CaB ₆ PDF#65-5228
100	4,1636	4,1567	4,1577	4,1452
110	4,1635	4,1568	4,1568	4,1452
111	4,1604	4,1567	4,1567	4,1452
200	4,1589	4,1567	4,1561	4,1451
210	4,1600	4,1567	4,1561	4,1451
211	4,1594	4,1567	4,1565	4,1451
220	4,1601	4,1567	4,1571	4,1451
221	4,1584	4,1567	4,1561	4,1451
310	4,1524	4,1567	4,1564	4,145101
постоянная решетки	4,1596	4,1567	4,156603	4,145138

Для продукта электролиза, полученного при катодной плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ согласно данным РФА, соотношение интенсивностей всех линий совпадает с эталонными значениями для фазы LaB_6 (кубическая сингония $pm-3m$) из базы данных PDF-2 (рисунок 28). Обнаружены наиболее интенсивные рефлексы для фаз La_2O_3 и LaAlO_3 .

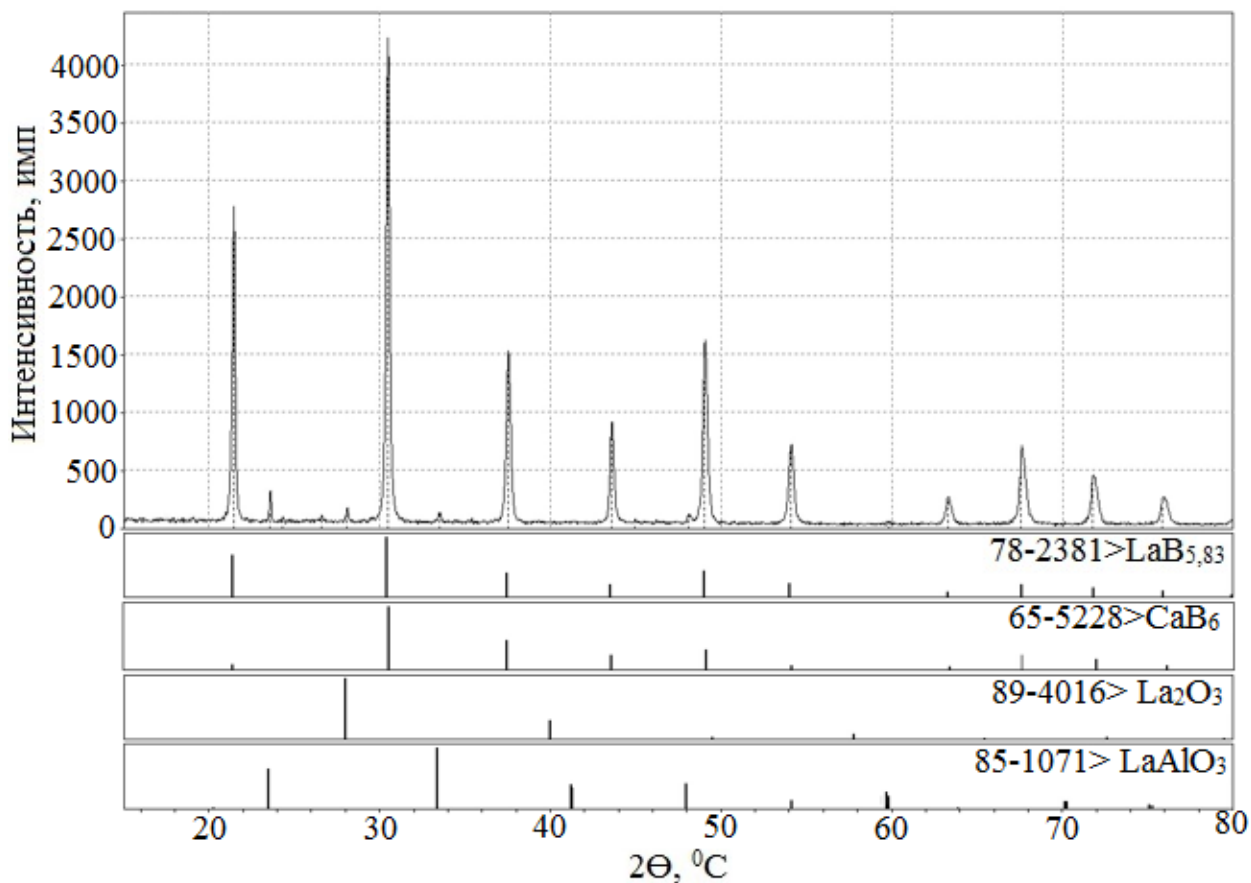


Рисунок 28. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Рассчитанные значения постоянной решётки для каждой линии лучше всего коррелируют с эталонными значениями карточки гексаборида кальция PDF#65-5228 CaB_6 (таблица 10). Цвет осадка остаётся светло-сиреневым, который характерен гексабориду лантана. Соотношение интенсивностей наилучшим образом коррелирует с карточками PDF#75-1414 $\text{LaB}_{5.832}$ и PDF#34-0427 LaB_6 из базы данных PDF-2. Смещение линий вызвано

одновременным присутствием нескольких фаз в продукте электролиза. Под действием температуры и расплава CaCl_2 происходит химическое разрушение алундового тигля, которое приводит к загрязнению конечного продукта фазой LaAlO_3 , образующейся по реакции:



Изменение энергии Гиббса для реакции (50) при 820°C равно -105 кДж/моль.

Таблица 10. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при $0,5 \text{ A/cm}^2$.

HKL	Экспериментальные данные	LaB _{5.83} PDF#78-2381	LaB ₆ PDF#34-0427	CaB ₆ PDF#65-5228
100	4,1452	4,1567	4,1577	4,1452
110	4,1452	4,1568	4,1568	4,1452
111	4,1452	4,1567	4,1567	4,1452
200	4,1451	4,1567	4,1561	4,1451
210	4,1451	4,1567	4,1561	4,1451
211	4,1451	4,1567	4,1565	4,1451
220	4,1451	4,1567	4,1571	4,1451
221	4,1451	4,1567	4,1561	4,1451
310	4,1451	4,1567	4,1564	4,145101
постоянная решетки	4,1451	4,1567	4,156603	4,145138

Из результатов химического анализа продуктов электролиза, полученных при различных плотностях тока (таблица 11), видно, что содержание бора и лантана приблизительно соответствует стехиометрической формуле – LaB_6 и находится в пределах области гомогенности гексаборида лантана (рисунок 19). Присутствие алюминия и железа объясняется тем, что эксперимент проводился в корундовом тигле. При плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ количество примесей в конечном продукте резко возрастает и может достигать до $0,4$ атомных процентов

(преимущественно алюминий), что связано с процессами химического разрушения тигля.

Таблица 11. Результаты масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-МС) для осадка, полученного при различных плотностях тока в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Элемент	Содержание, ат. %			
	плотность тока, А/см ²			
	0,2	0,3	0,4	0,5
B	86,4	86,20	85,90	85,6
Ca	0,05	0,05	0,06	0,08
Fe	0,02	0,02	0,03	0,03
La	13,72	13,86	14	13,89
Al	0,01	0,01	0,01	0,4
Соотношение La/B	6,23	6,22	6,14	6,16

Выход по току, рассчитывали по формуле (51):

$$B_m = \frac{m_f \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\%, \quad (51)$$

где: $n = 21$ – число электронов, участвующих в электродном процессе, e ; $M = 203,76$ – молярная масса полученного соединения, г/моль; $F = 26,8$ — число Фарадея, А/ч; m_f – масса фактически осаждённого материала, г.; t = время проведения опыта, ч; I – сила тока, А.

Как видно из таблицы 12, наиболее эффективной с точки зрения выхода по току оказалась плотность тока $0,4 \text{ А/см}^2$.

Таблица 12. Выход по току для осадка, полученного при различных плотностях тока в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

пл.тока, А/см ²	0,2	0,3	0,4	0,5
B_m , %	18,8	30,6	86,3	44,8

Светло-сиреневый оттенок осадка не менялся при изменении плотности тока (рисунок 29).

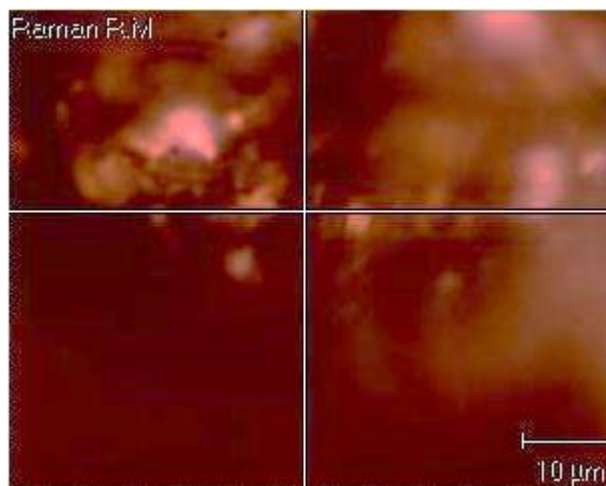


Рисунок 29. Изображение продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Для пространственной группы $R\bar{m}-3m$ активными в спектре КРС являются колебательные моды T_{2g} , E_g , A_{1g} [154]. На снятом спектре КРС эти колебания (рисунок 30), характерные для структуры типа CaB_6 (присущей всем гексаборидам), наблюдаются при частотах 679 см^{-1} , 1132 см^{-1} , 1252 см^{-1} , соответственно. Проявляется дублет для колебательной моды E_g , обусловленный дефицитом бора в октаэдрах. При недостатке атомов бора автоматически происходит перестройка октаэдров бора от кубического до тетрагонального, ромбического или даже более низкого моноклинного типа. Это приводит к нарушениям симметрии и наблюдается расщепление пика. Такой «эффект» обнаружен также для монокристаллов гексаборида лантана [159].

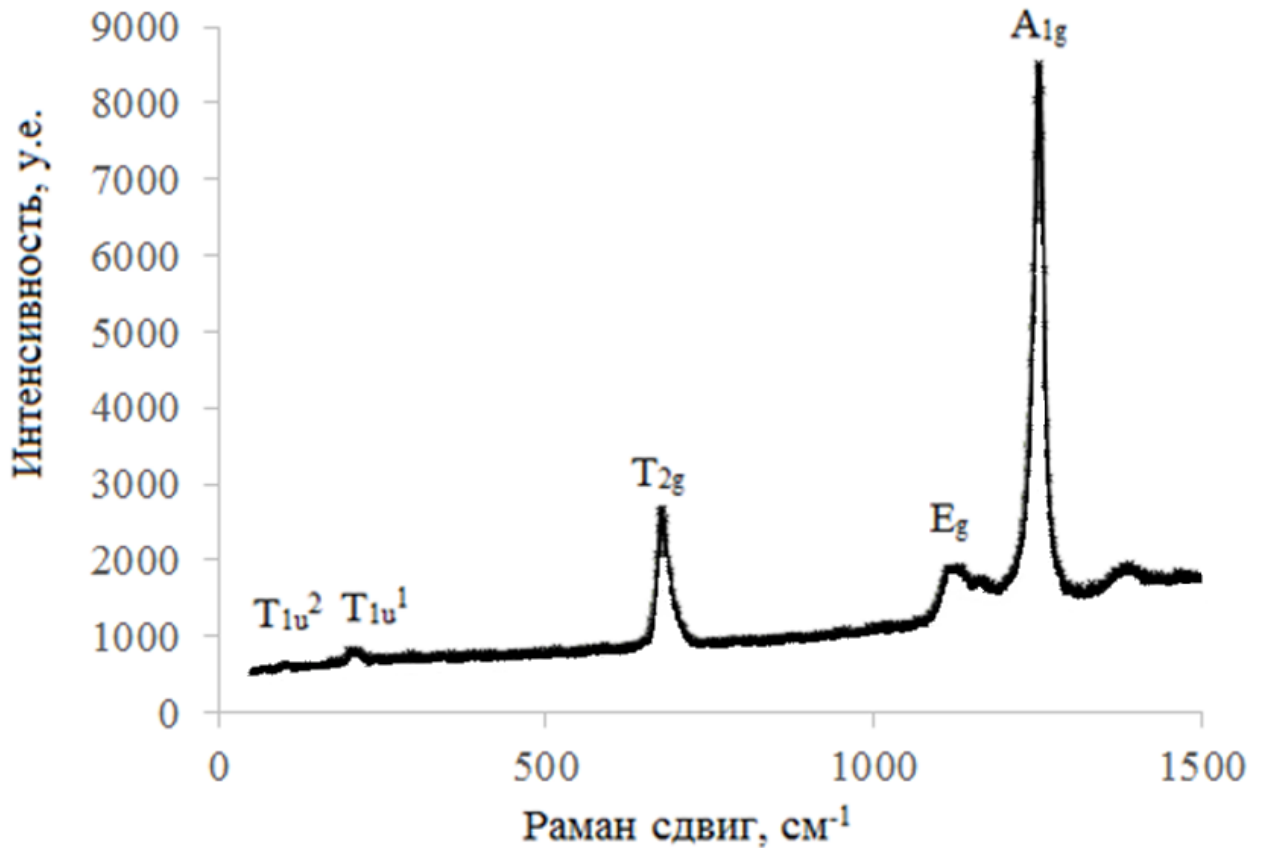


Рисунок 30. Спектр КРС для продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

Два дополнительных пика, появившиеся в районе 165 см^{-1} и 86 см^{-1} , соответствуют колебаниям атомов La в каркасе, который состоит из октаэдров B_6 и возникает в результате комбинационных возбуждений второго порядка активных фононов с колебательными модами $\text{T}_{1\text{u}}^1$ и $\text{T}_{1\text{u}}^2$ на границе зоны Бриллюэна [154,159-161]. Пик, появляющийся в районе 1400 см^{-1} , нельзя отнести к колебаниям фононов, так как его энергия превышает максимально возможную для $\text{A}_{1\text{g}}$ и скорее всего связан с электронным переходом [159].

Микроскопический анализ (рисунок 31) показал, что динамика зарождения конгломератов в основном происходит эпитаксиально, видны кристаллы сросшиеся по плоскостям спайности (двойниковая ориентация). При этом соединение отдельных кристаллов по спайности не является прочным, поскольку наблюдается дробление конгломератов в ходе

ультразвуковой очистки (в ультразвуковой ванне). Установлено, что зародышеобразование протекает по различным механизмам, когда форма образующегося кристалла может быть правильной (ограниченной) и неправильной формы в виде конусов.

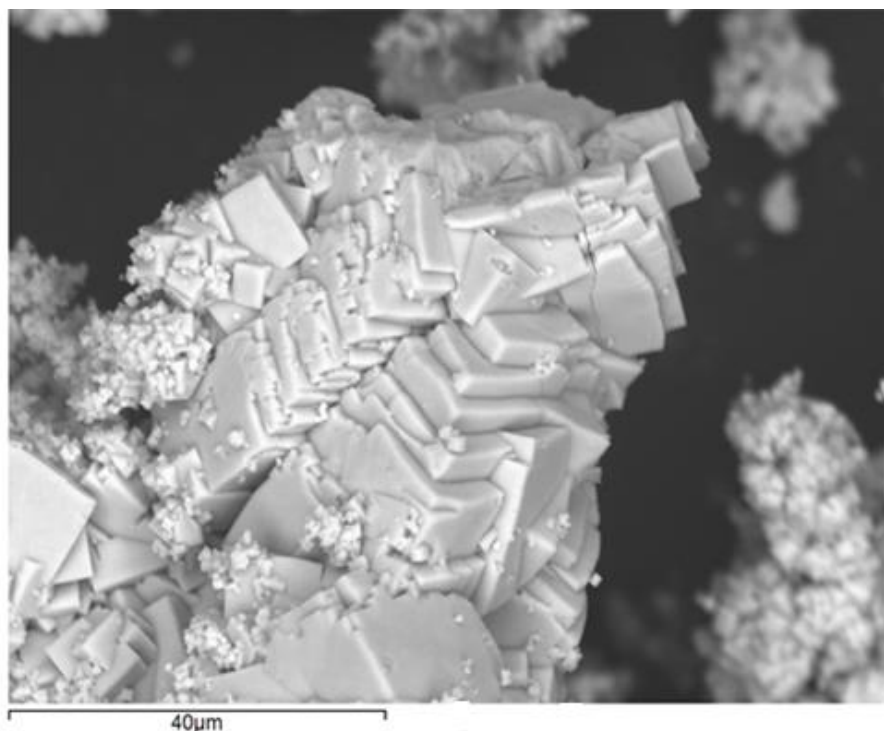


Рисунок 31. СЭМ-изображение продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

На боковых поверхностях зародышей, исходно имеющих конусообразную форму, образуются ребра направления, которые кристаллографически связаны с подложкой. Этот процесс в итоге приводит к формированию правильно кубически ограниченного кристалла. На рисунке 31 видно, что осадок находится на стадии роста, большая его часть уже сформирована кристаллами, грани неровные, несовершенные, размер всего агломерата по ширине около 50 мкм.

На рисунке 32 показаны стадии трансформации конусообразного зародыша. Можно предположить, что все изученные кристаллы образуются именно по вышеописанному многостадийному механизму.

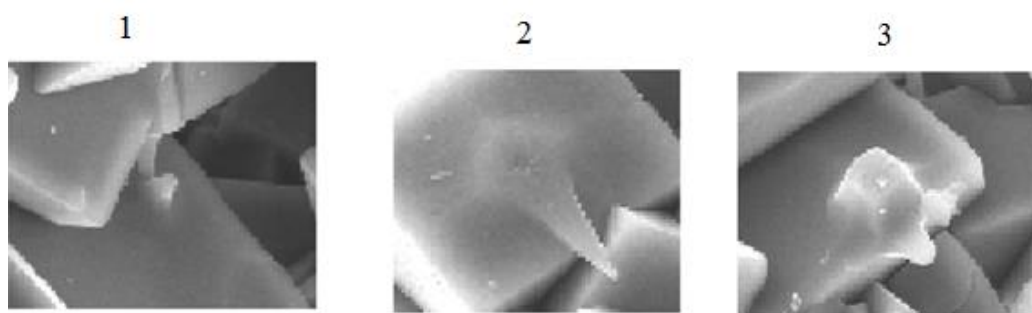


Рисунок 32. Стадии трансформации конусообразного зародыша
1-образование конусообразного зародыша, 2- зародыш, находящийся на стадии роста, 3- образование правильно ограниченного кристалла

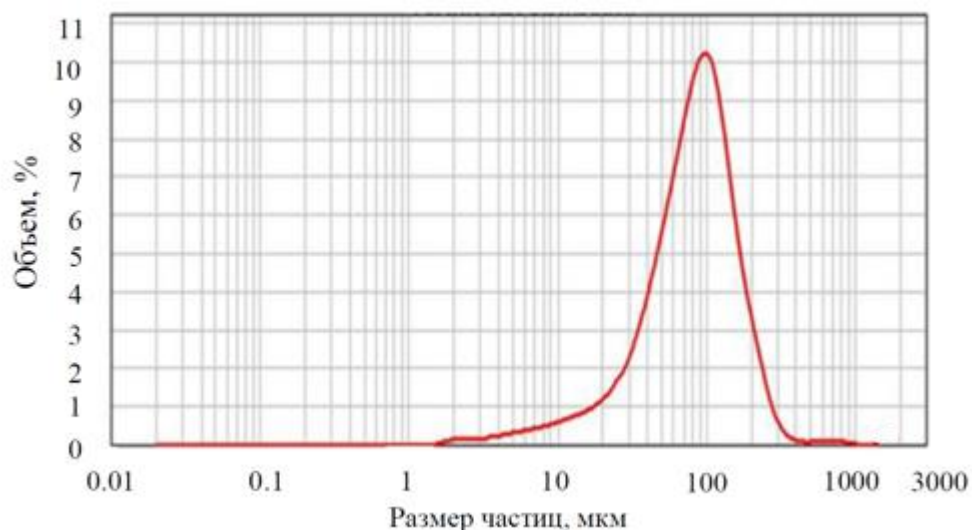


Рисунок 33. Гранулометрический анализ осадка, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$

Данные гранулометрического анализа (рисунок 33) показали, что размер полученного порошка находится в интервале от 2 мкм до 300 мкм.

