

складі добре виявляється за варіаціями щільності світлових плям, що відповідають хрому.

Результати ТГА і ДСК вказують на те, що найбільшу стійкість до окислення на повітрі має нанокристалічний порошок CrSi_2 (800°C). Монокристали і покриття були стійкими до 700°C . Було помічено невелике збільшення ваги зразків (від 4,6 до 6,8%). Згодом на поверхні зразків формується захисний оксидний шар SiO_2 . Отримані значення термостійкості для нанокристалічних порошків, монокристалів і покриттів були різні. Це може бути пов'язано з розміром і морфологією синтезованих зразків, а також із методом отримання продуктів. Через високу стійкості до окислення, отримані зразки можна використовувати в якості термостійких деталей і покриттів для виробів, що працюють при підвищених температурах.

Риженко О.О.

студент,

Університет «Україна»

Шахнін Д.Б.

кандидат хімічних наук,

науковий співробітник;

Малишев В.В.

доктор технічних наук,

завідувач відділу фізичної хімії йонних рідин,

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського

Національної академії наук України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ

БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОПОРОШКІВ

БОРИДУ ГАДОЛІНІЮ В ГАЛОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВАХ

Бориди гадолінію використовуються в ядерній енергетиці, атомній техніці, радіоелектроніці, хімічній та космічній промисловості, металургії. Вони використовуються також як конструкційні матеріали в ядерній техніці, термоелектричні матеріали в теплових двигунах, атомних і ядерних реакторах, при виготовленні постійних магнітів і напівпровідникових діодів, спеціальних скляних матеріалів, які поглинають люмінесцентне та інфрачервоне випромінювання, стартерів тліючого розряду, кольорових телевізорів і стільникових телефонів, тензодатчиків. Одним з перспективних способів одержання матеріалів різноманітного функціонального призначення, в тому числі боридів рідкісноземельних металів, є метод електрохімічного синтезу в сольових розплавах.

Управління процесом електрохімічного синтезу бориду гадолінію можливо тільки при наявності відомостей щодо механізмів електровідновлення йонів

гадолінію та процесів спільного електровідновлення гадолінію та бору з іонних розплавів.

Вольтамперометричними дослідженнями доведено, що електровідновлення гадолінію в хлоридних розплавах – еквімольному KCl-NaCl (973 K) та евтектичному KCl-NaCl-CsCl (823 K) – відбувається в одну триелектронну стадію. Утворюваний під час потенціостатичного електролізу катодний осад являє собою металевий гадоліній. За стаціонарних умов поляризації (швидкість поляризації менше $0,1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$), процес електровідновлення лімітується стадією дифузії, а за нестаціонарних – відчувається вплив сповільненості стадії переносу заряду.

Показано, що електровідновлення гадолінію з галогенідних розплавів на досліджених електродах є первинним електрохімічним процесом, який відбувається при потенціалах, позитивніших за потенціали розкладу галогенідного розчинника. Матеріал електроду не впливає на стадійність процесу, а визначає ускладненість електродного процесу сплавоутворення. На платиновому, срібному, мідному, нікелевому та алюмінієвому електродах, електродний процес ускладнено сплавоутворенням з матеріалом катода, а не стадійністю процесу. При електровідновленні гадолінію на скловуглецевому електроді утворюються карбіди гадолінію. Вольфрам і тантал є індиферентним катодним матеріалом для процесу електровідновлення іонів гадолінію.

Додавання фторид-йону до хлоридного розплаву призводить до утворення змішаних хлоридно-фторидних і фторидних комплексів гадолінію зі зміщенням потенціалу їх електровідновлення в негативну область. При цьому, за стаціонарних умов поляризації, на відміну від хлоридних комплексів, спостерігається перехід від оборотного до необоротного процесу.

Відомо, що процес електровідновлення бору в хлоридно-фторидних розплавах відбувається в одну стадію з приєднанням трьох електронів. Стадія переносу заряду є сповільненою. В хлоридному розплаві фторборат-йони утворюють змішані хлоридно-фторидні комплекси, які перетворюються у фторидні при надлишку фторид-йонів. Реакції електровідновлення передують термічна дисоціація комплексів з утворенням електрохімічно активних часток трифториду бору. Стабілізація розплаву надлишком фторид-йонів знижує леткість і сприяє зростанню розчинності трифториду бору, збільшуючи його концентрацію в розплаві.

Досліджено спільне електровідновлення іонів гадолінію та бору в хлоридно-фторидних розплавах. Гадоліній відновлюється при більш негативних потенціалах, ніж бор. Різниця в потенціалах електровідновлення становить близько 0.8-1.0 В, що відповідає можливості здійснення електрохімічного синтезу боридів гадолінію в кінетичному режимі. Доведена можливість синтезу нанопорошків боридів гадолінію різного складу. Склад боридів визначається співвідношенням компонентів синтезу в розплаві та тривалістю процесу.