

большое число (результаты расчета не зависят от величины постоянной A , если значение A велико).

Выход оксида иттрия определялся по найденному из решения системы

(1) значению M_s соотношением $\eta = M_s / \tilde{M}_s$, $\tilde{M}_s = \min(N_j / n_{sj})$; $1 \leq j \leq m-1$, где s — номер целевого продукта (оксида иттрия) в списке возможных компонент. Расчеты проводились для тех же исходных данных, что и в [5].

На рис. 1 изображена зависимость выхода оксида иттрия от температуры T для различных давлений. Функция $\eta(T)$ хорошо аппроксимируется прямой линией, причем угловой коэффициент можно считать не зависящим от давления и равным 0,035. Таким образом, зависимость $\eta(T)$ можно представить в виде: $\eta(T) = 0,035[T - T_1(P)]$; $T_1' < T < T_1$.

Ширина температурного интервала, на котором выход изменяется от максимального значения до нуля, слабо зависит от давления и составляет примерно 30° .

Зависимость нижней границы области существования оксида иттрия T_1 от давления смеси P показана на рис. 2, из которого видно, что функция $T_1(P)$ является немонотонной. Максимальная температура, достигаемая при давлении 22 атм, равна 853 К. Слева от максимума функция $T_1(P)$ убывает гораздо быстрее, чем в области высоких давлений. Таким образом, для получения минимальных энергозатрат синтез оксида иттрия необходимо проводить при низких давлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пархоменко В. Д., Верещак В. Г., Петровский В. А., Голобородько В. П.— В сб.: Плазмохимия-79. Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии, т. 2. М., 1979, с. 43.
2. Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Сорокин Л. М.— В сб.: Проблемы химии и химической технологии. М., 1977, с. 11.
3. Гойхман В. Х., Гольдфарб В. М.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 232.
4. Слынько Л. Е.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 164.
5. Канторович И. И., Бабаевский А. Н., Вечер А. А., Марченков Е. И.— ИФЖ, 1979, т. 37, № 6, с. 1063.
6. Вечер А. А., Канторович И. И., Марченков Е. И., Бабаевский А. Н.— ИФЖ, 1981, № 1, с. 143.
7. Сиярев Г. Б.— Труды МВТУ, 1973, № 159, с. 35.
8. Сиярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е.— Там же, с. 60.

Поступила в редакцию
10.11.83.

Кафедра физической химии

УДК 541.11

А. Ф. ПОЛУЯН, А. А. ВЕЧЕР,
В. В. САМОХВАЛ, А. А. САВИЦКИЙ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАШИРЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ранее обнаружено существование четырех кристаллических модификаций оксида висмута: α , δ , γ и β [1—4]. Метастабильные γ - и β -модификации существуют только при определенных условиях. Низкотемпературная α -фаза Bi_2O_3 , имеющая моноклинную решетку с псевдоромбической элементарной ячейкой, переходит в δ -фазу при $725\text{—}730^\circ\text{C}$ [5]. Высокотемпературная δ -фаза Bi_2O_3 , для которой характерна гранецентрированная кубическая решетка типа флюорита, плавится при температуре $824 \pm 2^\circ\text{C}$ [4]. Кубическая объемноцентрированная γ -фаза Bi_2O_3 образуется из δ -фазы при особых условиях охлаждения от температуры 750°C [6]. β -Модификация Bi_2O_3 с тетрагональной структурой возникает в результате охлаждения $\delta\text{—Bi}_2\text{O}_3$ при температуре 650°C , а затем переходит в $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$ в интервале $650\text{—}500^\circ\text{C}$ [7]. В работе [6] отмечено, что температуры превращений $\delta \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$, $\delta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ зависят от скорости охлаждения и термической предыстории образца. Температура перехода

