

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 К 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 К 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 К. 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-

ческого анализа соответствовал формулам $\text{LaN}_{0,50}\text{F}_{1,50}$, $\text{LaN}_{0,49}\text{F}_{1,53}$ и $\text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47}$.

Для измерения электропроводности из фторнитрида лантана прессовали таблетки диаметром 10 и толщиной около 1,5 мм; на торцовые поверхности их наносили слой графита, к которому, в свою очередь, припрессовывали серебряные токоотводы. Электропроводность измеряли с помощью моста переменного тока Е8-2. Внешним индикатором служил милливольтметр ВЗ-38. Температуру измеряли откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой с помощью вольтметра В7-21. Для построения годографов импеданса проводили измерения в широком диапазоне частот. Внешним генератором ГЗ-102 генерировался переменный ток в частотном диапазоне 100—50 000 Гц. При этом автоматически поддерживалась постоянная температура с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлена зависимость электропроводности образца фторнитрида лантана $\text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47}$ от температуры в виде функции $\lg \sigma$ от $1/T$ при частоте 1000 Гц. Для образцов других составов общий вид зависимости сохранялся. Фторнитрид лантана обладает значительной общей удельной электропроводностью, на два порядка превышающей электропроводность при тех же температурах широко применяемого твердого электролита CaF_2 . Рассчитанная из зависимости $\lg \sigma - 1/T$ энергия активации носителей заряда равна 95,7 кДж/моль или около 1,0 эВ. Величина энергии активации служит косвенным подтверждением ионного характера проводимости фторнитрида лантана. Так как все используемые для измерения электропроводности образцы имели поликристаллическое строение и плотность не более 80 % теоретической, рассчитанной из рентгеновских данных, представляло интерес провести исследование зависимости электропроводности от частоты, чтобы можно было выделить составляющие, характеризующие объемное сопротивление электролита и другие эффекты.

Из примера полученных годографов импеданса (рис. 2) для состава $\text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47}$ ясно, что общее удельное сопротивление существенно зависит от частоты и вид этой зависимости изменяется с ростом температуры.

Экстраполяцией годографов импеданса на бесконечную частоту для $\text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47}$ получены значения сопротивления R_∞ , которые приняты равными объемному сопротивлению электролита.

В таблице для ряда температур представлены значения объемного сопротивления электролита R_∞ при бесконечной частоте, общего сопротивления использованной для импедансных измерений ячейки $R_{\text{общ}}$ при частоте 1000 Гц, а также рассчитанные из этих значений величины удельной электропроводности σ_∞ и $\sigma_{\text{общ}}$.

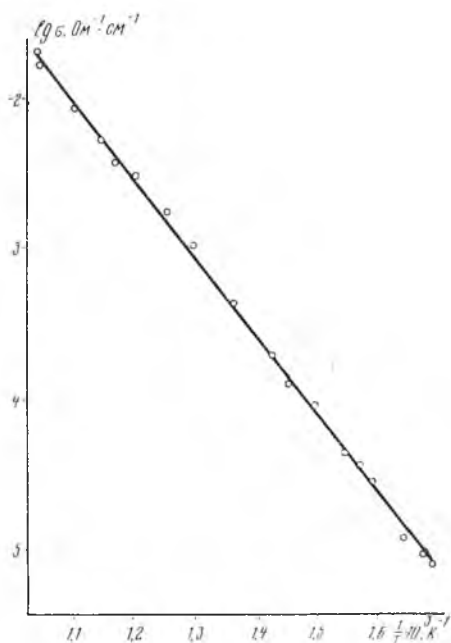


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности соединения $\text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47}$

T, K	$R_\infty, \text{Ом}$	$R_{\text{общ}}, \text{Ом}$	$\sigma_\infty \cdot 10^3, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{\text{общ}} \cdot 10^3, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
779	88	118	2,8	2,1
843	44	59	5,6	4,2
863	38	48	6,5	5,1