3.5 Результаты электрохимического синтеза гексаборида гадолиния

В первую очередь, все полученные после отмывки осадки были исследованы методом РФА. При плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ обнаружен осадок темного цвета (рисунок 34).



Рисунок 34. Фотография продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Согласно результатам РФА, все линии соответствуют простой кубической сингонии Pm-3m . Соотношение интенсивностей совпало с эталонными значениями фазы GdB_6 (38-1426, кубическая сингония, Pm-3m) из базы данных PDF-2 (рисунок 35). С ростом угла отражения (Θ) происходит уширение линий. Это связано с наличием небольшого количества примесной фазы CaB_6 (74-108, кубическая сингония, Pm-3m).

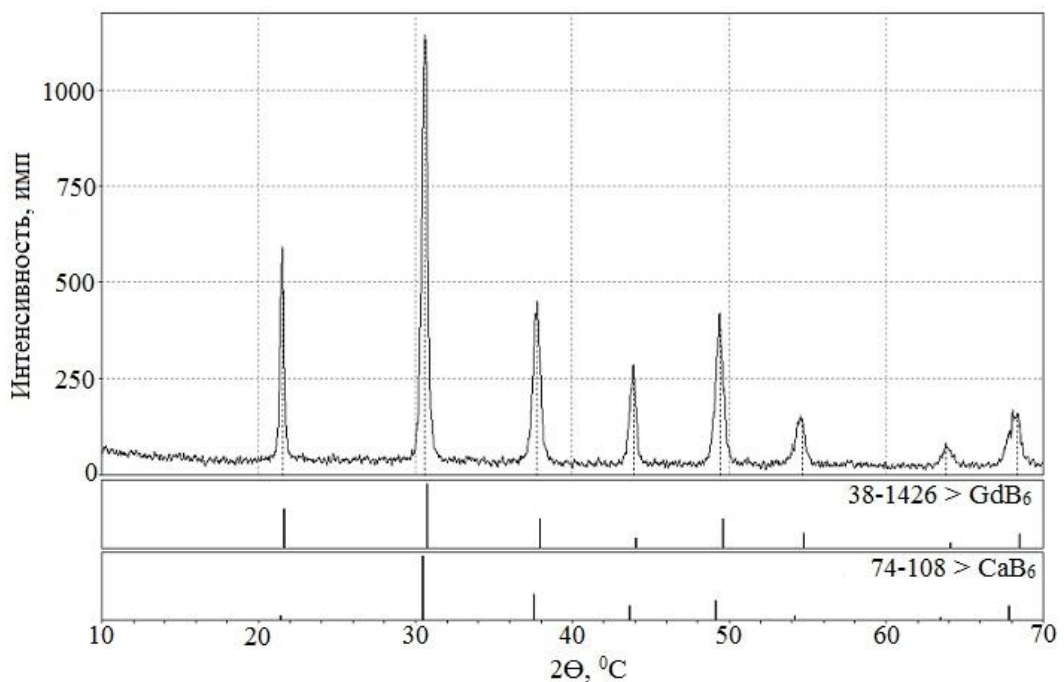


Рисунок 35. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Рассчитанные значения постоянной решётки близки к эталонным значениям из карточки GdV_6 PDF#38-1426 из базы данных PDF-2 (таблица 13).

Таблица 13. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при $0,2 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

HKL	экспериментальные данные	GdV_6 PDF#38-1426
100	4,129184	4,109548
110	4,123705	4,109764
111	4,129524	4,108576
200	4,118453	4,108051
210	4,120509	4,107028
211	4,108085	4,106891
220	4,12041	4,106745
221	4,110293	4,106404
постоянная решетки	4,12002	4,107702

РФА порошка, полученного при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$, показал (рисунок 36), что отражаются все линии для простой кубической сингонии. Соотношение интенсивностей лучше всего согласуются с фазой GdV_6 из базы данных PDF – 2 (38-1426, кубическая сингония, $Pm\bar{3}m$). Обнаружены линии, которые соответствуют наиболее интенсивным для фазы $GdVO_3$, что подтверждает данные, представленные во второй главе.

Рассчитанные значения постоянной решётки смещены относительно эталонных значений из карточки GdV_6 PDF#38-1426 из базы данных PDF-2 (таблица 14).

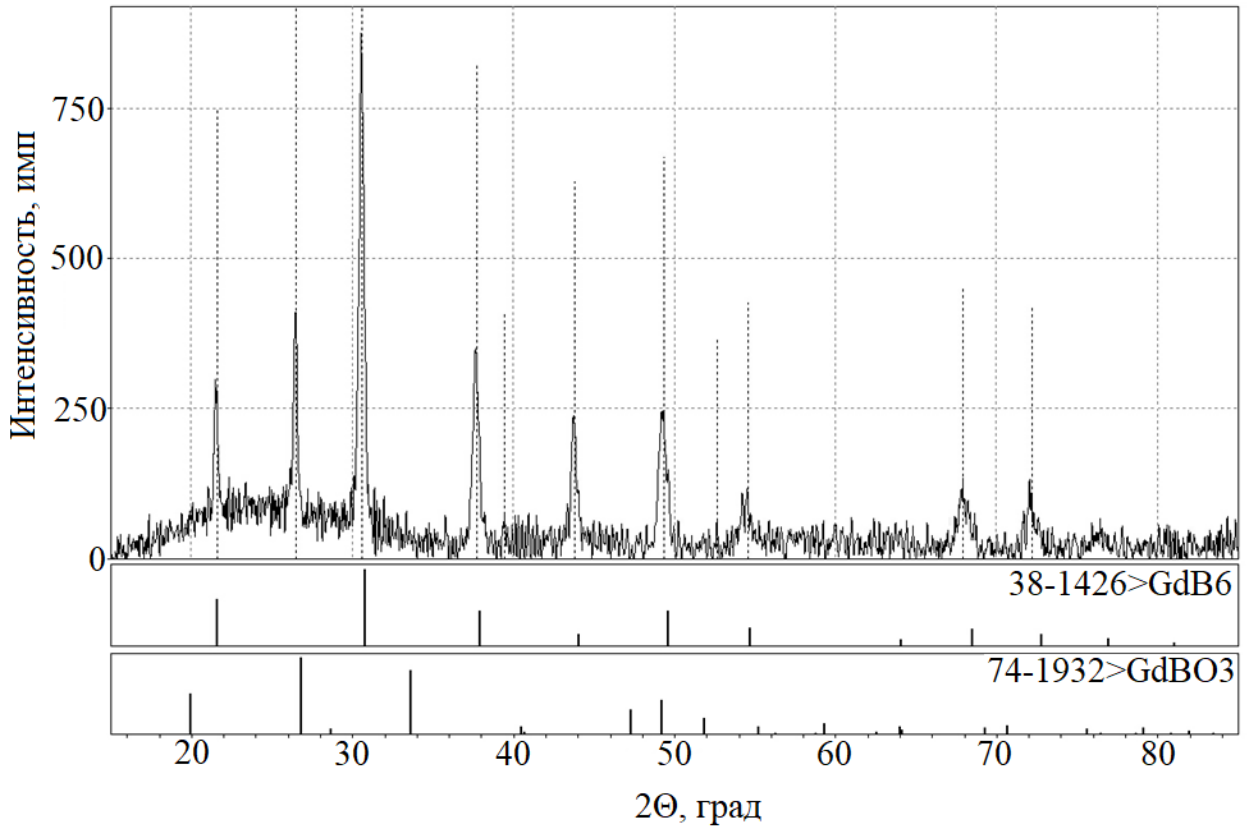


Рисунок 36. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Таблица 14. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

НКЛ	экспериментальные данные	GdB ₆ PDF#38-1426
100	4,18298	4,109548
110	4,179616	4,109764
111	4,163567	4,108576
200	4,164402	4,108051
210	4,163149	4,107028
211	4,162929	4,106891
221	4,164926	4,106404
310	4,163452	4,106315
постоянная решетки	4,168128	4,107702

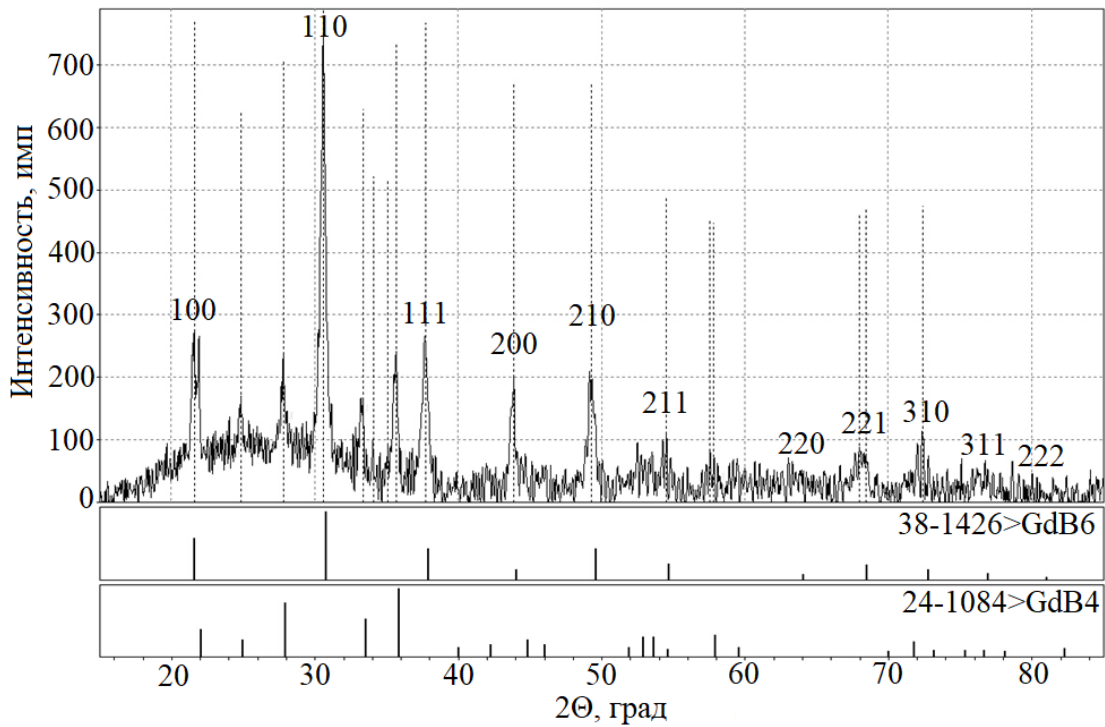


Рисунок 37. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

При плотностях тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, согласно результатам РФА (рисунок 37), происходит совместное образование гексаборида и тетраборида гадолиния. 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 GdB_6 (38-1426, кубическая сингония, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и GdB_4 (тетрагональная сингония, $\text{P4}/\text{mbm}$) из базы данных PDF-2.

Рассчитанные значения постоянной решётки близки к эталонным значениям из карточки GdB_6 PDF#38-1426 из базы данных PDF-2 (таблица 15).

Таблица 15. Сравнение рассчитанных и эталонных значений постоянной решётки для продукта электролиза, полученного при плотности тока 0,4 А/см² в расплаве CaCl₂ + 5 масс. % В₂О₃ + 5 % Gd₂О₃

НКЛ	Экспериментальные данные	GdВ ₆ PDF#38-1426
100	4,0515	4,1095
110	4,1310	4,1098
111	4,1316	4,1086
200	4,1215	4,1081
210	4,1290	4,1070
211	4,1195	4,1069
221	4,1176	4,1064
310	4,1254	4,1063
постоянная решетки	4,1159	4,1077

Из результатов химического анализа продуктов электролиза, полученного при различных плотностях тока (таблица 16), видно, что содержание бора и гадолиния не соответствует стехиометрической формуле – GdВ₆. Количество примесей растёт с ростом плотности тока. Присутствие алюминия и железа объясняется тем, что эксперимент проводился в корундовом тигле.

Микроскопический анализ (рисунок 38), проведен в режиме обратно-рассеянных электронов.

Режим BSE используется для корреляции исследуемых образцов по среднему атомному размеру. Более легкие образцы на изображениях получаются темнее, а тяжелые светлее. Анализ подтвердил наличие нескольких фаз в полученном продукте при плотности тока 0,2 А/см².

Так как тетрабориды и гексабориды имеют разную структуру кристаллов, то их достаточно легко отличить друг от друга при микроскопическом анализе (рисунок 39).

Таблица 16. Результаты масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-МС) для осадка, полученного при различных плотностях тока в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Элемент	Содержание, ат. %		
	плотность тока, а/см ²		
	0,2	0,3	0,4
B	86,6	86,2	86,2
Ca	3,5	10,1	11,97
Fe	0,08	0,016	0,03
Gd	9,8	3,684	1,7
Al	0,02	-	0,1

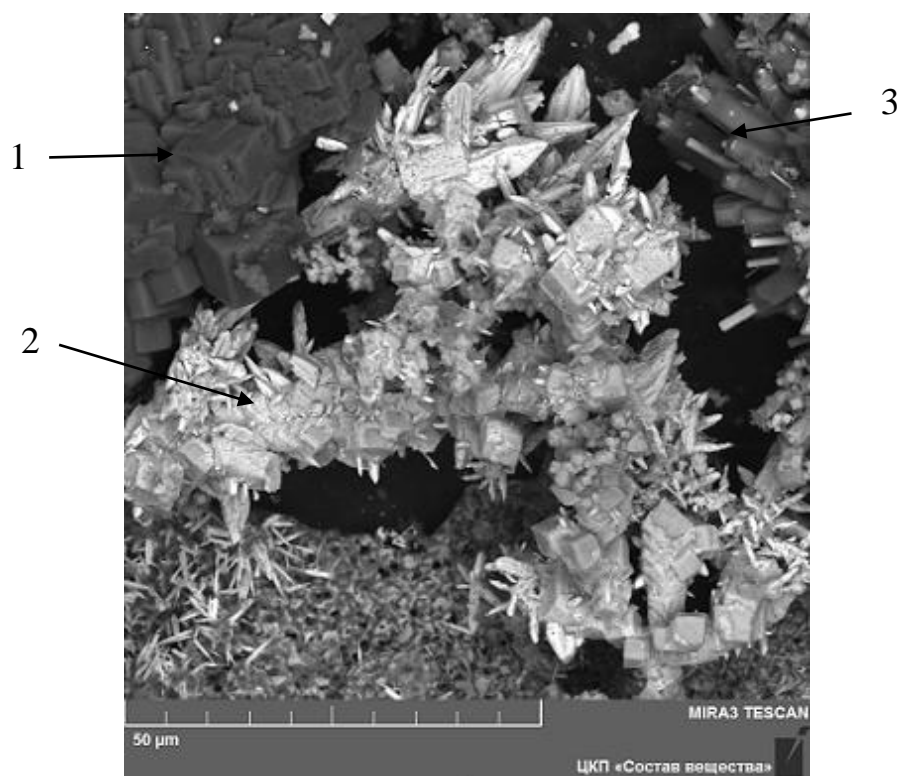


Рисунок 38. СЭМ –изображение продукта электролиза полученного при плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$.

1– CaB_6 ; 2– GdB_6 ; 3– GdB_4

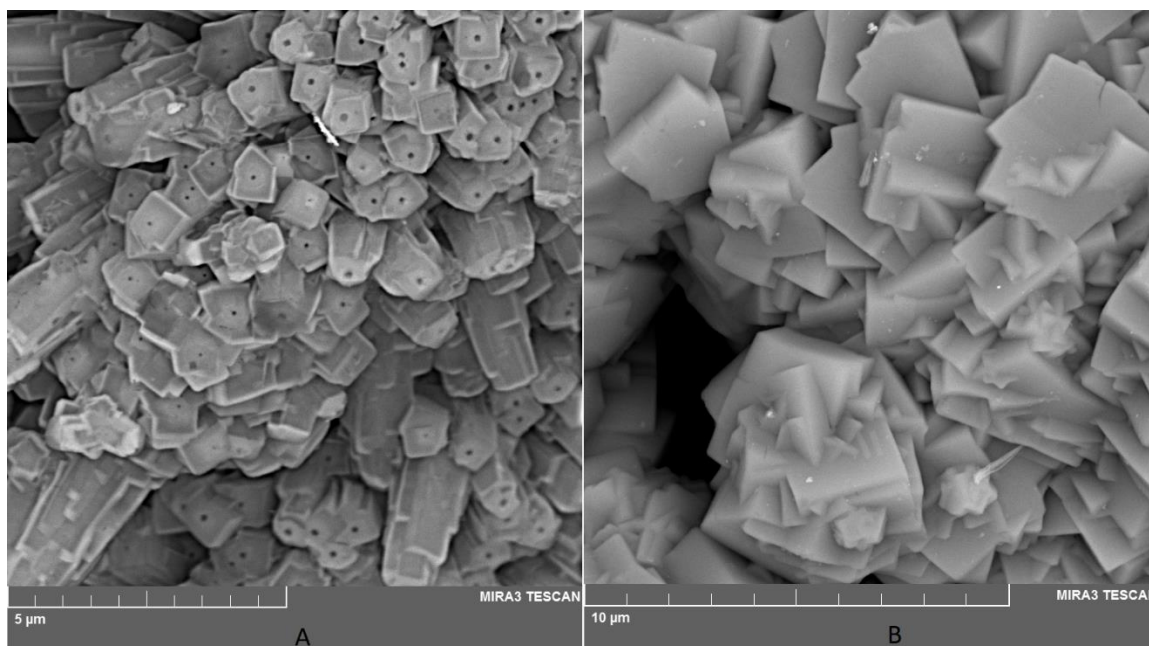


Рисунок 39. СЭМ – изображение продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$. А – GdB_4 ; В – GdB_6

Результаты EDX анализа представлены в таблице 17. Анализ показал наличие таких элементов, как: В, Gd, Ca, O и Cu или Fe во всех исследуемых точках (рисунок 40).

