

УДК 541.135:620.193:669.295

В.В. Малышев^(1,2), профессор, д.т.н.
 Н.Н. Ускова⁽¹⁾, ст. научн. сотрудник, к.х.н.
 Д.Б. Шахнин⁽¹⁾, научн. сотрудник, к.х.н.
 О.А. Рыженко⁽²⁾, студент

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ БОРА

⁽¹⁾ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, г. Киев,
⁽²⁾ Университет «Украина», г. Киев

Розглянуто будову, структуру та стан іонів бору в хлоридно-фторидних і фторидних розплавах. Проаналізовано особливості та закономірності електродних процесів електровідділення бору з різних розплавлених сольових систем. Закономірності електровідновлення комплексних іонів бору визначаються, в основному, електронною структурою та енергетичними характеристиками комплексів, що утворюються.

Ключові слова: бор, розплав, хлориди, фториди, електровідновлення, електроосадження

Рассмотрены строение, структура и состояние ионов бора в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах. Проведен анализ особенностей и закономерностей электродных процессов электровыделения бора из различных расплавленных солевых систем. Закономерности электровосстановления комплексных ионов бора определяются, в основном, электронной структурой и энергетическими характеристиками образующихся комплексов.

Ключевые слова: бор, расплав, хлориды, фториды, электровосстановление, электроосаждение

There are considered structure and state of boron ions in fluoride and chloride-fluoride melts. The features and patterns of electrode processes of boron electrodeposition from a variety of molten salt systems are analyzed. Patterns of electroreduction for complex boron ions are determined mainly by the electronic structure and energy characteristics of the nascent complexes.

Key words: boron, melt, chlorides, fluorides, electroreduction, electrodeposition

Введение. Интерес к электрохимическим методам получения бора обусловлен возможностью получения его высокой чистоты и в больших количествах, а также применения в качестве компонента синтеза при электрохимическом синтезе боридов металлов. В настоящее время реализованы две разновидности электрохимического получения бора: электролиз кислородсодержащих соединений и электролиз галогенидных соединений. Анализ работ по изучению электрохимического поведения бора показывает, что, несмотря на их значительное количество, отсутствует четкая картина как механизма, так и кинетики электровосстановления бора в различных расплавах.

Постановка задачи. Цель работы состояла в систематизации данных о строении и электрохимическом поведении расплавленных галогенидных систем, содержащих ионы бора.

Основная часть исследований.

1. *Краткая характеристика борсодержащих галогенидных расплавов.*

1.1. *Борсодержащие хлоридно-фторидные расплавы.*

Расплав $KCl-KBF_4$ (5:1) по результатам ис-

следования [1] содержит соединение $KCl_{11}KBF_4$ с температурой плавления 1136 К. Авторы работы [2] методом ИК-спектроскопии исследовали расплав $KCl-KF-KBF_4$, было определено влияние концентрации бора и фтора на структуру и состав комплексов бора в смешанном хлоридно-фторидном расплаве. Авторы работы [3] утверждают, что расплавленные тетрафторбораты щелочных металлов соответствуют модели «твердых тел».

В работе [4] исследованы диаграммы состояния хлоридных систем, содержащих KBF_4 ; высказано мнение, что расплавленная литиевая система непригодна в качестве рабочего электролита для получения бора. Этот вывод обосновывается данными по значительному парциальному давлению BCl_3 над расплавом.