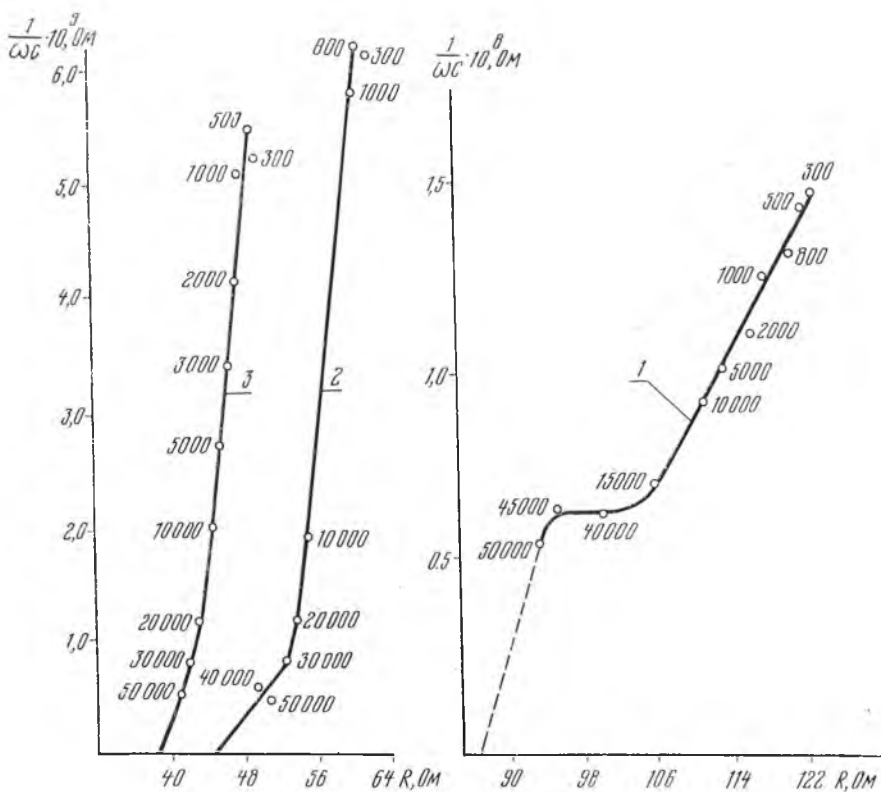


Рис. 2. Годограф импеданса ячейки $\text{Ag} | \text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47} | \text{C}, \text{Ag}$ при различных температурах: 1 — 779 К; 2 — 843 К; 3 — 863 К. Числа на кривых — частота, Гц

Как видно из таблицы, наблюдается заметное различие величин R_0 и $R_{\text{общ}}$ (и, соответственно, σ_0 и $\sigma_{\text{общ}}$), что указывает на необходимость учета частотной зависимости импеданса при изучении собственного объемного сопротивления данного твердого электролита.

Сопоставление вида годографов импеданса, полученных при различных температурах, показывает, что с ростом температуры линия годографа становится более вертикальной, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями для блокирующих электродов [3, 4]. При повышении температуры происходит дальнейшее спекание образцов и уменьшение шероховатости поверхности, что влияет и на вид годографов.

Из кристаллохимических соображений можно ожидать, что для фторнитрида лантана будет характерен перенос по ионам фтора, поэтому определение числа переноса по данному виду ионов проводили, измеряя э. д. с. гальванического элемента вида $\text{Ag} | \text{Fe}, \text{FeF}_2 | \text{LaN}_{0,51}\text{F}_{1,47} | \text{CoF}_2, \text{Co} | \text{Ag}$. Отсюда число переноса может быть вычислено по формуле $t_{\text{ср}} = \frac{E_{\text{изм}}}{E_{\text{теор}}}$, где $E_{\text{изм}}$ — экспериментально определенное значение э. д. с. $E_{\text{теор}}$ — значение э. д. с., рассчитанное на основании справочных данных по термодинамическим свойствам веществ-участников потенциалообразующей реакции.