Таблица 17. Результаты EDX анализа для продукта электролиза полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Спектр	Атомные массы элементов					
	Gd	B	O	Ca	Cu	Fe
1	9,22	83,31	4,45	2,78	0,23	-
2	15,29	77,74	3,24	3,40	0,33	
3	14,21	59,98	4,79	20,41	0,60	
4	16,82	60,16	3,66	19,13	-	0,24

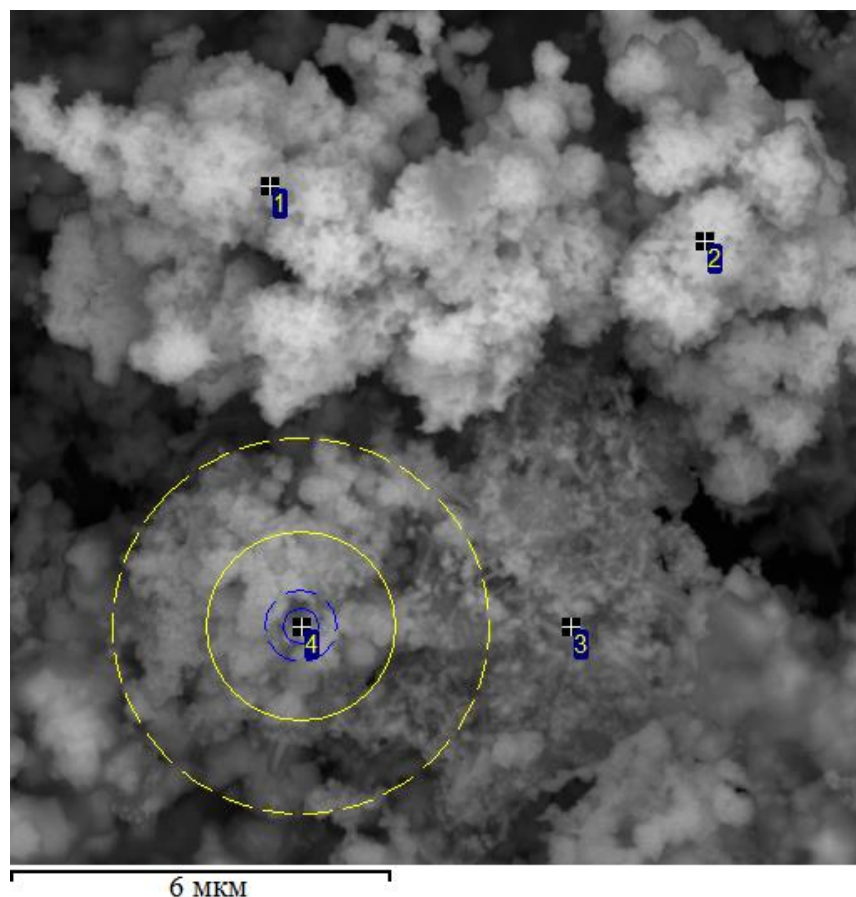


Рисунок 40. СЭМ – изображения продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% Gd}_2\text{O}_3$

Возможные остаточные примеси железа или меди могут присутствовать в исходных прекурсорах или в алундовом тигле. Другие методы анализа не подтвердили наличие оксидных примесей, поэтому мы не можем исключить присутствие тонкого аморфного слоя оксида бора на поверхности кристаллов, как показано в работе [162].

Таким образом, образование гексаборида гадолиния в данных условиях начинает происходить при плотности тока $0,20 \text{ A/cm}^2$. Судя по всему, существует область гомогенности фазы тетрабората гадолиния, в отличие от LaB_4 , что приводит к двухфазности продукта электролиза. Поэтому гексаборид гадолиния всегда будет смешан с тетраборидом гадолиния, что требует его дополнительной обработки для полного перехода в GdB_6 (выдержки спрессованного продукта при высокой температуре под вакуумом

(по реакциям (48,49)). При плотностях тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ и $0,4 \text{ A/cm}^2$ фазы гексаборида кальция не обнаружено. Большое присутствие кальция в полученном продукте, согласно EDX и ICP-МС, и смещение значений постоянной решётки, относительно гексаборида гадолиния, говорит об образовании смешанного боридного соединения CaGdV_6 и CaGdV_4 . При этом, согласно данным EDX, присутствие кальция в решётке тетраборида значительно выше. Всё это затрудняет расчеты выхода по току (ВТ). Поэтому для расчётов использовали соотношение элементов, полученное при анализе спектроскопией с индукционно-связанной плазмой (ICP-МС), результаты записаны в таблице 18. Таким образом, при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ стехиометрия соединения $\text{Gd}_{0,74}\text{Ca}_{0,26}\text{V}_{6,5}$. Молярную массу принимали за $196,8 \text{ г/моль}$, а количество электронов за 22. При плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ стехиометрия соединения $\text{Gd}_{0,27}\text{Ca}_{0,73}\text{V}_{6,25}$, молярная масса равна 139 г/см^2 , а количество электронов 21. При плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ стехиометрия соединения $\text{Gd}_{0,12}\text{Ca}_{0,87}\text{V}_{6,3}$, молярная масса равна 122 г/см^2 , а количество электронов 21.

Таблица 18. Результаты расчёта выхода по току для осадка, полученного при различных плотностях тока в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% V}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$

пл.тока, A/cm^2	0,2	0,3	0,4
$\text{V}_m, \%$	25,3	38,2	80

3.6 Образование оксихлоридов и карбонатов в расплаве хлорида кальция

Как показано выше (см. раздел 3.4 и 3.5) загрязнения катодных осадков в процессе электролиза гексаборидов РЗМ оксихлоридными (реакция 42) или карбонатными (реакции 45 и 46) 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 $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% LaOCl}$ на молибденовом катоде получен осадок. После его отмывки в дистиллированной воде подкисленной соляной кислотой (10 масс. %) был получен порошок тёмно-сиреневого цвета сильно загрязненный светлыми включениями, как показано на рисунке 41.



Рисунок 41. Фотография осадка, полученного на молибденовом катоде после электролиза расплава $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% LaOCl}$ и отмывки

При исследовании полученного продукта электролиза РФА было показано, что соотношения и положения рефлексов соответствуют фазам $\text{LaB}_{5,83}$ и LaOCl (рисунок 42) из базы данных PDF-2.

При исследовании РФА продукта электролиза расплава $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% CaO} + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ некоторые рефлексy не удалось идентифицировать (рисунок 43). Обнаружены все линии интенсивности и положение которых наилучшим образом согласуется с фазами CaCO_3 и LaOCl из базы данных PDF-2.

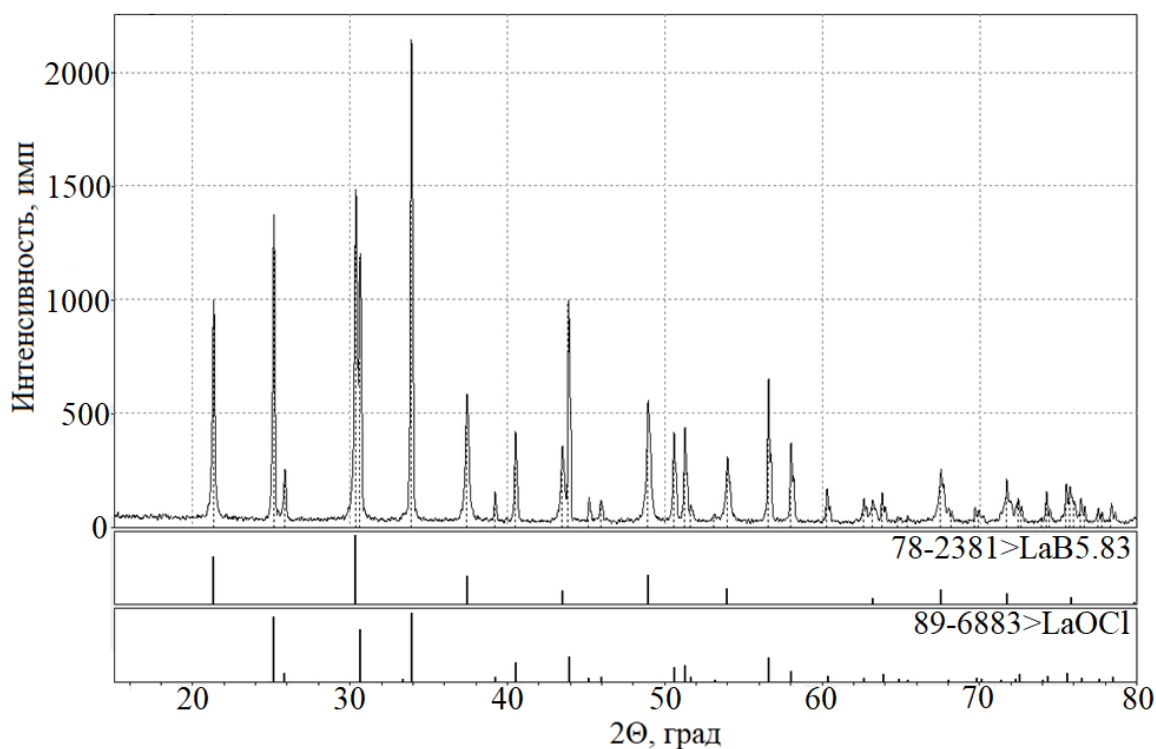


Рисунок 42. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при плотности тока $0,4 \text{ А/см}^2$ в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% LaOCl}$

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 (42,45) для образования LaOCl и CaCO_3 в расплаве CaCl_2 необходимо, чтобы протекали процессы гидролиза, приводящие к появлению HCl или H_2O . После расплавления на поверхности CaCl_2 происходит образование тонкой плёнки из аморфного оксида бора, которая ограничивает протекание гидролиза. Поэтому в присутствии оксида бора лантаноид не образует устойчивых оксихлоридных комплексов. Как показано в разделах 3.4, 3.5 в присутствии B_2O_3 в расплаве CaCl_2 продукт электролиза не загрязняется такими фазами как CaCO_3 или LaOCl .

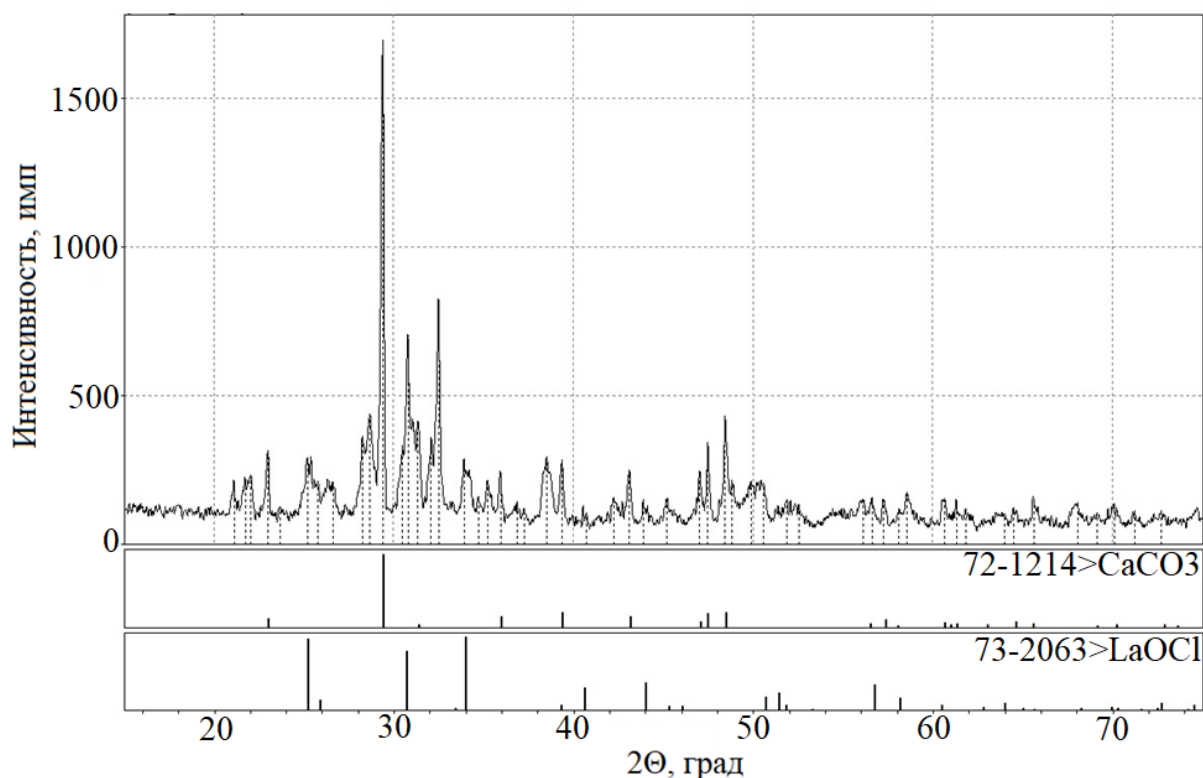


Рисунок 43. Дифрактограмма осадка, полученного на катоде после электролиза и отмытки в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% CaO} + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$

Выводы по третьей главе

Показана принципиальная возможность синтеза индивидуальных гексаборидов РЗМ электрохимическим способом из хлоридно-оксидного электролита [163–165] на примере системы La-B.

В системе Gd - B [166,167] при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ получена смесь фаз: GdB_6 , GdB_4 , CaB_6 . При дальнейшем росте катодной плотности тока, наблюдается образование двухфазного продукта CaGdB_6 и CaGdB_4 , которое сопровождается смещением всех линий НКЛ, относительно эталонных значений для чистых гексаборидов гадолиния или кальция из базы данных PDF-2. Присутствие тетраборида гадолиния в катодном осадке связано с широким интервалом гомогенности этой фазы в системе Gd-B.

Показано, что присутствие атомов кальция в составе тетрабората значительно выше, чем в гексабориде.

Наиболее оптимальной с точки зрения эффективности выхода по току и чистоте получаемых продуктов, в предложенных условиях, является плотность тока $0,4 \text{ А/см}^2$.

Показано, что тонкий аморфный слой оксида бора на поверхности расплава CaCl_2 ограничивает протекание процессов гидролиза и как следствие препятствует образованию в расплаве оксихлоридных или карбонатных соединений, появление которых приводит к сильному загрязнению продукта электролиза.

Глава 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ГЕКСАБОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Смешанные гексабориды кальция и РЗМ ($\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$) – это соединения, которые обладают такой же кубической структурой, как и индивидуальные гексабориды, но при этом в их составе присутствуют атомы сразу двух металлов (рисунок 44) [1, 22, 24, 25].

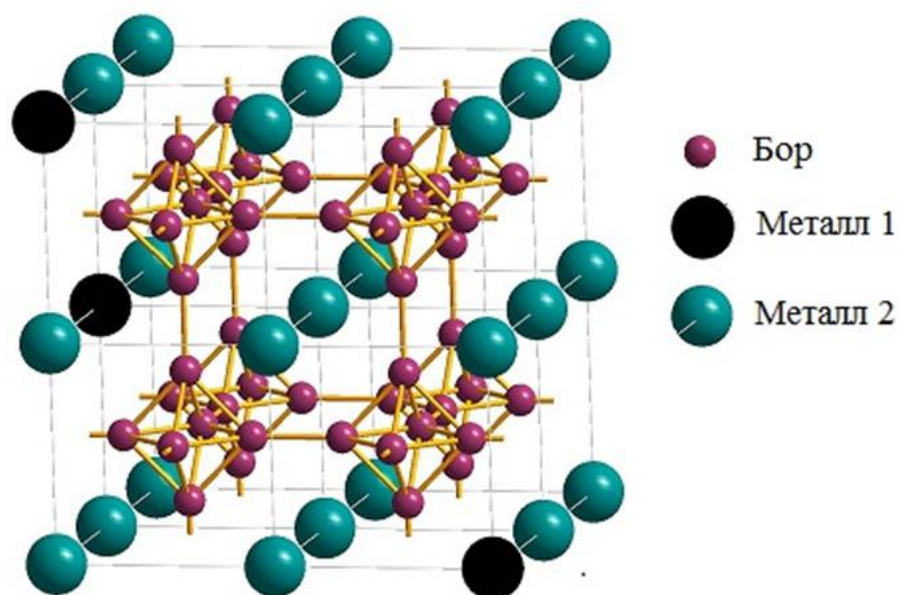


Рисунок 44. Схема кристаллической структуры $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{B}_6$

Близость морфологий и параметров решётки у гексаборидов РЗМ и ЩЗМ позволяет им образовывать между собой твёрдые растворы замещения [1,22]. Эксперименты, в системе La-B были продолжены (см. раздел 2.1). Кроме того, дополнительно выбраны ещё две системы Sm-B и Eu-B, фазовые диаграммы которых будут приведены и обсуждены ниже. Для самария и европия, ионы, которых могут перестраиваться от двухвалентных к трехвалентным, соединения гексаборидов существуют в широком интервале [168,169]. Равенство зарядов ионов является одним из условий образования твёрдых растворов, к которым относятся смешанные гексаборидные соединения. Другими важными факторами, влияющими на образование

твердых растворов, считается: близость ионных радиусов замещающих друг друга элементов [170].

Смешанные бориды, обнаруженные при исследовании системы Gd-B, описаны и обсуждены в разделе 3.5.

4.1 Система Sm-B

В данной системе известно 4 соединения, которые представлены в таблице 19.

Таблица 19. Известные твердые соединения системы Sm-B

Соединение	Пространственная группа	Тип структуры	Период решётки
Sm_2B_5	P2/c	Gd_2B_5	0,7179
SmB_4	P4/mbm	ThB_4	0,7219
SmB_6	Pm3m	CaB_6	0,41299
SmB_{66}	Fm3c	YB_{66}	2,3487

Показано (рисунок 45), что область гомогенности гексаборида самария широкая от SmB_6 до $\text{Sm}_{0,9}\text{B}_6$ при этом период решётки изменяется линейно от 0,41337 до 0,41276, соответственно [168].