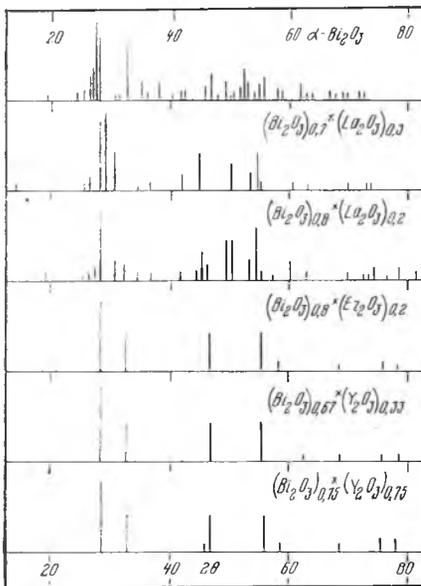


Рис. 1. Штрихрентгенограммы исследуемых образцов

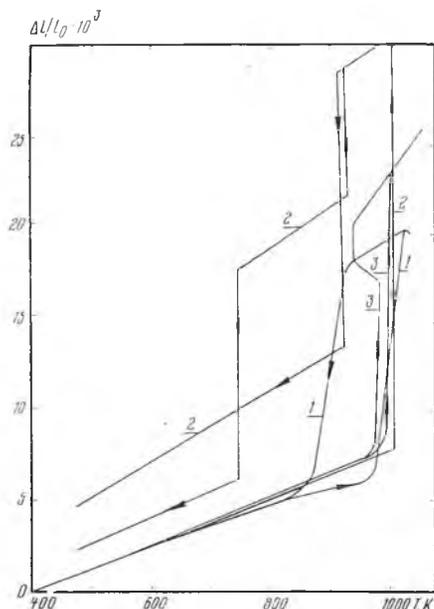


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения оксида висмута:

1 — наши данные, $\bar{\alpha} = 12,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (400 — 800 К); 2 — данные [2], $\bar{\alpha} = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ — для α - Bi_2O_3 ; 3 — данные [4], $\bar{\alpha} = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (373 — 473 К), $\bar{\alpha} = 12,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (473 — 673 К), $\bar{\alpha} = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (673 — 848 К), $\bar{\alpha} = 14,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (848 — 948 К)

$\beta \rightarrow \alpha$ зависит от содержания кислорода в атмосфере газовой среды [5], что, видимо, связано с нестехиометрией β -модификации. Примеси существенно влияют на появление β и γ -фаз. Наличие примеси 1 мол. % Sb_2O_3 приводит к существованию лишь α и γ -фаз [8]. Высокотемпературная кубическая δ — Bi_2O_3 , в отличие от α -фазы, обладает более высокой ионной проводимостью [9], что привлекло внимание к оксиду висмута как материалу, на основе которого возможно создание низкотемпературных твердых кислородионных проводников. Легирование рядом окислов редкоземельных металлов стабилизирует δ -фазу, вплоть до комнатной температуры, при этом сохраняется высокая проводимость по ионам кислорода. В бинарной системе Bi_2O_3 — Er_2O_3 обнаружено существование твердых растворов на основе δ -модификации Bi_2O_3 в области 17,5—45,5 мол. % Er_2O_3 [10], а в системе Bi_2O_3 — Y_2O_3 — в области 25—43 мол. % Y_2O_3 [11]. Твердые растворы с ромбоэдрической структурой, обнаруженные в бинарной системе Bi_2O_3 — La_2O_3 [7], также обладают высокой ионной или смешанной проводимостью. Однако отсутствие сведений по коэффициентам термического расширения твердых электролитов на основе оксида висмута не позволяет обоснованно выбирать материалы для конструкций различных электрохимических устройств.