Теоретическое значение э. д. с. рассчитывали, исходя из значений термодинамических функций веществ — участников потенциалообразующей реакции [5]. Полученные значения числа переноса в исследуемом интервале температур (650—750 К) оказались весьма близкими к единице и колебались в пределах 0,98—1,0.

Таким образом, проведенное определение некоторых электрохимических свойств фторнитрида лантана позволяет считать, что это соединение обладает высокой ионной проводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pezat M., Tanguy B., Vlasse M., Portier J., Hagenmüller P.— J. Solid State Chem., 1976, v. 18, p. 381.
2. Tanguy B., Pezat M., Portier J.— Mater. Res. Bull., 1971, v. 6, p. 57.
3. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов.— М., 1978.
4. Укше Е. А., Букуи Н. Г. Твердые электролиты.— М., 1977.
5. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н. П. Галкина.— М., 1973.

Поступила в редакцию
30.11.83.

Кафедра физической химии

УДК 771.5+546.851

Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. М. ЛЕОНОВА

О ПРОЯВЛЕНИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СВИНЦА В МЕДНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Скрытое изображение, образующееся при действии УФ [1] или видимого [2] света, в фотослоях, содержащих в качестве светочувствительного вещества микрокристаллы йодида свинца, распределенные в связующем, может быть усилено путем обработки в растворах физических серебряных проявителей. Значительно более интересны возможности проявления скрытого изображения (СИ) на йодидно-свинцовых фотослоях в проявителях, не содержащих дефицитного серебра, например, в медных. В литературе такие данные отсутствуют. Имеются лишь сведения об осаждении меди из физических проявителей на тонкие слои, состоящие из пленки металла (Ag, Cu или Sn), на которую сконденсирована в вакууме пленка йодида свинца [3]. Наши опыты показали, что СИ в йодидно-свинцовых эмульсионных слоях не инициирует осаждение меди из медных физических проявителей, содержащих в качестве восстановителя формальдегид или борогидрид натрия. Визуализация СИ в эмульсионных фотослоях с образованием негативного изображения возможна лишь в растворах, в которых восстановителем служит аскорбиновая кислота [4]. Для получения медного изображения с хорошими фотографическими характеристиками следовало изменить состав и pH проявляющего раствора, поскольку оказалось, что проявление йодидно-свинцовых фотослоев начинается в нейтральном или слабощелочном растворе. Кроме того, обнаружено, что, если СИ проявить в серебряном физическом проявителе до небольших плотностей ($D < 0,1$), то на него уже затем осаждается медь из медного борогидридного проявителя. В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможность проявления йодидно-свинцовых фотослоев в медноаскорбиновых проявителях, изменив соответствующим образом их состав, а также возможность получения изображений за счет последовательного проявления слоев в серебряном и медном (борогидридном) проявителях.

Для изучения осаждения меди использовались прозрачные фотослои (оптическая плотность не превышает 0,05), полученные поливом на стеклянные пластинки йодидно-свинцовой эмульсии (0,036 мл/см²), которая готовилась путем обменного взаимодействия ацетата свинца ($5 \cdot 10^{-3}$ М) с йодидом калия в присутствии полимерного связующего — поливинилового спирта и поверхностно-активного вещества ОП-7 (0,4—1,2 г/л) (несенсибилизированные слои). Для увеличения светочувствительности в состав слоев вводилась аскорбиновая кислота (0,04—0,8 г/л) (сенсибилизированные слои).

Экспонирование фотослоев проводилось через трафарет или ступенчатый клин лампами накаливания мощностью 100—300 Вт (освещенность 10^3 — 10^4 лк) в течение 30 с. Оптические плотности измерялись на денситометрах ЦДФЭУ и СР-25М.