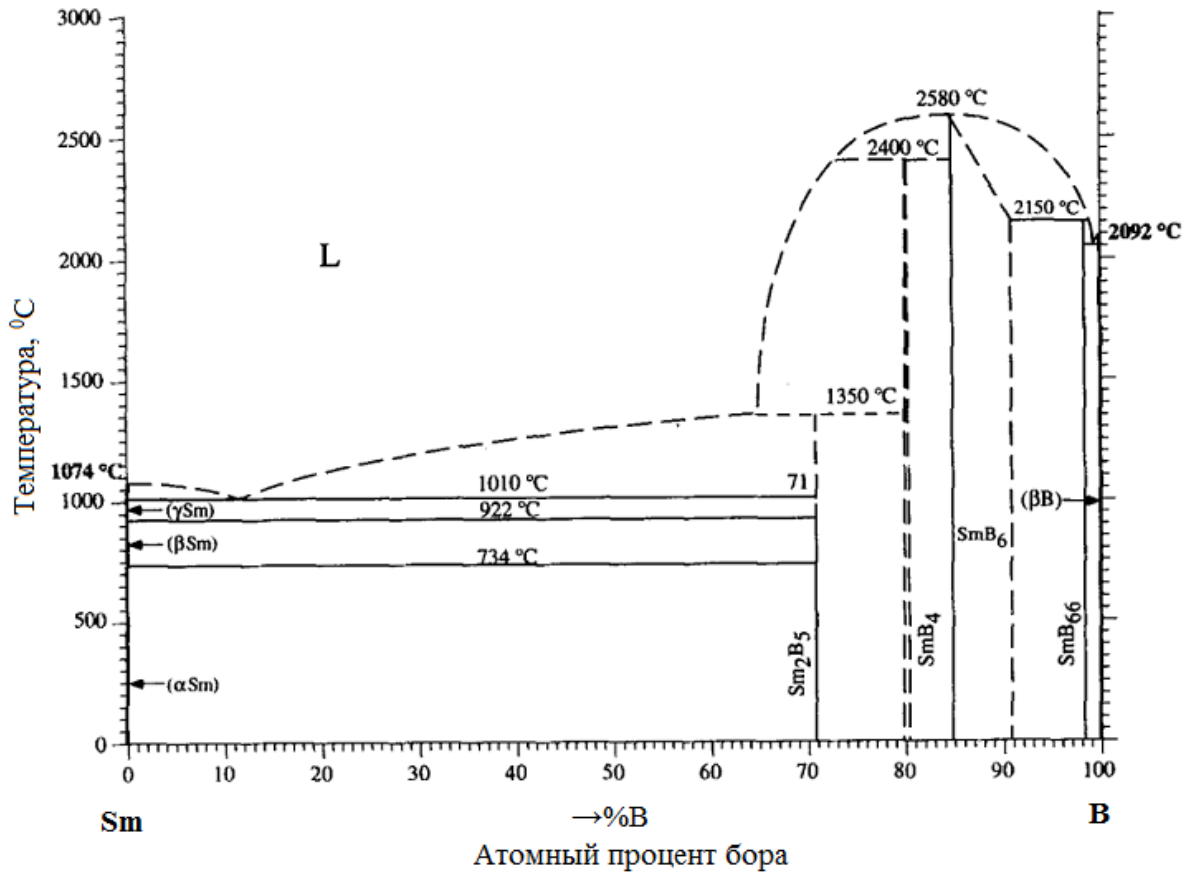


Рисунок 45. Диаграмма состояния системы самарий – бор [168]

4.2 Система Eu-B

В данной системе известно только одно твердое соединение, которое представлено в таблице 20.

Таблица 20. Известное твердое соединение системы Eu–B

Соединение	Пространственная группа	Тип структуры	Период решётки
EuB_6	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	CaB_6	0,41843

Показано (рисунок 46), что область гомогенности гексаборида европия сохраняется в широком интервале от EuB_6 до $\text{EuB}_{6,7}$ при этом период решётки изменяется линейно от 0,41843 до 0,41780, соответственно [169].

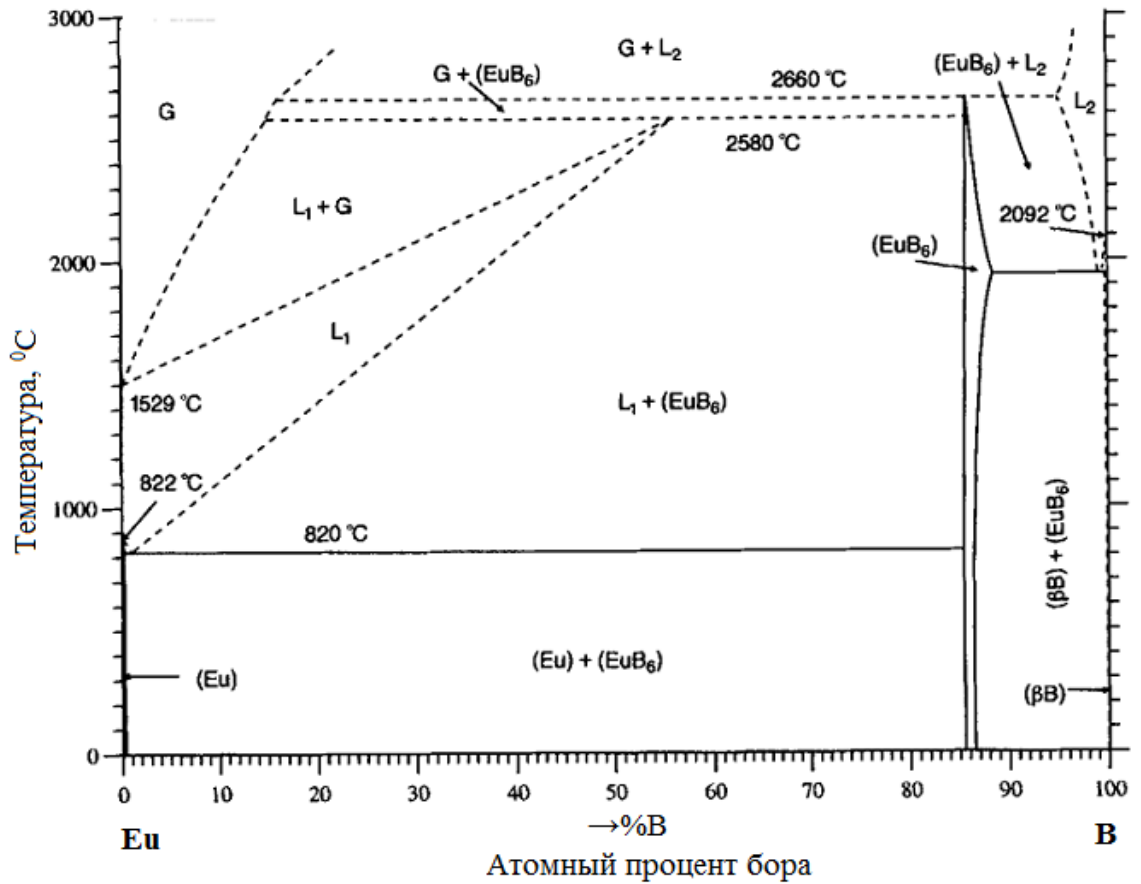


Рисунок 46. Диаграмма состояния системы европий – бор [169]

4.3 Экспериментальная методика электрохимического синтеза смешанных гексаборидов кальция и редкоземельных металлов

В данной серии экспериментов была использована установка и электрохимическая ячейка, которые описаны в разделе 3.3.

В эксперименте использовались заранее приготовленные реактивы $CaCl_2$, B_2O_3 , La_2O_3 , CaO , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 .

Исходя из экспериментальных данных описанных в третьей главе электролиз проводили при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, как наиболее оптимальной с точки зрения эффективной работы выхода по току и чистоте.

Согласно данным, которые представлены в монографии Барабошкина А.Н. [155] при близких потенциалах выделения элементов состав соединения практически не зависит от плотности тока (это подтверждается результатами

экспериментов, которые предоставлены выше) и в первую очередь зависит от концентрации компонентов. В нашем случае это оксиды кальция, бора и лантаноидов. Состав конечного продукта напрямую зависит от концентрации этих компонентов в расплаве. Поэтому 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. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$;

Порядок проведения эксперимента соответствует описанному в разделе 3.4

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

Визуальный осмотр полученных порошкообразных продуктов электролиза лантанидсодержащих расплавов показал, что их цвет меняется в зависимости от состава электролита (рисунок 47).

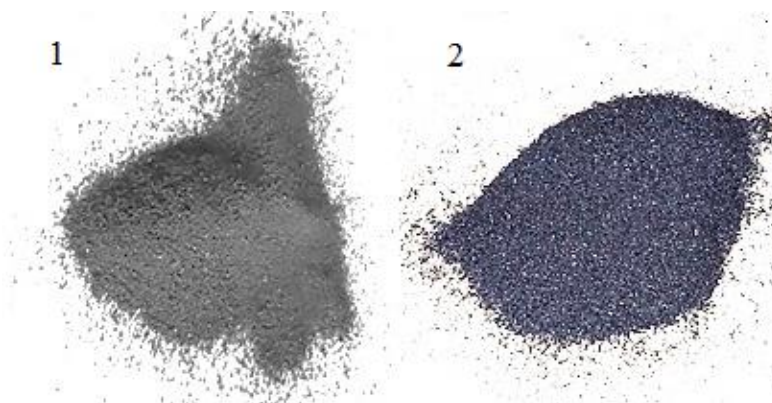


Рисунок 47. Фотографии полученных осадков, в расплавах различных составов:



Весь полученный осадок был исследован с помощью РФА. На рисунке 48 представлены результаты эксперимента, проведённого при плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ для следующего состава электролита: $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$. Линии соответствуют примитивной кубической структуре $Pm - 3m$. Интенсивности линии совпадают с данными для фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{B}_6$ (рисунок 48, PDF Card No.: 01-079-2839). Дублет линий разрешается даже при малых углах 2θ , что указывает на однородность полученного осадка. Других эталонных значений смешанных боридных соединений в базе данных для исследуемых систем не обнаружено.

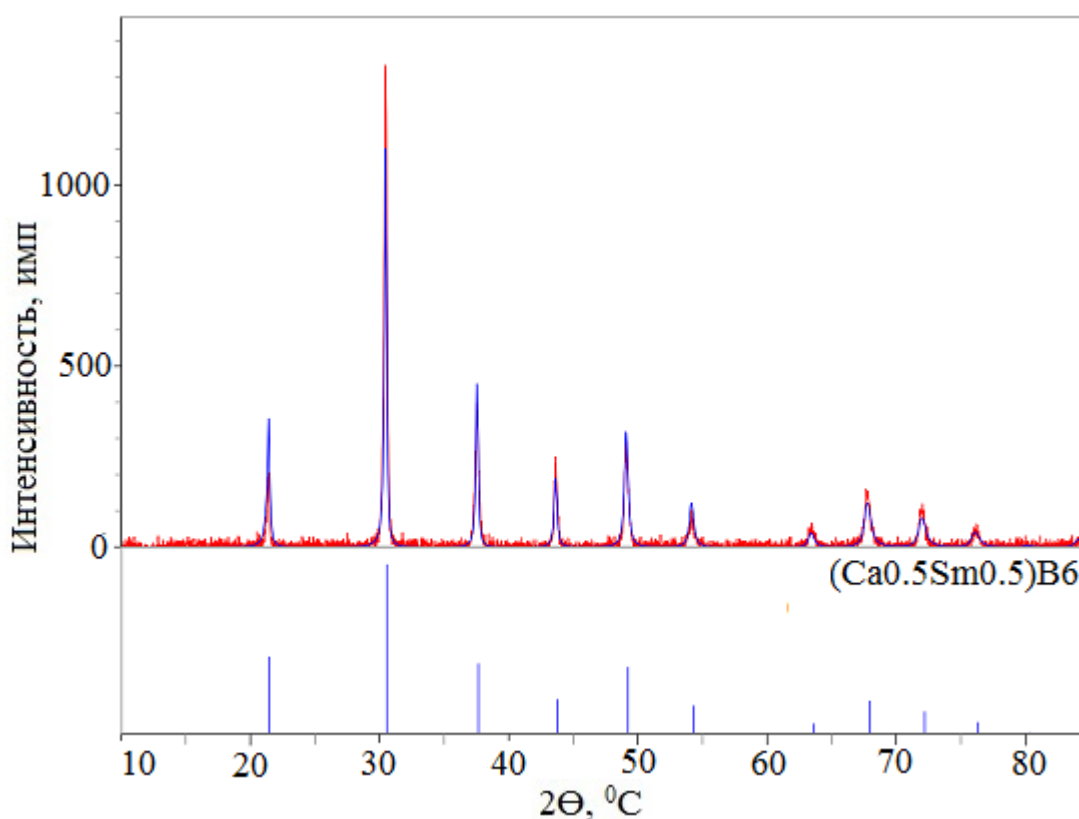


Рисунок 48. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$

В литературе при исследовании подобных соединений зачастую опираются на закон Вегарда, согласно которому параметры постоянной решётки должны изменяться линейно изменению состава соединения. Если мы возьмем Me_1B_6 , постоянная решётки которого меньше Me_2B_6 , то при

получении смешанного гексаборида $Me_1Me_2B_6$ значения параметра постоянной решётки будут расти линейно с увеличением атомного состава Me_2 в данном соединении, от значений, соответствующих Me_1B_6 к значениям Me_2B_6 .

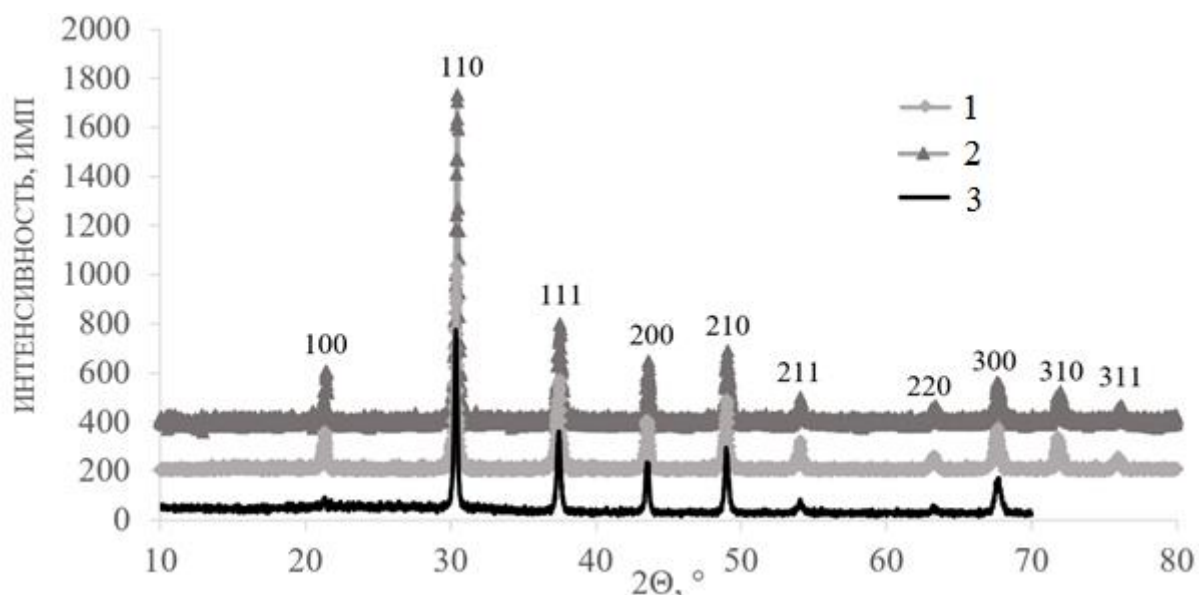


Рисунок 49. Сопоставление дифрактограмм полученных порошков, в расплавах различных составов:

$CaCl_2 + 15 \text{ масс. \% } B_2O_3 + 3 \text{ масс. \% } CaO + 6 \text{ масс. \% } Sm_2O_3$ (1);

$CaCl_2 + 15 \text{ масс. \% } B_2O_3 + 3 \text{ масс. \% } CaO + 2 \text{ масс. \% } Sm_2O_3$ (2);

$CaCl_2 + 15 \text{ масс. \% } B_2O_3 + 3 \text{ масс. \% } CaO + 1 \text{ масс. \% } Eu_2O_3$ (3)

Дальнейший анализ данных полученных РФА проводили, отталкиваясь от сравнения значений постоянных решётки, взятых из базы данных для индивидуальных боридных соединений и рассчитанных из экспериментальных данных РФА. На рисунке 49 представлены дифрактограммы для полученных осадков, из которых для всех линий рассчитаны значения постоянной решётки (таблица 21). Все спектры соответствуют примитивной кубической сингонии $Pm\bar{3}m$. Видно, что происходит сдвиг линий относительно друг друга из-за различия атомных диаметров лантаноидов.

Таблица 21. Сопоставление эталонных (из базы данных PDF-2) и рассчитанных значений постоянной решётки для порошков, полученных в расплавах различных 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)

HKL	Постоянная решётки						
	PDF № 65-5228 CaB_6	PDF № 01-079-7782 SmB_6	PDF № 01-079-2839 $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{B}_6$	PDF № 89-1411 EuB_6	1	2	3
100	4,145	4,134	4,134	4,190	4,156	4,160	4,155
110	4,145	4,132	4,134	4,190	4,150	4,158	4,155
111	4,145	4,133	4,134	4,190	4,152	4,160	4,152
200	4,145	4,133	4,134	4,190	4,150	4,159	4,157
210	4,145	4,133	4,134	4,190	4,149	4,160	4,132
211	4,145	4,133	4,134	4,190	4,152	4,154	4,149
220	4,145	4,133	4,134	4,190	4,149	4,153	4,150
300	4,145	4,133	4,134	4,190	4,158	4,155	4,145
310	4,145	4,133	4,134	4,190	4,145	4,156	
311	4,145	4,133	4,134	4,190	4,143	4,15	
Среднее значение	4,145	4,133	4,134	4,190	4,150	4,157	4,149

В соответствии с законом Вегарда, исходя из карточек, представленных в базе PDF-2 для соединения $\text{Ca}_x\text{Sm}_{1-x}\text{B}_6$ значения постоянной решётки должны уменьшаться от значений 4,145 (Å) (№ 65 – 5228 CaB_6 , кубическая сингония, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) к 4,133 Å (№ 01-079-7782 SmB_6 , кубическая сингония, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). В то же самое время для соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{B}_6$ (№ 01-079-2839, кубическая сингония, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), приводится значение 4,134 Å, вместо 4,14 Å (согласно закону Вегарда). Значения, полученные при съёмке наших продуктов электролиза 4,150 Å и 4,157 Å. Таким образом, можно

предположить, что для системы Sm-B при образовании твёрдого раствора, может происходить смещение линий за рамки интервала значений постоянных решётки для индивидуальных гексаборидных соединений, т.е. имеет место отклонение от закона Вегарда.

Для системы Eu-B (таблица 21, цифра 3) согласно результатам РФА (закону Вегарда) получено соединение $\text{Ca}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{B}_6$.

Таблица 22. Результаты ICP–МС для порошков, полученных в расплавах различных 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)

№	Элемент	Наименование проб		
		1	2	3
1	Sm	4,12	2,485	
2	Ca	10,33	12,41	14,14
3	B	85,28	85,09	85,4
4	Fe	0,1	0,015	0,004
5	Al	0,17	-	-
6	Eu			0,426
7	Mo			0,03
Соотношение		$\text{Ca}_{0,83}\text{Sm}_{0,17}\text{B}_{5,7}$	$\text{Ca}_{0,71}\text{Sm}_{0,29}\text{B}_{5,9}$	$\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{B}_{5,8}$

Элементный анализ проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно–связанной плазмой OPTIMA 4300 DV для всех полученных составов боридных соединений. (таблица 22). Примеси алюминия и железа – результат использования корундового тигля. Соотношение B, Ca, Sm или Eu представлено в таблице. Стехиометрия для соединения, полученного из расплава $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$ значительно отличается от рассчитанной по данным

РФА. Судя по всему, в системе Eu-B, так же наблюдается смещение линий НКЛ при образовании твёрдого раствора и отклонение от закона Вегарда, как и в системе Sm-B.