Согласно работе [5] растворимость трифторида бора (BF_3) в расплаве $KCl-KF$ при температуре 873...973 К может достигать 50 мас. % BF_3 . Отмечается плохое растворение трифторида бора в литиевой системе, что можно объяснить кислотно-основными взаимодействиями в расплавленном электролите, а именно, переходом F^- ионов между кислотными компонентами электролита (ионами лития и трифторидом бора). При возрастании концентрации фторид-иона в расп-

лаве или в случае добавления ионов лития, магния, бария и кальция, которые, как известно, являются сильнополяризуемыми ионами, происходит увеличение упругости паров трифторида бора над расплавом. В изученной системе наряду с фторборат-ионами присутствуют фторидно-хлоридные комплексы, а также трифторид бора, который будет находиться в равновесии с галогенид-ионами. В работе [6] приведены результаты исследований хлоридно-фторидных систем, содержащих KBF_4 . В расплаве $KCl-KF-KBF_4$ ионы бора в большинстве своем находятся в виде комплексных фторидных BF_4^- и хлоридно-фторидных $[BF_3Cl]^-$ частиц.

1.2. Борсодержащие фторидные расплавы.

В работе [7] в системах $KF-KBF_4$ методом ИК-спектроскопии установлено существование двух соединений – $KF-KBF_4$ и $KF \cdot 2KBF_4$. Спектрометрическое исследование расплавов фторбората натрия и системы «фторид натрия-фторборат натрия» при температуре 879 и 776 К [3] показало, что в данных условиях фторборат-анион не изменяет структуры.

Авторы работы [8] подтверждают сохранение структуры аниона BF_4^- и отмечают наличие в расплаве $CsF-KCl-KBF_4$ координационных соединений; представлены комплексы состава $[Me(BF_4)_3 F]^{3-}$, $[Me(BF_4)_4]^{3-}$, $[Me(BF_4)_2 F_2]^{3-}$ и MeF_4^- , где Me – K и Cs .

Образование преимущественно комплексных анионов типа $[Me(BF_4)_4]^{3-}$ (Me – K и Cs) в расплавленной системе $KF-CsF-KBF_4$ отмечают авторы работы [9]. В результате смешивания солей с общим катионом, как, например, в случае фторида щелочного металла и комплексной соли этого щелочного металла, происходит образование смешанных комплексных группировок, например: $[Me(BF_4)_6]^{3-}$, $[Me(BF_4)_4]^{3-}$, $[Me(BF_4)_3 F]^{3-}$, $[Me(BF_4)_2 F_2]^{3-}$, $[Me_4F]^{3+}$ и $[MeF_4]^{3-}$.

В работе [10] изучены различные расплавы, содержащие хлориды натрия, калия и кальция, фторид калия, карбонат и сульфат калия. Указанные соли хорошо растворяют оксид бора, однако низкая проводимость, коррозия электродов и загрязнение целевого продукта служили основными барьерами для промышленного использования процесса. Бор высокой чистоты в промышленном масштабе получен электролизом

расплавленной смеси оксидов щелочных металлов и соединений бора в интервале температур 1023...1223 К [11]. Электроосаждение из фторборатсодержащих расплавов было исследовано в работах [12-16]. Авторами был получен бор различной степени чистоты в следующих расплавах: $LiF-NaF-KF-KBF_4$, $LiF-KF-KBF_4$, $NaCl-KCl-NaF-KBF_4$, $NaCl-KCl-KBF_4$, $KCl-KF-KBF_4$, $BF_3-LiF-KF$, KBF_4-KCl , $B_4C-NaCl-KF-KBF_4$, $KCl-KBF_4$ и $KCl-NaCl-NaBF_4$.

Известны работы по электроосаждению бора из расплавов, содержащих смесь B_2O_3 и KBF_4 . Например, в работе [17] используются расплавы $KF-KBF_4-B_2O_3$ и $KCl-KBF_4-B_2O_3$, в работе [18] – $K_2CO_3-B_2O_3-KBF_4$ и $Na_2CO_3-NaBF_4-B_2O_3$, в работе [19] – $HPO_3-NaPO_3-NH_4BF_4-B_2O_3$, в работе [20] – $B_2O_3-KBF_4$, в работе [21] – $KBF_4-KCl-KHF_2-B_2O_3$.