Нами получены данные по термическому расширению образцов состава: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,67} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,33}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,2}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,3}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,2}$, синтезированных по методикам работ [7, 10, 11]. В качестве исходных реактивов взяты: оксид висмута марки «ч. д. а.» с содержанием примесей не более 1 %; оксиды эрбия иттрия и лантана — марки «особо чистый». Образцы перечисленных составов, а также оксида висмута приготовлены в виде штабиков размером $0,008 \times 0,008 \times 0,025$ м. Поверхности торцов шлифовались плоскопараллельно. Для определения термического расширения оксида висмута штабики предварительно отжигались при температуре 780 °С в течение 20 ч. У неотожженных образцов оксида висмута в противоположность отожженным выше температуры 660 °С обнаружена сильная усадка под нагрузкой. При комнатной температуре на $\text{CuK}\alpha$ -излучении были сняты

рентгенограммы полученных образцов (рис. 1). Температурная зависимость линейного расширения определялась на кварцевом dilatометре. Величины относительного удлинения фиксировались после стабилизации показаний индикатора удлинения при установившейся температуре. Температура нагреваемого пространства, куда помещался dilatометр, поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3 и определялась хромельалюмелевой термопарой по вольтметру В7-27 А/1. Ошибка измерения температуры не превышала 2,5%, ошибка измерения относительного удлинения — не более 2%.

Полученная температурная зависимость изменения относительного удлинения для оксида висмута, а также результаты работ [2, 4] приведены на рис. 2. Авторы [2] рассчитали термическое расширение оксида висмута из данных рентгеноструктурного анализа, в работе [4] результаты получены dilatометрическим методом со скоростью нагревания 7°/мин. Сравнение наших экспериментальных данных с результатами работ [2, 4] (рис. 2) показывает хорошее согласование в интервале температур 400—800 К и отличие выше 800 К. По данным настоящей работы наблюдается некоторое отклонение от линейного характера термического расширения в интервале температур 800—950 К, растянутость фазовых переходов $\alpha \rightarrow \delta$ и $\delta \rightarrow \alpha$, а также усадка образца выше 1025 К. Это может быть объяснено присутствием примесей в исходном материале, в основном оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут образовывать с оксидом висмута более легкоплавкие соединения [12]. Замечено, что увеличение верхнего температурного предела нагревания образца приводит к уменьшению температуры перехода $\delta \rightarrow \alpha$.

На рис. 3 показаны температурные зависимости относительного удлинения образцов состава: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,67} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,33}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,2}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,3}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,2}$. Для составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,67} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,33}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,2}$ на основании данных по рентгенофазовому анализу и отсутствию каких-либо скачков на температурных зависимостях термического расширения можно однозначно сделать вывод о наличии в указанных образцах флюоритоподобной структуры типа $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и отсутствии каких-либо фазовых переходов. Для состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,2}$ также не обнаружено фазовых переходов, а по рентгенофазовому анализу можно предположить наличие ромбоэдрической структуры, что совпадает с точкой зрения авторов [13]. Для состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,3}$ наблюдается увеличение среднего коэффициента линейного расширения в области температур 760—780 К с $14,5 \cdot 10^{-6}$ до $23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что свидетельствует о существовании фазового перехода. Для области составов 30—40 мол. % La_2O_3 авторы [13] предполагают двухфазность из ромбоэдрической фазы, описанной в работе [14], и ромбоэдрической типа LaOF . Можно предположить поэтому, что указанные изменения в характере линейного расширения последнего образца связаны с фазовым превращением.

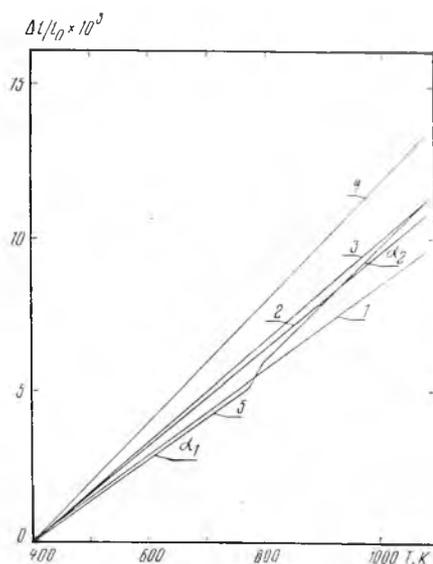


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения образцов:

- 1 — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, $\bar{\alpha} = 14,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 2 — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,67} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,33}$, $\bar{\alpha} = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 3 — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,2}$, $\bar{\alpha} = 17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 4 — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,2}$, $\bar{\alpha} = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 5 — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7} \times (\text{La}_2\text{O}_3)_{0,3}$, $\bar{\alpha}_1 = 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
 $\bar{\alpha}_2 = 23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Harwig H. A.—Anorg. Allg. Chem., 1978, B. 444, N 7, s. 151.
2. Lewin E. M., Roth R. S.—J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v. 68A, N 2, p. 189.
3. Harwig H. A., Weenk J. W.—Z. Anorg. Allg. Chem., 1978, B. 444, N 7, s. 167.
4. Gattow G., Schroder H.—Z. Anorg. Allg. Chem., 1962, B. 318, N 3—4, s. 176.
5. Фомченков Л. П., Майер А. А., Грачева Н. А.—Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1974, т. 10, № 11, с. 2020.
6. Matsuzaki R., Masumizu H., Sacki Y.—Denki Kagaku, 1974, v. 42, N 11, p. 578.
7. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y.—J. Appl. Electrochem., 1972, v. 2, p. 97.
8. Miyayama M., Takata M., Yanagida H.—J. Ceram. Soc. Jap., 1979, v. 87, N 1010, p. 536.
9. Rao C. N. R., Subba Rao G. V., Ramdas S.—J. Phys. Chem., 1969, v. 73, N 3, p. 672.
10. Verkerk M. J., Keizer K., Burggraaf A. J.—J. Appl. Electrochem., 1980, v. 10, p. 81.
11. Takahashi T., Iwahara H., Arai T.—J. Appl. Electrochem., 1975, v. 5, p. 187.
12. Levin E. M., Roth R. S.—J. Res. Nat. Bur. Stand., 1981, v. 68A, N 2, p. 198.
13. Iwahara H., Esaka T., Sato T.—J. Solid. State Chem., 1964, v. 39, N 2, p. 176.
14. Sillen L. G., Aurivillius B.—Z. Kristallogr., 1939, B. 101, s. 483.

Поступила в редакцию
23.10.84.

Кафедра физической химии

УДК 541.13

Р. А. ВЕЧЕР, Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ,
Е. Г. УСОВИЧ, А. А. ВЕЧЕР

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРНИТРИДА ЛАНТАНА

Соединения со структурой флюорита CaF_2 активно изучаются с целью поиска новых твердых электролитов. Значительно менее изучены соединения, обладающие подобной структурой, у которых анионы имеют разную химическую природу. Между тем именно у соединений такого типа можно ожидать появления интересных электрохимических свойств.

Целью данной работы явилось исследование электрохимических свойств фторнитрида лантана.

Согласно данным [1, 2], фторнитрид лантана $\text{LaN}_x\text{F}_{3-3x}$ ($0,33 \leq x \leq 0,54$) обладает широкой областью нестехиометричности, в которой, согласно кластерной модели [1], происходит внедрение дополнительных анионов в междоузлия решетки флюорита.

Синтез фторнитрида лантана проводили путем твердофазного спекания нитрида и фторида лантана. Нитрид лантана получали по реакции взаимодействия металлического лантана с азотом, которая протекает при температуре 950 K и полностью заканчивается в течение 4 ч. Фторид лантана получали обработкой оксида лантана марки «ос. ч.» избытком концентрированной плавиковой кислоты марки «хч». После выпаривания раствора образующийся продукт дополнительно обрабатывали избытком бифторида аммония и, с целью разложения NH_4HF_2 , при котором происходит фторирование остаточного количества оксида лантана, нагревали до 723—823 K в токе инертного газа. Твердофазное спекание смеси фторида и нитрида лантана проводили в токе азота в платиновой лодочке в течение 14 ч при температуре 1073 K. При этом для предотвращения возможности окисления металлического лантана и гидролиза фторнитрида лантана все операции по подготовке образцов проводили в инертной атмосфере.

Идентификация продукта проводилась методами рентгенофазового и химического анализа, причем результаты рентгенофазового анализа в пределах экспериментальных погрешностей совпали с имеющимися в литературе данными [2].

Состав трех партий образцов фторнитрида лантана по данным хими-