В спектрах КРС (рисунок 50) характерные для пространственной группы $R\bar{m}-3m$ колебательные моды T_{2g} , E_g , A_{1g} можно наблюдать при частотах 788 см^{-1} , 1133 см^{-1} , 1275 см^{-1} , соответственно.

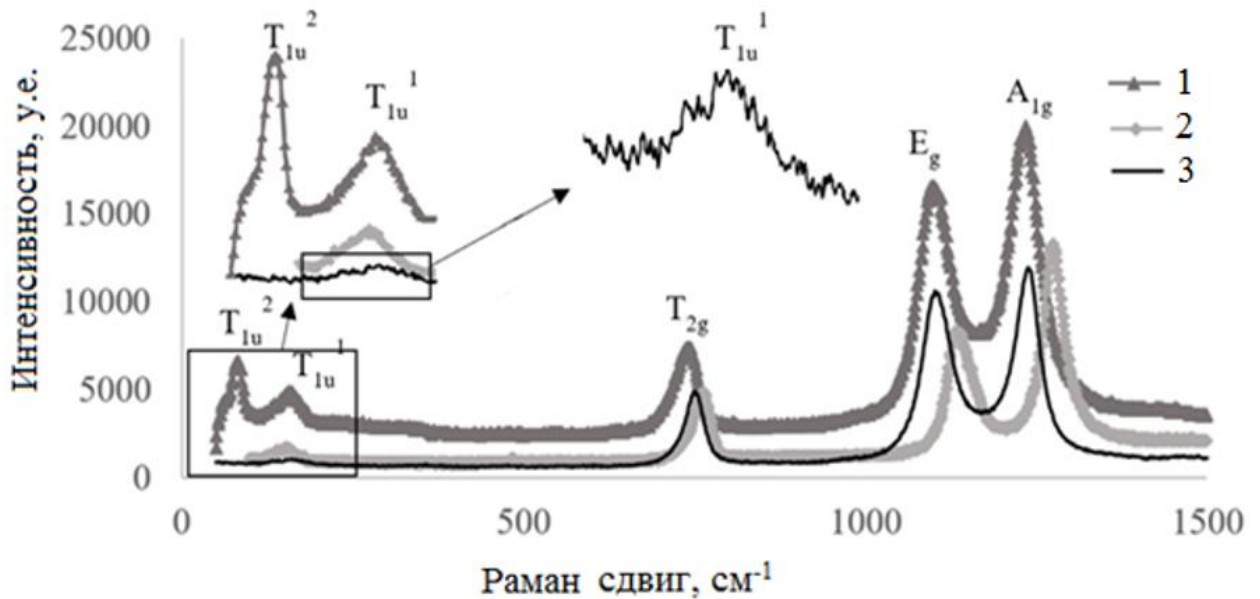


Рисунок 50. Спектры КРС продуктов электролиза, полученных в расплавах различных составов:

$\text{CaCl}_2 + 15\text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3\text{ масс. \% CaO} + 6\text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (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 активных фононов T_{1u}^1 и T_{1u}^2 на границе зоны Бриллюэна [125–127]. Можно наблюдать угасание данных колебаний с уменьшением атомного содержания лантаноидов в смешанном боридном соединении.

На рисунке 51 представлены изображения СЭМ для соединений полученных из расплавов $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 2 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ и $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$. Они сняты в BSE режиме на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Так как BSE режим используется для корреляции исследуемых образцов по атомной массе, то можно сказать, что полученный осадок в этом рассмотрении однороден. Видно, что частицы имеют кубическую форму с несовершенными гранями.

Динамика зарождения конгломератов в основном происходит эпитаксиально, видны кристаллы, сросшиеся по плоскостям спайности (двойниковая ориентация). На гранях зарождаются кристаллы, имеющие как такую же ориентацию, так и отличающуюся, но кристаллографически связанную. При этом соединение отдельных кристаллов по спайности не является прочным, поскольку наблюдается дробление конгломератов после обработки продуктов электролиза в ультразвуковой ванне.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (рисунки 52, 53) показала, что порошок состоит из лантаноида, кальция, бора, алюминия и кислорода во всех исследуемых точках (таблица 23, 24).

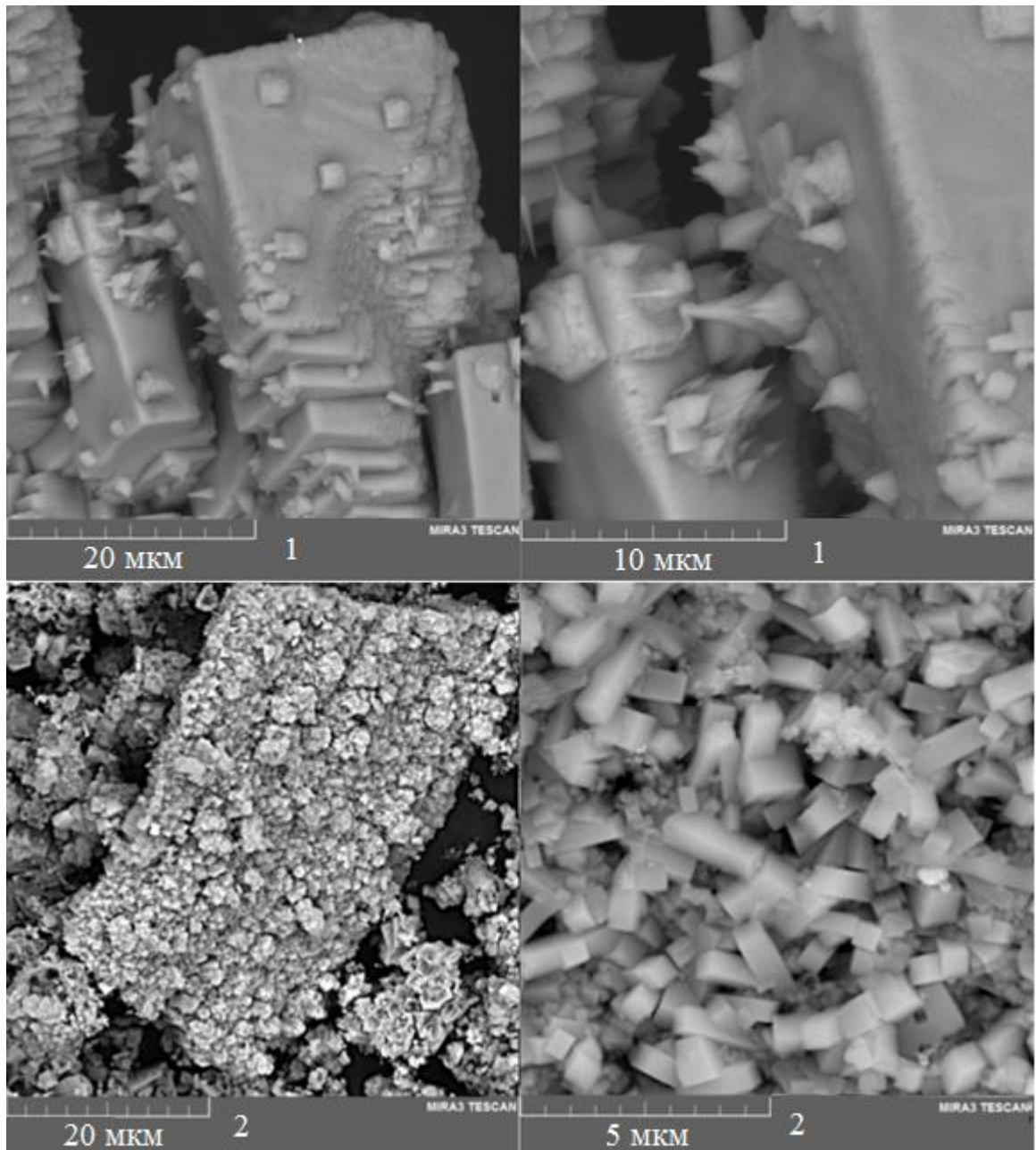


Рисунок 51. СЭМ–изображения продуктов электролиза, полученных в расплавах различного состава:

1. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$ (1);

2. $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$ (2)

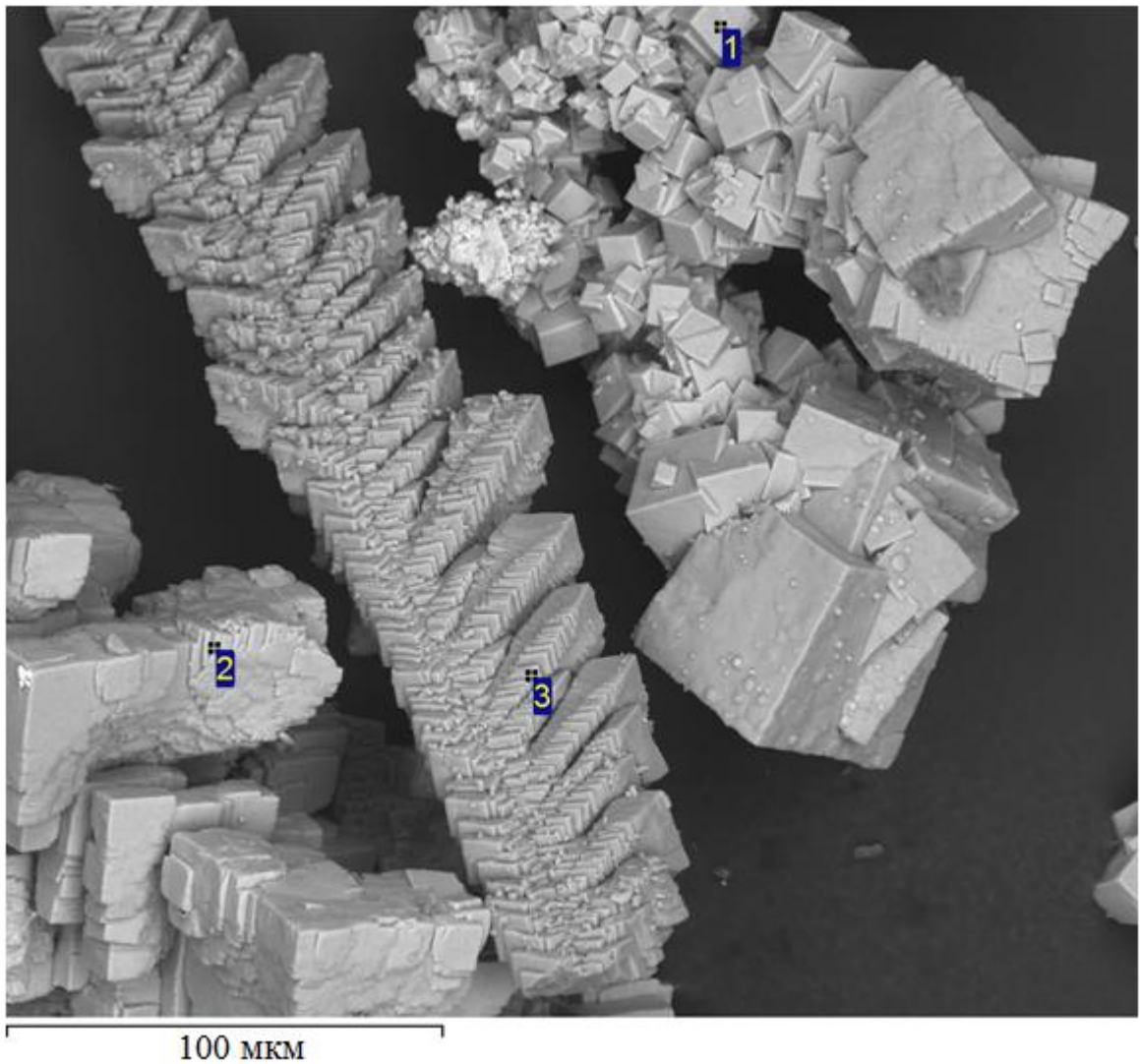


Рисунок 52. СЭМ–изображения продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$

Таблица 23. Результаты EDX анализа для продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$

Спектр	B	O	Al	Ca	Sm
1	82,45	2,11	0,12	12,44	2,88
2	83,06	5,25	0,3	9,14	2,24
3	78,53	8,24	0,82	10,98	1,43

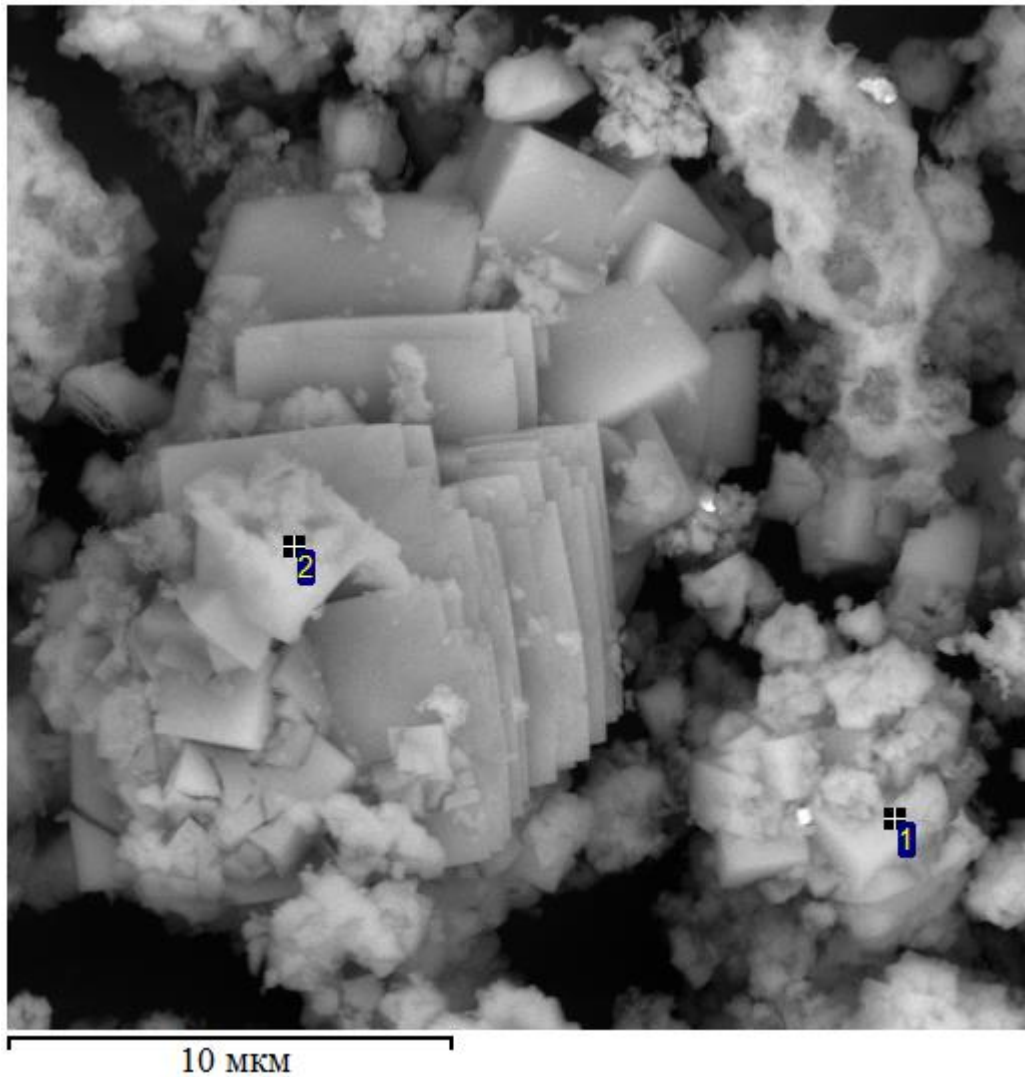


Рисунок 53. СЭМ–изображения продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 1 \text{ масс. \% Eu}_2\text{O}_3$

Таблица 24. Результаты EDX анализа для продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CaO} + 6 \text{ масс. \% Sm}_2\text{O}_3$

Спектр	B	O	Mg	Al	Si	Ca	Eu
1	49,74	2,4	0,69	0,92	0,48	44,87	0,9
2	74,01	4,42		0,34	0,48	20,17	0,58
3	82,52	2,52	0,44		0,36	13,93	0,22
4	54,32	4,25		0,94	0,43	39,04	1,02

Гранулометрический анализ (рисунок 54) показал, что размер частиц после ультразвуковой обработки уменьшается и варьируется от 0,20 до 400 мкм. Стоит отметить, что размер смешанных гексаборидов оказался больше индивидуальных, размер которых варьируется от 0,1 до 200 мкм.

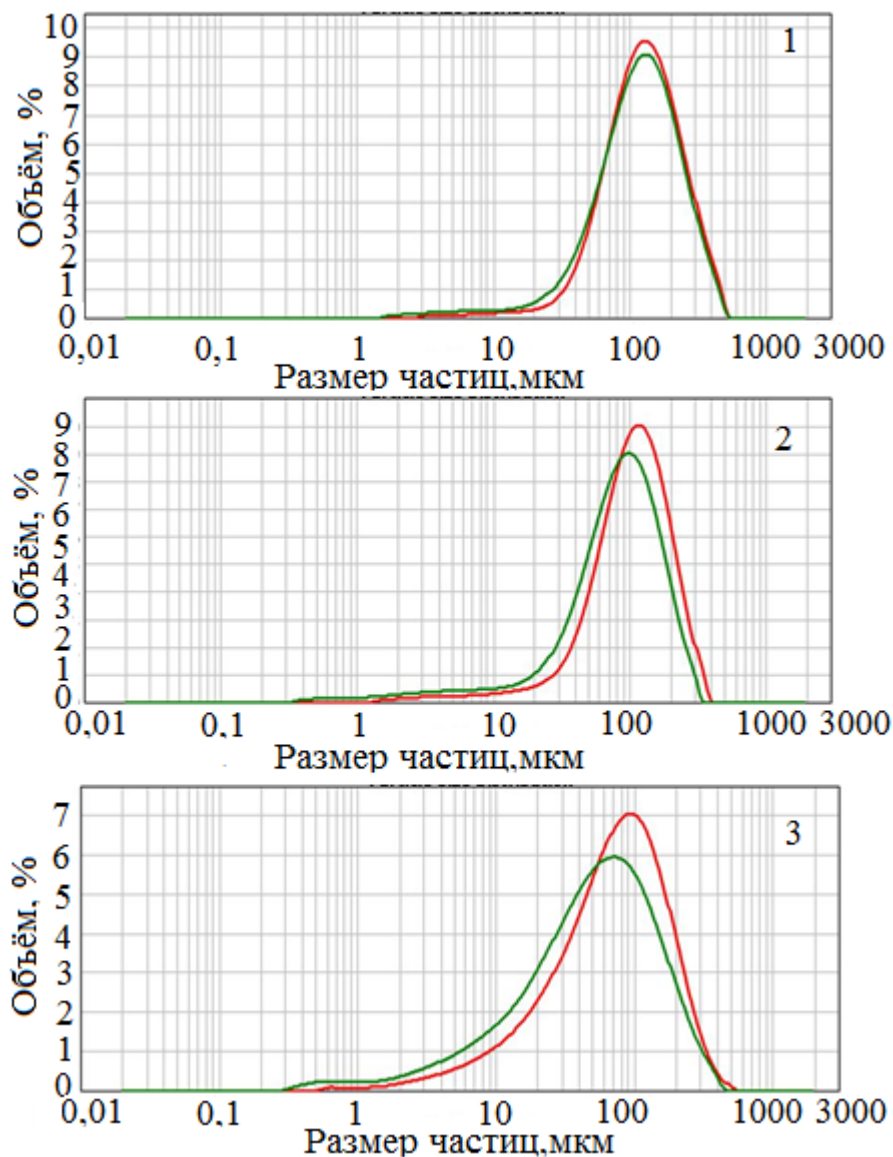


Рисунок 54. Гранулометрический анализ продукта электролиза, полученного в расплавах различного состава:

- CaCl₂ + 15 масс. % В₂O₃ + 3 масс. % CaO + 6 масс. % Sm₂O₃ (1);
- CaCl₂ + 15 масс. % В₂O₃ + 3 масс. % CaO + 2 масс. % Sm₂O₃ (2);
- CaCl₂ + 15 масс. % В₂O₃ + 3 масс. % CaO + 1 масс. % Eu₂O₃ (3)

4.5 Результаты электрохимического синтеза смешанного гексаборида кальция и лантана

Визуальный осмотр показал, что цвет полученного продукта меняется, в зависимости от состава расплава (рисунок 55).