В патенте [18] описан способ получения бора электролизом расплава, содержащего оксид бора, фторборат щелочного металла и карбонаты щелочных металлов (калия или натрия) в интервале температур 1023...1048 К. Преимуществами процесса являются следующие: на аноде не выделяется хлор; калийные соли не влияют на процесс; соли натрия менее гигроскопичны. В работе [22] изучен процесс электроосаждения бора в расплаве $KCl-KF-KBF_4$ в интервале температур 1023...1073 К.

В работах [23,24] разработан способ электроосаждения бора на стальном катоде в больших количествах путем электролиза расплава $B_2O_3-KCl-KF$ при температуре 1123 К в графитовом тигле. Авторы работы [23] подчеркивают, что от щелочности расплава зависит чистота целевого продукта. Бор высокой чистоты получен электролизом расплава, состоящего из иодида калия и тетрафторбората калия при добавлении в расплав хлоридов калия или натрия [25].

2. Электродные процессы в борсодержащих галогенидных расплавах.

Электрохимические исследования электровосстановления бора в расплавленной системе $LiCl-KCl-KBF_4$ [2] показывают двустадийность процесса его электровосстановления. В работе [26] установлено, что электровосстановление фторборат-иона в расплаве $LiF-KBF_4-KF$ происходит в одну трехэлектронную стадию. В работе [12] также изучено электровосстановление иона бора в расплавах $KBF_4-KF-LiF-NaF$ на различных электродах (стеклоуглерод, серебро и платина). Инертной является лишь серебряная подложка, где происходит восстановление бора до элементарного состояния за одну необратимую стадию. Потенциал полупика процесса восста-

новления бора равен $-1,34$ В относительно хлор-серебряного электрода при температуре 973 К. Коэффициент диффузии $D_{BF_4^-}$, который определяли при температуре 973 К, составляет $2,06 \cdot 10^{-5}$ $см^2/с$.

В работе [27] утверждается, что на эффективность электролитического осаждения положительное влияние оказывает высокая удельная электропроводность бора. Ее значение больше, чем удельная проводимость электролитов, применяемых при электрохимическом осаждении бора. Следовательно, электропроводимость расплава в таких условиях определяется не наличием примесей, а проводимостью бора, и соответственно ингибирование электроосаждения не может быть вызвано электрокристаллизацией бора на электроде.

Автором работы [28] при исследовании электровосстановления KBF_4 на стеклоуглеродном электроде на фоне галогенидного расплава $KCl-NaCl-NaF$ обнаружено на хроновольтамперограммах два максимума. Первый максимум, по мнению автора, имеет адсорбционную природу.

В работе [29] исследовали процесс поляризации графитового анода и молибденового катода при температуре 1073 К в расплавленных системах $KCl-KBF_4$ и $KF-KBF_4$. Показано, что пересечение катодных и анодных ветвей происходит около значения равновесного потенциала.

По данным работы [7] процесс растворения KBF_4 должен соответствовать реакции обмена с галогенидами щелочных металлов, которые могут распадаться с образованием галогенидов бора. Стабильность BF_4^- анионов в расплавленных щелочных хлоридах увеличивается в ряду: $LiCl < NaCl < KCl$, – из-за сильного эффекта поляризации катиона. Разложение ионов BCl_4^- в расплаве $NaCl$ и KCl не наблюдалось. Предполагается, что BF_4^- термически разлагается с выделением газообразного BF_3 . Из термодинамического анализа был сделан вывод, что добавление F^- -ионов в хлоридные расплавы приводит к стабилизации электрохимически активных частиц.

Авторами работы [13] описано электролитическое получение бора в расплавленных $LiF-KF-B_2O_3$ и $KCl-KF-Ba_2O_3$. Сообщается, что процесс электровосстановления ионов бора в этой эвтектической смеси является обратимым до скорости поляризации $1,0$ В/с и с увеличением скорости поляризации процесс становится квазиобратимым.

