чистым $La_4Ni_3O_{10-\delta}$ при тех же условиях нестехиометрия отличается менее значительно и соответствует значениям 0.037 и 0.123 [2]. Это соответствует тому, что никель, как более электроотрицательный элемент по отношению к железу, является акцептором электронов и, следовательно, вызывает появление дополнительного количества положительно заряженных вакансий кислорода в ферритах лантана $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$. Железо, как более электроположительный элемент в сравнении с никелем, является донорной примесью в кристаллической решетке никелата $La_4Ni_{2.1}Fe_{0.9}O_{10-\delta}$ и, следовательно, препятствует образованию дефектов в кислородной подрешетке.

Положительные значения термо-э.д.с и активационный характер изменения электропроводности с температурой для составов $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ и $La_4Ni_{2.1}Fe_{0.9}O_{10-\delta}$ свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости, осуществляемой за счет электронных дырок. Для тройного оксида $LaFe_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$ характерен квазиметаллический характер проводимости, а электропроводность осуществляется за счет электронов , о чем свидетельствуют отрицательные значения коэффициентов термо-э.д.с во всем интервале исследуемых параметров.

Совместный анализ данных по кислородной нестехиометрии электропроводности и термо-э.д.с. позволил оценить концентрацию основных носителей заряда, их подвижности электронных дефектов и энергетические характеристики электронного транспорта для исследуемых оксидов.

1. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi Sh., Fueki K. // J. Solid State Chem. 1985. V. 58. P. 257-266.
2. Bannikov D.O., Cherepanov V.A. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 2721–2727

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 09-03-00620 и 07-03-96079-Урал

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ ЦЕЗИЯ

Новоселова А.В.[1], Смоленский В.В.[1], Вотинова О.С.[2]
[1] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
[2] Уральский государственный университет, Екатеринбург

Потенциометрическим методом проведены измерения окислительно-восстановительных потенциалов иттербия в расплавленном CsCl

относительно хлорного электрода сравнения при общей концентрации $YbCl_3$ не превышающей 5,0 мол. %.

Особое внимание в работе уделено приготовлению безводного трихлорида иттербия и очистке газовой атмосферы от следов кислорода и влаги.

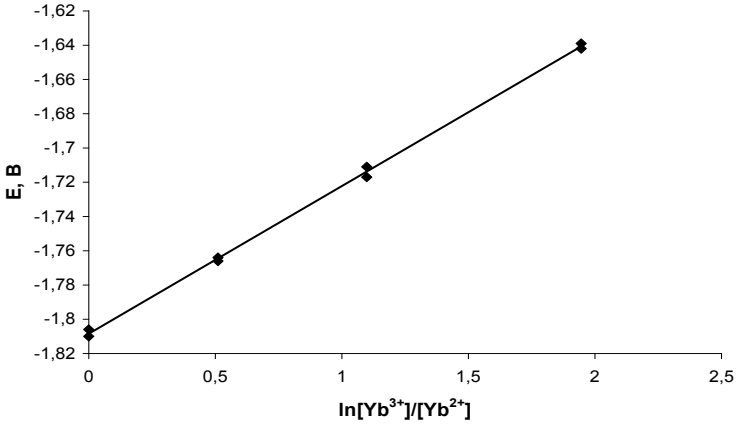

Рис. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала иттербия от отношения концентраций $[Yb^{3+}]$ и $[Yb^{2+}]$ при 973 К.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала иттербия ($E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}$) от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм ионов иттербия при 973 К, полученная на индикаторном электроде из стеклоуглерода, представлена на рисунке. В указанных координатах она может быть аппроксимирована линейным уравнением:

$$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}} = -(1{,}809 \pm 0{,}001) + (0{,}0862 \pm 0{,}001) \cdot \ln\{[Yb^{3+}]/[Yb^{2+}]\} \pm 0{,}002, \text{ В}.$$

Из предлогарифмического коэффициента определено число электронов (n), принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления Yb(III) + ē ⇔ Yb(II). Величина n оказалась равной 0,97 ± 0,01.

Окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в расплаве, содержащем одинаковые концентрации ионов иттербия разных степеней окисления, равен условному стандартному окислительно-восстановительному потенциалу ($E^*_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}$). Температурная зависимость $E^*_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}$, снятая в интервале температур 973-1123 К, является прямолинейной. Установлено, что $E^*_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}$ становятся более электро-

отрицательными с понижением температуры. Это связано с усилением межчастичных связей в образованных иттербием комплексных группировках $YbCl_6^{3-}$ и $YbCl_4^{2-}$.

Наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными для растворов хлоридов иттербия в эвтектической смеси LiCl-KCl [1] и расплавленном CsCl [2].

1. Johnson K.E., Mackenzie J.R. // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116. № 12. P. 1697-1703.
2. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. // Proc. 7th Intern. Symp. on Molten Salts Chem. a. Technol. (MS 7). 2005. Vol. 2. P. 855-859.