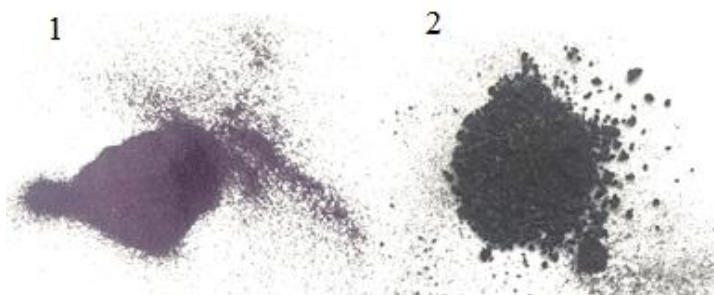


Рисунок 55. Фотографии осадков, полученных в расплавах различных составов: $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ (1); $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ (2).

На дифрактограмме порошка (рисунок 56), полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ отражаются все линии, соответствующие простой кубической сингонии Pm-3m . Соотношение интенсивностей соответствует фазе CaB_6 (№65-5228) из базы данных PDF-2.

На дифрактограмме порошка (рисунок 57), полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ отражаются все линии, соответствующие простой кубической сингонии Pm-3m . Соотношение интенсивностей соответствует фазе LaB_6 (№34-0427) из базы данных PDF-2.

Значения постоянной решётки для обеих дифрактограмм отличаются от эталонных значений постоянных решётки для индивидуальных гексаборидов и имеют отклонения от закона Вегарда (таблица 25).

Элементный анализ (таблица 26) показал, наличие примесей Al и Fe, которые могут появляться в продукте из-за использования корундового тигля. Соотношения лантаноида, кальция и бора представлены в таблице.

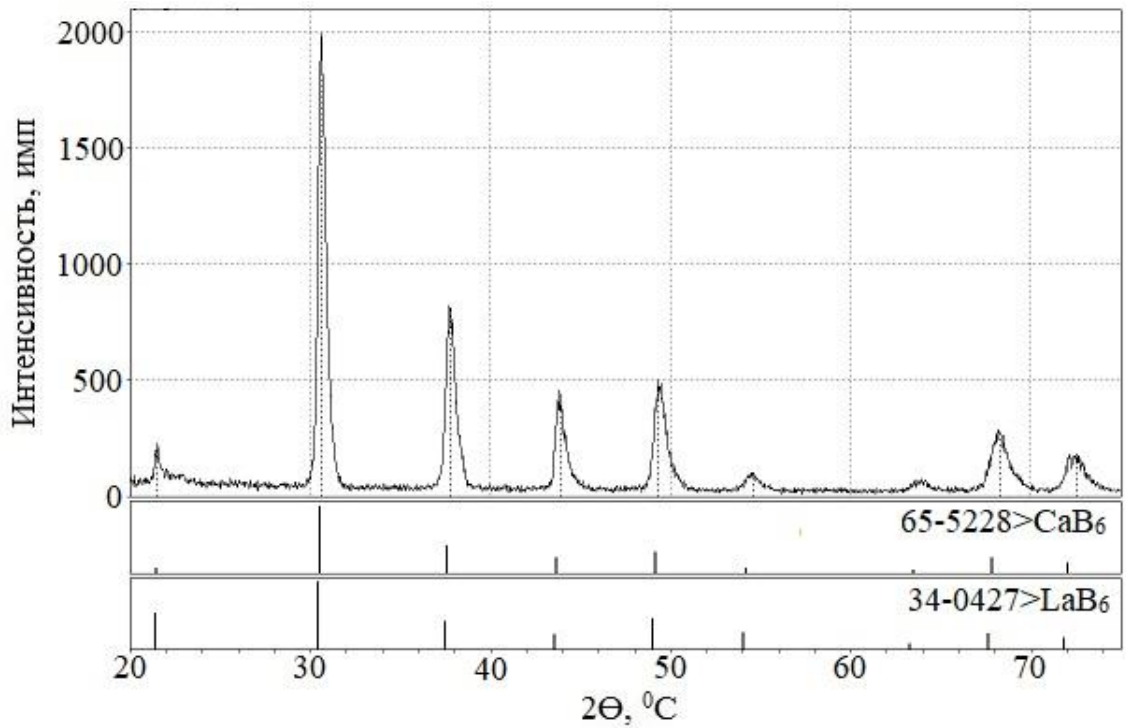


Рисунок 56. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$

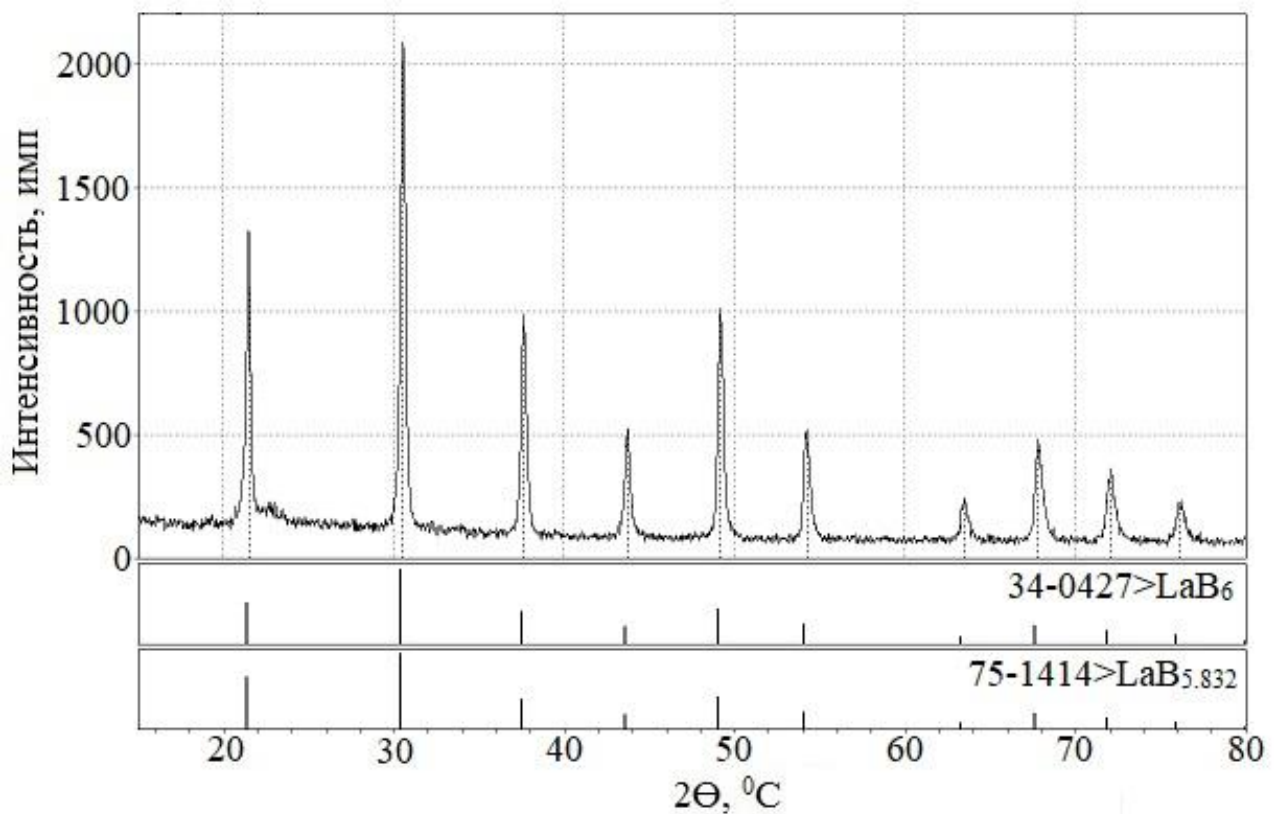


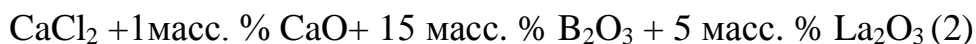
Рисунок 57. Дифрактограмма продукта электролиза, полученного в расплаве $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$

Таблица 25. Сопоставление эталонных (из базы данных PDF-2) и рассчитанных значений постоянной решётки для порошков, полученных в расплавах различных составов:



HKL	Постоянная решётки				
	1	2	La B _{5,83} PDF № 8- 2381	LaB ₆ PDF № 34- 0427	CaB ₆ PDF № 65- 5228
100	4,152	4,133	4,157	4,158	4,145
110	4,126	4,137	4,157	4,157	4,145
111	4,124	4,137	4,157	4,157	4,145
200	4,128	4,135	4,157	4,156	4,145
210	4,128	4,144	4,157	4,156	4,145
211	4,106	4,142	4,157	4,157	4,145
220	4,105	4,144	4,157	4,157	4,145
221	4,108	4,144	4,157	4,156	4,145
310	4,106	4,141	4,157	4,156	4,145
311	-	4,139	4,157	4,157	4,145
постоянная решетки	4,121	4,140	4,157	4,157	4,145

Таблица 26. Результаты ICP-МС для порошков, полученных в расплавах различных составов:



		Наименование проб	
№	Элемент	1	2
1	La	0,111	12,279
2	Ca	15,530	0,310
3	B	84,262	87,044
4	Fe	0,068	0,220
5	Al	0,017	-
6	Mo	0,012	0,147
Соотношение		Ca _{0,99} La _{0,01} B _{5,4}	Ca _{0,02} La _{0,98} B _{6,33}

На изображениях (рисунок 58) с микроскопа-спектрометра Renishaw U 1000 можно заметить, как меняется цвет с изменением содержания лантана в гексабориде от темного с лёгким сиреневым свечением ($\text{Ca}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{B}_6$) к светло сиреневому (LaB_6).

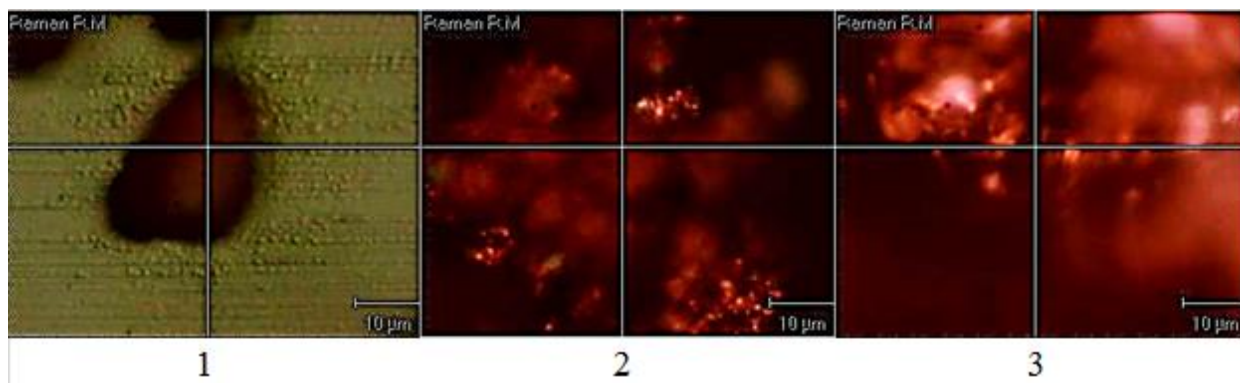


Рисунок 58.Изображения с микроскопа-спектрометра Renishaw U 1000 для продуктов электролиза, полученных в расплавах различного состава:



На спектрах КРС (рисунок 59) наблюдается наложение спектров, для продуктов электролиза, полученных из расплавов: $\text{CaCl}_2 + 5,7 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$ и $\text{CaCl}_2 + 1 \text{ масс. \% CaO} + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ масс. \% La}_2\text{O}_3$. Проявляются колебания T_{2g} , E_g , A_{1g} характерные для пространственной группы $R\bar{m}-3m$. Положение спектров близко к гексабориду лантана, полученного из расплава $\text{CaCl}_2 + 15 \text{ масс. \% B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ \% La}_2\text{O}_3$.

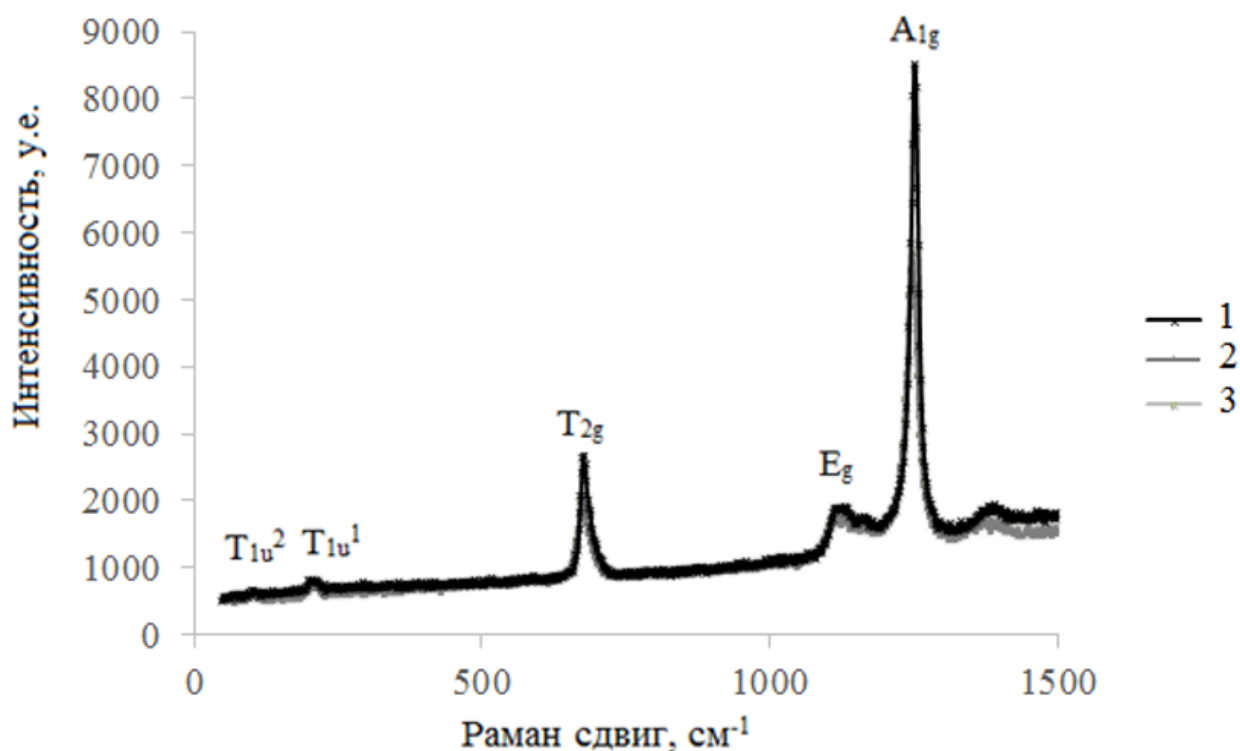
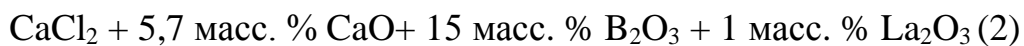


Рисунок 59. Спектры КРС для порошков, полученных в расплавах различных составов:



Выводы по четвертой главе

В данной главе показана принципиальная возможность получения смешанных гексаборидов различного состава [171-173].

На примере систем Sm-B и Eu-B показано, что состав твердого раствора зависит от соотношения концентраций оксидов лантаноида и кальция.

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

Показано, что при образовании твёрдого раствора, происходит смещение положения всех линий на дифрактограммах и отклонение от закона Вегарда.

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 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$). 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 метаборат 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 ($\text{Ca}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 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 ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Самсонов Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В.А. Неронов. – Москва: Атомиздат, 1975. – 376 с.
2. Segawa K. Electronic and magnetic properties of heavy rare-earth hexaboride single crystals / K. Segawa, A. Tomita, K. Iwashita, M. Kasaya, T. Suzuki, S. Kunii // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1992. – V. 104. – P. 1233 – 1234.
3. Perkins C.L. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of the initial oxygen adsorption sites on the LaB_6 surface / C.L. Perkins, M. Trenary // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 423. – P. 222 – 228.
4. Kunes J. Kondo and anti-kondo coupling to local moments in EuB_6 / J. Kunes, W. E. Pickett. // *Phys. Rev.* – 2004. – V. 69. – P. 165111-1 – 165111-9.
5. Sullow S. Metallization and magnetic order in EuB_6 / S. Sullow, I. Prasad, M. C. Aronson, S. Bogdanovich, J. L. Sarrao, Z. Fisk. // *Phys. Rev.* – 2000. – V. 62. – P. 11626 – 11632.
6. Sullow S. Structure and magnetic order of EuB_6 / S. Sullow, I. Prasad, M. C. Aronson, J. L. Sarrao, Z. Fisk, D. Hristova, A. H. Lacerda, M. F. Hundley, A. Vigliante, D. Gibbs. // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 57. – P. 5860 – 5869.
7. Matsubayashi K. Parasitic ferromagnetism in a hexaboride? / Matsubayashi K., Maki M., Tsuzuki T. Nishioka N. K. Sato. // *Nature.* – 2002. – V. 420. – P. 143–144.
8. Rhyee J. – S. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of CaB_6 / J. – S. Rhyee, B. K. Cho // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – V. 95. – P. 6675 – 6677.
9. Chen C.-M. Oriented structure and crystallography of directionally solidified LaB_6 – ZrB_2 eutectic / C.- M. Chen, W.- C. Zhou, L.- T. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81. – P. 237–240.
10. Taran A. Review of LaB_6 , Re-W dispenser, and BaHfO_3 – W cathode development / A. Taran // *IEEE Trans. Electron Devices.* – 2009. – V. 56. – P. 812 – 817.