В работах [5,30] изучены закономерности

электродных процессов выделения и рафинирования, определены равновесные потенциалы бора, напряжения разложения BCl_3 , растворимость борсодержащих соединений в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Электровосстановление бора в эквимольной смеси $NaCl-KCl$, как отмечается в работе [31], включает предшествующую реакцию образования электрохимически активных частиц в форме трифторида бора.

В работе [16] осуществлено электроосаждение бора из расплава, содержащего $KCl-KF-KBF_4$, при температуре 1073 К и предложен подобный механизм реакции.

Процесс электровосстановления $B(III)$ в расплаве $NaCl-KCl-MBF_4$ ($M = Na, K$) [15] на стеклоуглеродном электроде является одностадийным процессом с переносом трех электронов [15]. Потенциал восстановления бора составляет около $-2,35$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Разница между катодным и анодным потенциалами пиков варьируется от $0,7$ до $1,1$ В при различных скоростях сканирования. Плотность тока пика восстановления уменьшается во времени, что указывает на снижение концентрации электрохимически активных частиц в расплаве. Это объяснялось авторами химической реакцией тетрафторбората с хлоридным расплавом и (или) термическим разложением тетрафторбората. Стабильность BF_4^- -иона в расплавленных хлоридах щелочных металлов увеличивается в следующем порядке $LiCl < NaCl < KCl$.

В работе [32] было изучено электровосстановление BF_4^- -комплексов на серебряном и стеклоуглеродном электродах в расплавах $NaCl-KCl$ и $NaCl-KCl-NaF$. Электровосстановление комплексов бора является одностадийным, трехэлектронным и носит необратимый характер. Избыток фторид-ионов в расплаве ограничивает образование BF_3 и стабилизирует расплав. Отмечается, что во фторидно-хлоридных расплавах потенциал восстановления смещается в более отрицательную область значений и в результате уменьшается значение коэффициента диффузии.

Электроосаждение бора из расплава $LiF-NaF-KF-KBF_4$ было подробно изучено в работе [6]. При низких концентрациях KBF_4 ($< 5,7 \cdot 10^{-2}$ мол. %) катодный процесс протекает необратимо. При более высоких концентрациях $B(III)$ процесс электровосстановления зависит от омического контроля поверхности.

Механизм процесса электровосстановления и осаждения бора на платиновом электроде изу-

чали в работе [33] при помощи циклической и хроноамперометрии в расплаве, содержащем $LiF-NaF-KF-KBF_4$ при температуре 973 К. По мнению авторов процесс является обратимым и трехэлектронным.

Используя метод ИК-эмиссионной спектроскопии расплавов, в работе [34] установлен состав расплава $NaCl-KCl-KBF_4$. В этой системе находятся такие электроактивные частицы как BF_4^- , BCl_4^- и $[BF_{4-n}Cl_n]^-$ ($n = 1...3$). Авторы пришли к выводу, что концентрация BF_4^- в расплаве увеличивается с ростом концентрации KBF_4 . Концентрация хлоридно-фторидных комплексов $[BF_{4-n}Cl_n]^-$ возрастает с температурой. В работах [35,36] предложен состав расплавов $KCl-KF-KBF_4$ и $KCl-NaCl-KBF_4$ и схема для формирования электрохимически активных частиц $[BF_{4-x}Cl_x]^- \cdot [BF_{4-x}]^{x-1}$, где $x = 1...3$). Механизм замены фторид-иона на хлорид-ион в координа-

ционной сфере BF_4^- в расплаве $KCl-KF-KBF_4$ на основании данных ИК-спектроскопии предложен в работе [37].

В работах [38,39] сообщается, что бор может быть получен электролитическим осаждением из расплава $KCl-KF-KBF_4$ на стальном катоде при температуре 1073 К.

Выводы.

Анализ приведенных выше данных, позволяет отметить, что из кислородсодержащих расплавов не выделяется бор высокой чистоты, так как продукт загрязнен значительным количеством кислорода. Использование фторидных электролитов ограничено их коррозионностью и токсичностью. Использование смешанных хлоридно-фторидных расплавов представляет значительный интерес, так как данные расплавы дают возможность получать бор достаточно высокой чистоты, свободный от примеси кислорода при относительно низких температурах расплава.