11. Goebel D. High-Current Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode for High-Power Hall Thrusters / D. Goebel, E. Chu // *J. Propul. Power.* – 2013. – V. 30. – P. 35–40.
12. Gesley M. A determination of the low work function planes of LaB₆ / M. Gesley, L.W. Swanson // *Surface Science.* – 1984. – V. 146. – P. 583 – 599.
13. Swanson L. W. Crystallographic dependence of the work function and volatility of LaB₆ / L. W. Swanson, M. A. Gesley, P. R. Davis // *Surface Science.* – 1981. – V. 107. – P. 263–289.
14. Xu S. Interplay of electronic, magnetic, and structural properties of GdB₆ from first principles / S. Xu, F. Jia, Y. Yang, L. Qiao, S. Hu, D. J. Singh, W. Ren // *Physical Review B.* – 2019. – V. 100. – P.104408-1 – 104408-8
15. Han W. Autoclave growth, magnetic, and optical properties of GdB₆ nanowires / W. Han, Z. Wang, Q. Li, H. Liu, Q. Fan, Y. Dong, Q. Kuang, Y. Zhao // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2017. – V. 256. – P. 53 – 59.
16. Липенголец А. А. Экспериментальное подтверждение противоопухолевой эффективности нейтрон-захватной терапии с гадолинием / А. А. Липенголец, А. М. Арнопольская, И. Н. Шейно, В.Н. Кулаков // *Лучевая диагностика, лучевая терапия.* – 2020. – V. 3. – P. 63 – 70.
17. Neupane M. Surface electronic structure of the topological kondo–insulator candidate correlated electron system SmB₆./ M. Neupane , N. Alidoust , S.-Y. Xu, T. Kondo, Y. Ishida, D.J. Kim, Chang Liu, I. Belopolski, Y.J. Jo, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, T. Durakiewicz, L. Balicas, H. Lin, A. Bansil, S. Shin, Z. Fisk, M.Z. Hasan // *Nat Commun.* – 2013. – V. 4. – P. 1 – 7.
18. Akintola K. Freezing out of a low – energy bulk spin exciton in SmB₆ / K. Akintola, A. Pal, S. R. Dunsiger, A. C. Y. Fang, M. Potma, S. R. Saha, X. F. Wang, J. Paglione, J. E. Sonier, // *npj Quant Mater.* – 2018. – V. 36. – P. 1 – 6.
19. Chowdhury D. Mixed – valence insulators with neutral Fermi surfaces / D. Chowdhury, I. Sodemann, T. Senthil // *Nat Commun.* – 2018. – V. 9. – P.1 – 7.

20. Kim D. Topological surface state in the kondo insulator samarium hexaboride / D. Kim, J. Xia, Z. Fisk // *Nature Mater.* – 2014. – V.13. – P. 466 – 470.
21. Knolle J. Excitons in topological kondo insulators: theory of thermodynamic and transport anomalies in SmB_6 / J. Knolle, N. R. Cooper // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V.118. – P. 096601-1 – 096604-6.
22. Анисимов М. А. Колоссальное магнитосопротивление и тяжелые фермионы в системе $\text{Eu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_6$ / М. А. Анисимов, А. В. Богач, А. Д. Божко, Н. А. Самарин, В. В. Воронов, С. В. Демишев, А. В. Духненко, А. В. Левченко, В. Б. Филипов, Н. Ю. Шицевалова, А. В. Кузнецов, Н. Е. Случанко, В. В. Глушков // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* – 2018. – Т. 18. – С. 307-310.
23. Otani S. Flux growth and magnetic properties of CaB_6 crystals / S. Otani, T. Mori // *Journal of the physical society of Japan.* – 2002 – V. 71. – P. 1791 – 1792.
24. Han W. Single-crystalline $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{B}_6$ nanoawls: Synthesis, characterization and growth mechanism/ W. Han, H. Zhang, J. Chen, Ya. Zhao, Q. Fana, Q. Lia, X. Liu, X. Lin // *Ceramics International.* – 2016. – V.42 – P. 6236 – 6243.
25. Zhou Sh. L. Enhanced thermionic emission properties in textured two-phase LaB_6 – BaB_6 system prepared by spark plasma sintering / Sh. L. Zhou, J. X. Zhang, L. H. Bao, X. G. Yu, Q. L. Hu, D. Q. Hu // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V.611. – P.130–134.
26. Dub S.N. Study of mechanical properties of LaB_6 single crystal by nanoindentation / S. N. Dub, G. P. Kislaya, P. I. Loboda // *J. Superhard Mater.* – 2013. – V. 35. – P.158 – 165.
27. Wu X. Measurement of mechanical properties of alkaline–earth metal hexaboride one–dimensional nanostructures by nanoindentation / X. Wu, T. Xu // *J. Mater. Res.* – 2012. – V. 27. – P.1218 – 1229.

28. 3.Lihong B. Effect of particle size on the polycrystalline CeB₆ cathode prepared by spark plasma sintering / B. Lihong, Z. Jiuxing, Z. Shenlin // *J. Rare Earths* – 2011 – V. 29. – P. 580 – 584.

29. Zhou Sh. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering / Sh. Zhou, J. Zhang, D. Liu, Z. Lin, Q. Huang, L. Bao, R. Ma, Y. Wei // *Acta Mater.* – 2010 – V. 58. – P. 4978 –4985.

30. Derkachenko L.I. A new criterion for explaining the polar and reticular microhardness anisotropy of tetra- and hexides of lanthanides and actinides / L.I. Derkachenko, V.N. Gurin, M.M. Korsukova, W. Jung, R. Müller // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 133. – P. 296 – 301.

31. Futamoto M. Microhardness of hexaboride single crystals / M. Futamoto, T. Aita, U. Kawabe // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – V. 14. – P. 1329 – 1334.

32. Otani S. Floating zone growth and high temperature hardness of rare-earth hexaboride crystals: LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆, and SmB₆ / S. Otani, H. Nakagawa, Y. Nishi, N. Kieda // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 154. – P. 238 – 241.

33. Johnson R.W. Electron requirements of bonds in metal borides / R.W. Johnson, A.H. Daane // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38. – P.425 – 432.

34. Longuet – Higgins H.C. The electronic structure of the borides MB₆ / H.C. Longuet – Higgins, M.V. Roberts // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1954. – V. 224. – P.336 – 347.

35. Etourneau, J. Compounds Based on Octahedral B₆ Units: Hexaborides and Tetraborides / J. Etourneau, J. P. Mercurio, P. Hagenmuller // *Boron and Refractory Borides* / Matkovich, V.I. – Berlin, 1977. – P. 115 – 138.

36. Lafferty J.M. Boride cathodes / J.M. Lafferty // *J. Appl. Phys.* – 1951. – V. 22. – P.299 – 309.

37. Mercurio J.P. Electrical and magnetic properties of some rare-earth hexaborides / J.P. Mercurio, J. Etourneau, R. Naslain, P. Hagenmuller // *J. Less Common Met.* – 1976. – V. 47. – P.175–180.

38. Fisk Z. The emerging picture of ferromagnetism in the divalent hexaborides / Z. Fisk, H.R. Ott, V. Barzykin, L.P. Gor'kov // *Physica B: Condensed Matter.* – 2002. – V. 312. – P. 808 – 810.

39. Ott H.R. Structure and low temperature properties of SrB_6 / H.R. Ott, M. Chernikov, E. Felder, L. Degiorgi, E.G. Moshopoulou, J.L. Sarrao, Z. Fisk. // *Z. Phys. B.* – 1997. – V. 102. – P.337–345.

40. Ott H.R. Unusual magnetism of hexaborides / H.R Ott, J.L Gavilano, B Ambrosini, P Vonlanthen, E Felder, L Degiorgi, D.P Young, Z Fisk, R Zysler // *Physica B: Condensed Matter.* – Volumes 281–282. – 2000. – P.423–427.

41. Takeda M. Thermoelectric properties of some metal borides / M.Takeda, T. Fukuda, F. Domingo, T. Miura // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V.177. – P. 471–475.

42. Takeda M. Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides / M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, N. Ueda // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 2823–2826.

43. Gursoy M. High-pressure densified solid solutions of alkaline earth hexaborides (Ca/Sr, Ca/Ba, Sr/Ba) and their high-temperature thermoelectric properties / M. Gursoy, M. Takeda, B. Albert // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 221. – P. 191–195.

44. J. C. Nickerson, R. M. White, K. N. Lee, R. Bachmann, T. H. Geballe, and G. W. Hull, Jr. Physical Properties of SmB_6 . *Phys. Rev. B* **3**, 2030 – 1971.

45. Gabáni S. The energy gap of SmB_6 at low temperatures / S. Gabáni, K. Flachbart, P. Farkašovský, V. Pavlík, I. Batko, T. Herrmannsdörfer, E. Konovalova, Y. Paderno // *Physica B: Condensed Matter.* – 1999. – V. 259–261. – P. 345–346.

46. Schmidt K.M. Surface termination analysis of stoichiometric metal hexaborides: insights from first-principles and XPS measurements/ K.M. Schmidt,

O. Jaime, J.T. Cahill, D. Edwards, S.T. Misture, O.A. Graeve, V.R. Vasquez // *Acta Mater.* – 2018.–V.144. – P. 187–201.

47. Schmidt K.M. Interatomic pair potentials from DFT and molecular dynamics for Ca, Ba, and Sr hexaborides / K.M. Schmidt, A.B. Buettner, O.A. Graeve, V.R. Vasquez // *J. Mater Chem.* – 2015. – V.33. – P. 8649–58.

48. Schmidt K.M. Ab initio and molecular dynamics–based pair potentials for lanthanum hexaboride / K.M. Schmidt, O.A. Graeve, V.R. Vasquez // *J. Phys Chem C.* – 2015. – V. 119. – P. 14288–96.

49. Mackinnon I.D. Metal hexaborides with Sc, Ti or Mn./ Mackinnon I.D., Alarco J.A, Talbot P.C. // *Modell Num Simul Mater Sci* – 2013. –V.3. – P.158–69

50 Olsen G.H. Single–crystal growth of mixed (La, Eu, Y, Ce, Ba, Cs). hexaborides for thermionic emission / G.H. Olsen GH, A.V. Cafiero // *J Cryst Growth.* – 1978. – V. 44. – P. 287 – 290.

51. Cahill J.T. Phase stability of mixed–cation alkaline–earth hexaborides / J.T. Cahill, M. Alberga, J. Bahena, C. Pisano , R. Borja–Urby, V. R. Vasquez, D. Edwards, S. T. Misture, O. A. G. Orcid // *Cryst Growth Des.* – 2017. – V.17 – P. 3450 – 3461.

52. Moissan H. Sur. La préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum / H. Moissan, P. Williams // *C.R. Acad. Sci.* –1897. – V. 125.– P. 629 – 634.

53. Andrieux L. The electrolytic preparation of the borides of calcium, strontium and barium / L. Andrieux // *CR Acad.Sci* –1928. – V.184. –P.1413

54. Aida T. Preparation, vapor pressure, and thermionic emission properties of BaB₆ powder/ T. Aida, Y. Honda, S.Yamamoto, U. Kawabe // *J Appl Phys* – 1981. – V.52. – P.1022 – 1029.

55. Aono M. ¹¹B nuclear quadrupole interaction in metal hexaborides (MB₆). / M. Aono, S. Kawai // *J Phys Chem Solids* – 1979. – V.40. – P.797 – 802.

56. Avetisyan A.O. Production and properties of alloys based on chromium disilicide and alkaline earth element hexaborides / A.O. Avetisyan, Y.M.

Goryachev, B.A. Kovenskaya, E.I. Shvartsman // *Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater* – 1979. –V.15. – P.663 – 666.

57. Bliznakov G. The preparation of cerium, praseodymium, and neodymium hexaborides/ G. Bliznakov, P. Peshev // *J Less–Common Met* –1964. – V.7. –P. 441 – 446.

58. Jha M. Vertically aligned nanorods of lanthanum hexaboride with efficient field emission properties / M.Jha, R. Patra, S. Ghosh, A.K. Ganguli // *Solid State Commun.* – 2013.– V.153. – P .35 – 39.

59. Latini A. A new synthesis route to light lanthanide borides: borothermic reduction of oxides enhanced by electron beam bombardment/ A. Latini, F. Di Pascasio, D. Gozzi // *J Alloys Compd* – 2002. – V.346. – P. 311 – 313.

60. Akkoyunlu A. Synthesis of submicron size CaB_6 powders using various boron sources / A. Akkoyunlu, R. Koc, J. Mawdsley, D. Carter // *Ceramic engineering and science proceedings.* – 2011. – V. 32. – P. 127 – 135.

61. Hasan M. Low temperature carbothermal and boron carbide reduction synthesis of LaB_6 / M. Hasan, H. Sugo, E. Kisi // *J Alloys Compd.* – 2013. – V.578. – P. 176 – 182.

62. Lin Z. Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boron carbide method/ Z. Lin, M. Guanghui, Y. Huashun // *Ceram Int.* – 2009. – V.35. – P. 3533 – 3536.

63. Liu Y. A new route for the synthesis of NdB_6 powder from $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--B}_4\text{C}$ system / Y. Liu, W.J. Lu, J.N. Qin, D. Zhang // *J Alloys Compd.* – 2007. – V. 431. – P. 337 – 341.

64. Min G. Reaction synthesis and formation mechanism of barium hexaboride / G. Min, S. Zheng, Z. Zou, H. Yu, J. Han // *Mater Lett* – 2003. –V. 57. – P.1330 – 3.

65. Serebryakova T.I. Conditions of preparation of calcium and barium hexaboride powders/ T.I. Serebryakova, E.V. Marek // *Powder Metall Met Ceram.* – 1969. – V.8. – P. 608 – 12.

66. Sonber J.K. Synthesis, densification and characterization of EuB_6 / J.K. Sonber, T.S.R.C Murthy, C. Subramanian, R.C. Hubli, A.K. Suri // *Int.J Refract Met Hard Mater.* – 2013. – V. 38. – P.67–72.
67. Takeda H. Solar control dispersions and coatings with rare–earth hexaboride nanoparticles / H. Takeda, H. Kuno, K. Adachi // *J. Am Ceram Soc.* – 2008. –V. 91. – P. 2897–902.
68. Yildiz O. Phase transformation of transient B_4C to CaB_6 during production of CaB_6 from colemanite / O. Yildiz, R. Telle, C. Schmalzried, A. Kaiser // *J. Eur Ceram Soc.* – 2005. – V. 25. – P. 3375–3381.
69. Zheng S. Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon / S. Zheng, G. Min, Z. Zou, H. Yu, J. Han // *J. Am Ceram Soc.* – 2001. – V. 84. – P. 2725–2727.
70. Samsonov G.V. Hexaborides of the rare–earth metals / G.V. Samsonov, Y.B. Paderno, V.S. Fomenko // *Powder Metall Met Ceram.* – 1963. – V. 2. – P. 449 – 454.
71. Agaogullari D. Mechanochemical synthesis and consolidation of nanostructured cerium hexaboride / D. Agaogullari, O. Balci, N. Akcml, C. Suryanarayana, I. Duman, M.L. Ovecoglu // *Process Appl Ceram.* – 2019. – V. 13. – P. 32– 43.
72. Agaogullari D. Synthesis of bulk nanocrystalline samarium hexaboride / D. Agaogullari, O. Balci, M.L. Ovecoglu, C. Suryanarayana, I. Duman // *J. Eur Ceram Soc.* – 2015. – V. 35. – P. 4121–36.
73. Carenco S. Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives / S. Carenco, D. Portehault, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez // *Chem Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 7981–8065.
74. Ammar A. Investigation of the electronic and structural properties of potassium hexaboride KB_6 , by transport, magnetic susceptibility, EPR and NMR measurements, temperature–dependent crystal structure determination, and electronic band structure calculations / A. Ammar, M. Ménétrier, A. Villesuzanne, S. Matar, B. Chevalier, J. Etourneau // *Inorg Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 4974–87.

75. Bao L – H. In situ $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})\text{B}_6$ cathode materials prepared by the sparkplasma sintering technique / L – H. Bao, J – X. Zhang, N. Zhang, X – N. Li, S – L. Zhou // *Phys. Scr.* – 2012. – V. 85. – P. 1 – 5.

76. Amin S.S. Single crystal line alkaline–earth metal hexaboride one–dimensional (1D) nanostructures: synthesis and characterization / S.S. Amin, S–Y Li, J.R. Roth, T.T. Xu // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P.763–770.

77. Gernhart Z.C. Existence of erbium hexaboride nanowires / Z.C. Gernhart, R.M. Jacobberger, L. Wang, J.R. Brewer, M.A. Dar, D.R. Diercksm, W. N. Mei, C. L. Cheung // *J. Am Ceram Soc.* – 2012. – V. 95. – P.3992–3996.

78. Jash P. Synthesis and characterization of single–crystal strontium hexaboride nanowires / P. Jash, A.W. Nicholls, R.S. Ruoff, M. Trenary // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P.3794–3798.

79. Xu, J. Single–crystalline PrB_6 nanowires and their field–emission properties / J. Xu, X. Chen, Y. Zhao, C. Zou, Q. Ding // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 1 – 5.

80. Xu J. Self–catalyst growth of EuB_6 nanowires and nanotubes / J. Xu, X. Chen, Y. Zhao, C. Zou, Q. Ding, J. Jian // *J. Cryst Growth.* – 2007. – V. 303. – P.466–471.

81. Xu J. Fabrication of vertically aligned single–crystalline lanthanum hexaboride nanowire arrays and investigation of their field emission / J. Xu, G. Hou, H. Li, T. Zhai, B. Dong, H. Yan, Y. Wang, B. Yu, Y. Bando, D. Golberg // *NPG Asia Mater.* – 2013. – V. 5. – P. 1 – 9.

82. Xu J. Excellent field – emission performances of neodymium hexaboride (NdB_6) nanoneedles with ultra–low work functions / J. Xu, G. Hou, T. Mori, H. Li, Y. Wang, Y. Chang Y. Luo, B. Yu, Y. Ma, T. Zhai // *Adv. Funct Mater.* – 2013. – V. 23. – P.5038–5048.

83. Xu, J. Self – catalyst growth of single – crystalline CaB_6 nanostructures / J. Xu, Y. Zhao, C. Zou, Q. Di ng // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P.2577–2580.

84. Xu, T. T. Single – crystal calcium hexaboride nanowires: synthesis and characterization / T. T. Xu, J–G Zheng, A.W. Nicholls, S. Stankovich, R.D. Piner, R.S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 2051–2055.

85. Zhang, H. Field emission of electrons from single LaB₆ nanowires / H. Zhang, J. Tang, Q. Zhang, G. Zhao, G. Yang, J. Zhang, O. Zhou, L.–C. Qin // *Adv. Mater.* – 2006. – V.18. – P.87–91.

86. Zhang, H. Single–crystalline LaB₆ nanowires / H. Zhang, Q. Zhang, J. Tang, L–C Qin // *J. Am Chem Soc.* – 2005. – V. 127. – P.2862–2863.

87. Kajiwara T. Mechanical and electrical properties of RF–sputtered LaB₆ thin films on glass substrates / T. Kajiwara, T. Urakabe, K. Sano, K. Fukuyama, K. Watanabe, S. Baba, T. Nakano, A. Kinbara // *Vacuum.* – 1990. – V. 41. – P. 1224 – 1228.

88. Mushiaki M. LaB₆ coating to reduce the outgassing rate of a vacuum wall / M. Mushiaki, K. Akaishi, T. Mori, Y. Kubota, Y. Funato, O. Motojima // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1993. – V. 163. – P. 177 – 179.

89. Ociepa J.G. Properties of very thin La – B films deposited onto tantalum / J.G. Ociepa, S. Mróz // *Thin Solid Films.* – 1981. – V. 85. – P. 43 – 51.

90. Ryan J.G. The formation and characterization of rare earth boride films / J.G. Ryan, S. Roberts // *Thin Solid Films.* – 1986. – V. 135. – P. 9 – 19.

91. Winsztal S. Preparation and investigation of LaB₆ films / S. Winsztal, H. Majewska–Minor, M. Wisniewska, T. Niemyski // *Mater. Res. Bull.* – 1973. – V. 8. – P. 1329 – 1335.

92. Szepvolgyi J. Synthesis of nanosized ceramic powders in a radiofrequency thermal plasma reactor / J. Szepvölgyi, I. Mohai, Z. Karoly, L. Gál // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – P. 895 – 899.

93. Graeve O.A. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions / O.A. Graeve, R. Kanakala, A. Madadi, B.C. Williams, K.C. Glass // *Biomaterials.* – 2010. – V. 31. – P. 4259 – 4267.

94. Graeve O.A. Synthesis and characterization of luminescent yttrium oxide doped with Tm and Yb / O.A. Graeve, S. Varma, G. Rojas–George, D.R. Brown, E.A. Lopez // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – P. 926 – 931.

95. Hirata G.A. Synthesis and optoelectronic characterization of gallium–doped zinc oxide transparent electrodes / G.A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras, O.A. Lopez // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 288. – P. 29 – 31.

96. Lopez O.A. Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} – activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Tm^{3+} – Li^+ co–activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the visible and near IR ranges / O.A. Lopez, J. McKittrick, L.E. Shea // *J. Lumin.* – 1997. – V. 71. – P. 1 – 11.

97. Ren T. Phase stability and mechanisms of transformation of La–doped alumina / T. Ren, L.–N.N. Nforbi, R. Kanakala, O.A. Graeve // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 3035 – 3041.

98. Shea L.E. Advantages of self–propagating combustion reactions for synthesis of oxide phosphors / L.E. Shea, J. McKittrick, O.A. Lopez, E. Sluzky, M.L.F. Phillips // *J. Soc. Inf. Disp.* – 1997. – V. 5. – P. 117 – 125.

99. Shea L.E. Synthesis of red–emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process. / L.E. Shea, J. McKittrick, O.A. Lopez, E. Sluzky // *J Am Ceram Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 3257–3265.

100. Sinha K. Synthesis and consolidation of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu: development of an integrated process for luminescent smart ceramic materials. / K. Sinha, B. Pearson, S.R. Casolco, J.E. Garay, O.A. Graeve // *J Am Ceram Soc.* – 2009. – V. 92 – P. 2504–2511.

101. Zavala L.A. Interconfigurational and intraconfigurational transitions of Yb^{2+} and Yb^{3+} ions in hydroxyapatite: A cathodoluminescence study. / L.A. Zavala, P. Fernández, E. Novitskaya, J.N. Díaz, M. Herrera, O.A. Graeve // *Acta Mater.* – 2017. – V. 135. – P.35–43.

102. Zavala – Sanchez L.A. Distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} Ions in Hydroxyapatite: A Cathodoluminescence and Raman Study / L.A. Zavala –

Sanchez, G.A. Hirata, E. Novitskaya, K. Karandikar, M. Herrera, O.A. Graeve // ACS Biomater. Sci. Eng. – 2015. – V. 1. – P.1306–1313.

103. Amalajyothi K. Combustion synthesis of nanocrystalline cerium hexaboride using citric acid as a fuel / K. Amalajyothi, L.J. Berchmans // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2009. – V. 18. – P.151–153.

104. Dou Z. Preparation and characterization of LaB₆ ultra fine powder by combustion synthesis / Z. Dou, T. Zhang, Z. Zhang, H. Zhang, J. He // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – V. 21. – P.1790–1794.

105. Dou Z. H. Preparation and characterization of cerium hexaboride nanometer powders by combustion synthesis / Z. H. Dou, T.A. Zhang, J.C. He // Adv. Mater. Res. – 2011. – V. 236 – 238. – P.1670–1674.

106. Huang X. Combustion synthesis of CaB₆ powder from calcium hexaborate and Mg. / X. Huang, J. Zhong, L. Dou, K. Wang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater – 2010. – V. 28. – P.1670–1674.

107. Kanakala R. Mechanisms of combustion synthesis and magnetic response of high-surface-area hexaboride compounds / R. Kanakala, R. Escudero, G. Rojas-George, M. Ramisetty, O.A. Graeve // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – V. 3. – P.1093–1100.

108. Kanakala R. Unique preparation of hexaboride nanocubes: a first example of boride formation by combustion synthesis / R. Kanakala, G. Rojas-George, O.A. Graeve // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93. – P.3136–3141.

109. Selvan R.K. Single step, low-temperature synthesis of submicron-sized rare earth hexaborides / R.K. Selvan, I. Genish, I. Perelshtein, J.M. Calderon Moreno, A. Gedanken // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P.1795–1802.

110. Andrieux J. L. Making metallic powders by electrolysis of fused salts / J. L. Andrieux // Rev. Metall. – 1948. – T. 45. – C. 49.

111. Меерсон Г. А. Исследование механизма электролитического получения боридов тугоплавких металлов/ Г. А. Меерсон, М. Г. Смирнов // Хим. редк. элементов. – 1955. – № 2. – с. 130–147.

112. Кэмпбелла И. Э. Техника высоких температур / И. Э. Кэмпбелла. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 596 с.
113. Scholz H. Preparation of lanthanum hexaboride by electrolysis and measurements of the Raman – active phonons / H. Scholz, W. Bauhofer, K. Ploog // *Solid State Commun.* – 1976. – V. 18. – P.1539–1542.
114. Uchida K. Cathodic behavior in the electrodeposition of LaB₆ / K. Uchida // *Surf. Technol.* – 1978. – V.7 – P.137–143.
115. Amalajyothi K. Electrosynthesis of cerium hexaboride by the molten salt technique / K. Amalajyothi, L.J. Berchmans, A. Visuvasam // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – V. 310. – P.3376–3379.
116. Amalajyothi K. Electrosynthesis of cerium hexaboride using lithium tetraborate melt / K. Amalajyothi, L.J. Berchmans, A. Visuvasam, S. Angappan // *Mater. Manuf. Processes.* – 2011. – V.26. – P.792–795.
117. Angappan S. Electrolytic preparation of CaB₆ by molten salt technique / S. Angappan, M. Helan, A. Visuvasam, L.J. Berchmans, V. Ananth // *Ionics.* – 2011. – V. 17. – P.527–533.
118. Angappan S. Electrochemical synthesis of magnesium hexaboride by molten salt technique / S. Angappan, N. Kalaiselvi, R. Sudha, A. Visuvasam // *Int. Sch. Res. Notices.* – 2014. – V. 2014. – P.123194.
119. Bukatova G.A. Electrochemical synthesis of rare–earth metal (Eu, Nd) borides in molten salts / G.A. Bukatova, S.A. Kuznetsov, M. Gaune–Escard // *Russ. J. Electrochem.* – 2007. – V. 43. – P.929–935.
120. Bukatova, G. A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes / G. A. Bukatova, S. A. Kuznetsov // *Electrochem. Communications.* – 2005. – V. 7. – P.637–641.
121. Kushkhov H.B. Electrochemical Synthesis of CeB₆ Nanotubes / H.B. Kushkhov, M.K. Vindizheva, R.A. Mukozheva, A.H. Abazova, M.R. Tlenkopachev // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – P. 57–62.
122. Виндижева М. К. Электрохимический синтез наноразмерных порошков борида лантана в ионных расплавах / М. К. Виндижева, Р. А.

Мукожева, М. Н. Нафонова, Х. Б. Кушхов // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 177–180.

123. Кушхов Х. Б. Электровосстановление ионов самария на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ и электрохимический синтез соединений на основе самария, кобальта и бора / Х. Б. Кушхов, М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, М.Р.Тленкопачев, А.Х. Кярова // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2011. – № 14. – С. 36–43.

124. Wang X. An electrochemical method for the preparation of CaB_6 crystal powder / X. Wang, Y. Zhai // J Appl Electrochem. – 2009. – V. 39. – P. 1797–802.

125. Чернов Я. Б. Электрохимический синтез гексаборидов стронция и бария / Я. Б. Чернов, Д. О. Чухванцев, Д. А. Рожнецев, Н.И. Шуров, Е.С. Филатов, Н.К. Ткачѳв // Расплавы. – 2020. – № 1. – С. 98–108.

126. Патент 2015 года по МПК $C25B1/18$ $C01B35/04$. Электрохимический способ получения порошка гексаборида кальция : № RU2539593C1 : заявл. 2015.01.20 : опубл. 2013.12.03 / Каримов К. Р. Шуров Н. И., Чернов Я. Б., Филатов Е. С. – 8 с.

127. Патент 2018 года по МПК $C25B1/18$ $C01B35/04$ $C01F11/00$. Электрохимический способ получения порошков гексаборидов стронция и бария : № RU2658835C1 : заявл. 2017.08.24 : опубл. 2018.06.25 / Чернов Я. Б., Филатов Е. С., Шуров Н. И. – 8 с.

128. Chernov Ya. Synthesis of calcium hexaboride by electrolysis of molten salt / Ya. Chernov, E. Filatov, N. Shurov, V. Smolenski, N. Tkachev // Metall. Mater. Trans. B. – 2019. – V. 50. – P. 1745–1751.

129. Гринвуд Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. — Т. 1. — 603 с.

130. Зайков Ю.П. Высокотемпературная электрохимия кальция / Ю. П. Зайков, Н. И. Шуров, А. В. Суздальцев. – Е.: РИО УрО РАН, 2013 – 200 с.

131. Я. Б. Чернов. Взаимодействие в системе $\text{CaCl}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ в расплавленном состоянии / Чернов Я. Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б. Д. // *Расплавы*. –2015. –V.6. – P. 58 –66.
132. Реми Г. Курс неорганической химии. / Г. Реми – М.: Иностранная литература, 1963. – 921 с.
133. Реакции неорганических веществ: справочник / сост. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л. Л. Андреева — М.: Дрофа, 2007. — 637 с. — ISBN 978-5-358-01303-2.
134. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов. / Р. Рипан, И. Четяну — М.: Мир, 1972. — Т. 2. — 871 с.
135. Donald A. CaCl_2 - rich region of the $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ system / A. Donald, A. Wenz, I. Johnson, R. D. Wolson. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1969. – V. 14.– P. 250 – 252.
136. Hao Y. Thermodynamic assessment of the $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ system / Y. Hao, Ch. Qing, J. Zhanpeng // *Calphad*. – 1999. – V. 23. – P. 101-111.
137. Porter B. Determination of oxide solubility in molten fluorides / B. Porter, E. A. Brown // U.S. Dept. of the Interior / S. L. Udall – Washington, 1961. – P. 1 – 8.
138. Laitinen H. A. Electrochemical Study of Metallic Oxides in Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic / H. A. Laitinen, B. B. Bhatia // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1960. – V. 107. – P. 705 – 710.
139. Levin E.M. Immiscibility and the system lanthanum oxide–boric oxide / E. M. Levin, C. R. Robbins, J. L. Waring // *J. Am. Ceram. Soc.*– 1961.– V. 44. – P. 87 – 91.
140. Cohen – Adad M. Th. Gadolinium and yttrium borates: thermal behavior and structural considerations / M.Th. Cohen-Adad, O. Aloui-Lebbou, C. Goutaudier, G. Panczer, C. Dujardin, C. Pedrini, P. Florian, D. Massiot, F. Gerard, Ch. Kappenstein // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – V. 154. – P. 204–213.

141. Szczeszak A. Revision of structural properties of GdBO₃ nanopowders doped with Eu³⁺ ions through spectroscopic studies / A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R. J. Wiglusz // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 5824–5831.

142. Ren M. Structure and Phase Transition of GdBO₃ / M. Ren, J. H. Lin, Y. Dong, L. Q. Yang, M. Z. Su, L. P. You // Chemistry of Materials. – 1999. – V. 11. – P. 1576–1580.

143. Barry T. L. Kinetics, Phase Equilibria, and Crystal Chemical Studies in Rare Earth Oxide–Alkaline Earth Oxide Systems / T. L. Barry – Pennsylvania: Thesis, 1965. – P. 1–121.

144. Волкович А. В. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы / А. В. Волкович, В. И. Журавлев – Новомосковск: РХТУ им. ДИ Менделеева, Новомосковский институт (филиал), 2017. – 285 с.

145. Monnier P. R. Obtention du bore par électrolyse de solutions cryolithiques de son sesquioxyde / P. R. Monnier, P. Tissot, P. Pearson // Helvetica Chimica Acta. – 1966– V. 49.–P. 67–72.

146. Sireli G. K. Molten salt baths: electrochemical boriding / G. K. Sireli // Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys / R. Colas, G. E. Totten – Boca Raton: Taylor and Francis, 2016. – P. 2284–2300.

147. 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 // Inorg Mater. – 2023 – V. 59. – P. 1356–1362.

148. Katasho Y. Electrochemical formation of calcium hexaboride and boronizing of metal electrodes in CaCl₂-based molten salt / Y. Katasho, T. Oishi, G. M. Haarberg // Metall Mater Trans B. – 2024 – V. 55. – P. 266–277.

149. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. Т. 1 / ред. Н. П. Лякишев. - Москва: Машиностроение, 1996 – 992 с.

150. Mukherjee A. Redox behaviour of CaCl₂ melts in presence of moisture as impurity. Part I: Cyclic voltammetry / A. Mukherjee, R. Kumaresan, S. Ghosh // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021 – V. 902. – P.115778 – 115792.

151. Mukherjee A. Redox behaviour of CaCl_2 melts in presence of moisture as impurity. Part II: Electrochemical impedance spectroscopy/ A. Mukherjee, R. Kumaresan, S. Ghosh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2021 – V. 901. 115710 – 115719.

152. Parakhonskiy G. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma / G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky // *Sci Rep*. – 2011. – V. 96. – P. 1 – 7.

153. Jain A. Structural characterization of electrodeposited boron / A. Jain, C. Ghosh, T. R. Ravindran, S. Anthonysamy, R. Divakar, E. Mohandas, G. S. Gupta // *Bull Mater Sci*. – 2013. – V.36. – P. 1323–1329.

154. Ogita N. Raman scattering investigation of RB_6 (R=Ca, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, and Yb) / N. Ogita, Sh. Nagai, N. Okamoto, M. Udagawa // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – P. 1–9.

155. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 380 с.

156. Куликов И. С. Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. – М: Металлургия, 1986. – 344 с.

157. Robert W. J. The lanthanum–boron system / W. J. Robert, A. H. Daane // *J. Phys. Chem*. – 1961. – V. 65. – P. 909–915.

158. Liao P. K. The B-Gd (boron-gadolinium) system / P. K. Liao, K. E. Spear, M. E. Schlesinger // *Journal of Phase Equilibria*. – 1996. – V. 17. – P. 330 – 334.

159. Markov Yu. F. Raman scattering by crystals of rare–earth hexaborides with different isotopes of boron / Yu. F. Markov, V. N. Gurin, K. V. Ponkratov // *Phys. Solid State*. – 2018. – V. 60. – P. 719–722.

160. Ogita N. Raman scattering study of rare–earth hexaboride / N. Ogita, S. Nagai, M. Udagawa, F. Iga, M. Sera, T. Oguchi, J. Akimitsu, S. Kunii // *Physica B*. – 2005. – V. 359. – P. 941–943.

161. Ogita N. Raman scattering study of hexaboride crystals / N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto F. Iga, S. Kunii, J. Akimitsu, M. Udagawa // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V. 328. – P. 131–134.

162. Yu Y. Low temperature synthesis of LaB₆ nanoparticles by a molten salt route / Y. Yu, S. Wang, W. Li, Zh. Chen // *Powder Technol.* – 2018. – V. 323. – P. 203–207.

163. 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.

164. 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.

165. Филатов Е. С. Синтез гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов в оксидно–хлоридных расплавах / Е. С. Филатов, Д. О. Чухванцев, Н. И. Шуров // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием), Нальчик, 21–25 сентября 2020 года / Ответственный редактор О.Р. Рахманова. – Нальчик: Издательский Дом «Ажур», 2020. – С. 80–84.*

166. Чухванцев Д. О. Электрохимический синтез гексаборида гадолиния в оксидно–хлоридном расплаве / Д. О. Чухванцев, Е. С. Филатов, Н. И. Шуров // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием), Нальчик, 21–25 сентября 2020 года / Ответственный редактор О.Р. Рахманова. – Нальчик: Издательский Дом «Ажур», 2020. – С. 94–96.*

167. 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.

168. Liao, P. K. The B-Sm (boron-samarium) system / P. K. Liao, K. E. Spear, M. E. Schlesinger // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – V.17. – P. 347 – 350.

169. Liao P. K. The B-Eu (boron-europium) system / P. K. Liao, K. E. Spear, M. E. Schlesinger, M. E. Schlesinger // Journal of phase equilibria. – 1997. – V. 18. – P. 379-381.

170. Моисеенко, Ж. Г. Условия образования и прочность твердых растворов / Ж. Г. Моисеенко // Сфера услуг: инновации и качество. – 2012. – № 5. – С. 179–182.

171. 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.

172. Патент 2022 года по МПК C01B 35/04, C01F 17/30, C25B 1/18. Электрохимический способ получения микродисперсных порошков гексаборидов металлов лантаноидной группы, допированных кальцием : № RU2781278C1 : заявл. 17.12.2021 : опубл. 11.10.2022 / Д. О. Чухванцев, Е. С. Филатов, Н. И. Шуров. – 10 с.

173. Чухванцев, Д. О. Электрохимический синтез смешанных боридных соединений $\text{Ca}_x\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$ (Ln =Sm, Eu) / Д. О. Чухванцев, Н. И. Шуров, Е. С. Филатов // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике : Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова), Нальчик, 18–22 сентября 2022 года / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского Отделения Российской академии наук. – Нальчик: Издательский Дом «Ажур», 2022. – С. 270-274.