Бібліографічний список

1. Самсонов, Г. В. Диаграммы плавкости системы KBF_4-KCl [Текст] / Г. В. Самсонов, В. А. Оболончик, Г. И. Куличкина // Химическая наука и промышленность. – 1959. – Т. 6. – С. 804-805. – Библиогр.: с. 805.
2. Egami, I. Electroreduction of Boron in molten $LiCl-KCl-KBF_4$ System [Text] / I. Egami, K. Akasi, I. C. Hang, H. Ogura // 16th Meeting of the Electrochemical Society of Japan. – 1965. – P. 102.
3. Quist, A. S. Raman-spectrum of molten $NaBF_4$ to 606 °C and 2% NaF -92% $NaBF_4$ to 503 °C [Text] / A. S. Quist, J. B. Bates, G. E. Boyd // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54. – P. 4898-4901. – Bibliog.: p. 4901.
4. Danek, V. Phase diagram of the ternary system $KBF_4-KCl-NaCl$ [Text] / V. Danek, L. Votava, M. Chenkova-Paneirova, B. Matisovsky // Chem. Zvesti. – 1976. – Vol. 30. – P. 841-846. – Bibliog.: p. 846.
5. Тиунов, В. С. Электрохимическое выделение бора из расплавленного электролита [Текст] / В. С. Тиунов, А. Н. Васильева, А. Г. Морачевский // Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов: – Тезисы докладов. – Апатиты, 1986. – С. 109.
6. Polyakova, L. P. Electrochemical behaviour of boron in $LiF-NaF-KF$ -melts [Text] / L. P. Polyakova, G. A. Bukatova, E. G. Polyakov etc // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, No. 10. – P. 3178-3186. – Bibliog.: p. 3186.
7. Danek, V. Reactions of Potassium tetrafluorochlorate in molten alkali chlorides [Text] / V. Danek, L. Votava, B. Matisovsky // Chem. Zvesti. – 1976. – Vol. 30. – P. 377-383. – Bibliog.: p. 383.
8. Простаков, М. Е. Комплексообразование в расплаве KBF_4 и KF , CsF [Текст] / М. Е. Простаков, А. И. Круглов, В. И. Пирина // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: тезисы докладов III Уральской конференции. – Свердловск, 1981. – С. 77-78.
9. Чемезов, О. В. Равновесные потенциалы бора в хлоридно-фторидных расплавах [Текст] / О. В. Чемезов, Л. Е. Ивановский, В. П. Батухтин // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: тезисы докладов III Уральской конференции. – Свердловск, 1981. – С. 79-80.
10. Kahlenberg, H. H. Boron and Boron Suboxide [Text] / H. H. Kahlenberg // Trans. Am. Electrochem. Soc. – 1925. – Vol. 23. – P. 47-54. – Bibliog.: p. 54.
11. Pat. 2,572,248 United States. Electrolytic Method of Making Boron [Text] / H. S. Cooper, S. Heights. assignor to Walter M. Well, Cleveland, Ohio. – Serial No. 120,414. Patented Oct. 23, 1951. – 7 p.
12. Brookes, H. S. The electrochemistry of the boriding of Ferrons metal surfaces [Text] / H. S. Brookes, P. S. Cibson, G. T. Hills etc // Transcription of the Institute of metal Finishing. 1976. – Vol. 54, No. 4. – P. 191-195. – Bibliog.: p. 195.
13. Makyta, M. Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts [Text] / M. Makyta, K. Matiasovsky, P. Fellner // Electrochim. Acta. – 1984. – No. 29. – P. 1653-1658. – Bibliog.: p. 1658.
14. Kuznetsov, S. A. Electroreduction of Boron in Chloride-Fluoride Melts [Text] / S. A. Kuznetsov // Russ. J. Electrochem. – 1996. – Vol. 7 (32). – P. 763-769. – Bibliog.: p. 769.
15. Taranenko, V. I. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts [Text]

- / V. I. Taranenko, I. V. Zarutskii, V. I. Shapoval etc // II Chloride-Fluoride electrolytes. *Electrochim. Acta.* – 1992. – Vol. 37. – No. 2. – P. 263-268. – Bibliog.: p. 268.
16. **Nair, K. U.** The Production of Elemental Boron by Fused Salt Electrolysis [Text] / K. U. Nair, D. K. Bose, C. K. Gupta // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Review.* – 1992. – Vol. 9. – P. 283-291. – Bibliog.: p. 291.
 17. **Pat. 2,572,249 United States.** Electrolytic production of elemental boron / H. S. Cooper, S. Heights; assignor to Walter M. Weil, Cleveland, Ohio. – Serial No 169,529; claimed June 21, 1950; published Oct. 23, 1951. – 8 p.
 18. **Pat. 2,848,396 United States.** Electrochemical preparation of Boron / F. Nelson, R. Murphy, S. Tinsley; assignors to Gallery Chemical Company, Pittsburgh, Pa., a corporation of Pennsylvania. Applied Feb. 4, 1955, Ser. No 486,274; patented Aug. 19, 1958. Japan. – 5 p.
 19. **Pat. 2,810,683 United States.** Production of Elemental Boron by Fused Salt Electrolysis: / R. B. Ellis; assignor to Gallery Chemical Company, Pittsburgh, Pa., a corporation of Pennsylvania. – Application September 16, 1954, patented Oct. 22, 1957, Serial No 456,634. – 6 p.
 20. **Pat. 2,984,605 United States.** Deposition of Boron From Fused Salt Baths: / H. S. Cooper; assignor to Walter M. Weil, Shaker Heights, Ohio. – Filed Mar. 16, 1959; patented May 16, 1961, Ser. No 799,460. – 12 p.
 21. **Zhigach, A.F.** Methods of Preparation of Amorphous Boron [Текст] / A. F. Zhigach, D. C. Stasinevich // In: *Boron and Refractory Borides.* Eds.: V. I. Matkovich, G. V. Samsonov, P. Hagenmuller, T. Lundstrom. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y., 1977. – P. 214-226. – ISBN 978-3-642-66622-3 – Bibliography at the end of every chapter. – 750 copy.
 22. **Miller, G. T.** Electrolytic Production of Boron [Text] / G. T. Miller // *J. Electrochem. Soc.* – 1959. – Vol. 9 (106). – P. 815-819. – Bibliog.: p. 819.
 23. **Pat. 2,832,730 United States.** Electrolytic Production of Elemental Boron / N. F. Nies, E. W. Fajans, L. L. Thomas; assignors, by assignments, to United States Borax & Chemical Corporation.- Applied June 18, 1954, patented Apr. 29, 1958, Serial No 437,664. – 16 p.
 24. **Nies, N. P.** Preparation of Boron by Fused Salt Electrolysis [Text] / N. P. Nies // *J. Electrochem. Soc.* – 1960. – Vol. 10 (107). – P. 817-820. – Bibliog.: p. 820.
 25. **Nair, K.U.** The production of elemental boron by fused salt electrolysis [Текст] / K. U. Nair, D. K. Bose and C. K. Gupta // *Miner. Proc. Extract. Metall. Rev.* – 1992. – Vol. 9. – P. 283-291. – Библиогр.: с. 291.
 26. **Tszi, Kh.-Zh.** An overstrain is in the electrolytes of the systems KF-KBF₄, KCl-KBF₄ [Text] / Kh.-Zh. Tszi, O. Masao, F. Setsuo, A. Kadzyuo // *Сейсан Кэнкю (Saisan Kankyu J. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo.* – 1972. – Vol. 24. – P. 34-35.
 27. **Macdonald, D.** Transient Techniques in Electrochemistry [Text] / D. Macdonald // N.-Y.: Plenum Press, 1977. – Ch. 8. – 295 p. – Bibliography at the end of every chapter. – 450 copy.
 28. **Ивановский, Л. Е.** Электрохимическое поведение бора в хлоридно-фторидных расплавах [Текст] / Л. Е. Ивановский, О. В. Чемезов, В. П. Батухтин // Тезисы докладов III-го Международного симпозиума по бору, боридам, карбидам и родственными соединениям. – Тбилиси. – 1984. – С. 6.
 29. **Gelovani, G. A.** On the existence of adsorption in halogenous molten system [Text] / G. A. Gelovani // *Double Layer and Adsorp. Solid Electrodes: 9th Symp. Tartu.* – June 6-9. 1991. – P. 41-42.
 30. **Чемезов, О. В.** Электрохимическое поведение бора в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук. : О. В. Чемезов : [Ин-т химии УрНЦ АН СССР]. – Свердловск. 1987. – 17 с.
 31. **Tsiklauri, O. G.** Ionic Melts and Solid Electrolytes [Text] / O. G. Tsiklauri, V. I. Shapoval, A. Sh. Avalianiand, N. V. Dvali. – Kiev : Naukova Dumka, 1986. – Vol. 1. – 47 p. – Bibliography at the end of every chapter. – 500 copy.
 32. **Кузнецов, С. А.** Электровосстановление бора в хлоридно-фторидных расплавах [Текст] / С. А. Кузнецов // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32, № 7. – С. 829-835. – Библиогр.: с. 835.
 33. **Jun, L. I.** Electrochemical reduction and electrocrystallization process of B(III) in the LiF-NaF-KF-KBF₄ molten salt [Text] / L. I. Jun, L. I. Bing // *Rare Metals.* – 2007. – Vol. 1 (26). – P. 74-96. – Bibliog.: p. 96.
 34. **Solovev, V. V.** Quantum-chemical estimation of the effect of background anions on electroreduction of BF₄⁻ in melts [Text] / V. V. Solovev, O. G. Tsiklauri, V. I. Shapoval, A. Yu. Abramov // *Ukr. Khim. Zh.* – 1996. – Vol. 62. – P. 91-111. – Bibliog.: p. 109-111.
 35. **Shapoval, V. I.** Current problems of the electrochemistry of titanium and boron. Synthesis of titanium diboride and titanium intermetallic compounds in ionic melts [Text] / V. I. Shapoval, I. V. Zarutskii, V. V. Malyshev, N. N. Uskova // *Russian Chemical Reviews.* – 1999. – Vol. 68. – P. 925-932. – Bibliog.: p. 932.
 36. **Shapoval, V. I.** Electrochemically active species and multielectron processes in ionic melts [Text] / V. I. Shapoval, V.V. Solov'ev, V.V. Malyshev // *Russian Chemical Reviews.* – 2001. – Vol. 2 (70). – P. 161-176. – Bibliog.: p. 175-176.
 37. **Danek, V.** Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes [Text] / V. Danek // Ch. 2. – Elsevier B. V., Amsterdam. – The Netherlands, 2006. – 348 p. – Bibliography at the end of every chapter. – 750 copy.

38. **Ashish, J.** Characterization of electrodeposited elemental boron [Text] / J. Ashish, S. Anthonysamy, K. Ananthasivan etc // Materials Characterization. – 2008. – Vol. 59, No. 7. – P. 890-900. – Bibliog.: p. 899-900.
39. **Ashish, J.** Structural Characterization of Electrodeposited Boron [Text] / J. Ashish, T.R. Ghosh, S. Ravindran etc // Gupta. Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36, No. 7. – P. 1323-1329. – Bibliog.: p. 1329.

Стаття надійшла до редакції 19.02.2016 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>