

# МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

## Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Людмила ПОНОМАРЬОВА

\_\_\_\_\_ 2024 р.

### КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня магістр

зі спеціальності 102 «Хімія»,  
освітньо-професійної програми «Хімія»,  
на тему: «Синтез, структура та електропровідні властивості  
нестехіометричних фаз системи  $Ba_xLa_{1-x}F_{2+x} - SnF_2$ ».

Здобувача групи ПХ.м-31 Гоменюка Віталія Володимировича

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.  
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на  
відповідне джерело.

Віталій ГОМЕНЮК

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник доцент кафедри ТПХ, к.х.н., Пшеничний Р.М.

\_\_\_\_\_  
(підпис)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Сумський державний університет  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій  
Кафедра теоретичної та прикладної хімії

Спеціальність 102 „Хімія”  
Освітня програма „Хімія”

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**  
Завідувач кафедри  
теоретичної та прикладної хімії  
\_\_\_\_\_ Л.М. Пономарьова  
“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2024 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

Студенту Гоменюку Віталію Володимировичу Група ПХ.м-31

1. Тема кваліфікаційної роботи Синтез, структура та електропровідні властивості нестехіометричних фаз системи  $Ba_xLa_{1-x}F_{2+x} - SnF_2$

2. Вихідні дані Хімічні реактиви та посуд, лабораторне обладнання, методики синтезу неорганічних фторидів

3. Етапи виконання кваліфікаційної роботи:

№	Етапи і розділи кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний огляд	24.10.2024	
2	Аналіз проблеми	27.10.2024	
3	Проведення хімічного експерименту	10.11.2024	
4	Обговорення результатів аналізу	17.11.2024	
5	Оформлення роботи	01.12.2024	
6	Захист роботи	13.12.2024	

Дата видачі завдання 10 жовтня 2024 р.

Здобувач освіти \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Гоменюк В.В.

Керівник \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Пшеничний Р.М.

## РЕФЕРАТ

Магістерська кваліфікаційна робота складається зі вступу, 3 розділів і загальних висновків. Загальний обсяг роботи 56 сторінок, зокрема 18 рисунків, 2 таблиці, 41 літературних джерел, 1 додаток.

Предметом дослідження магістерської кваліфікаційної роботи є складні фторидні фази, що в системах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  та  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

Робота складається з трьох частин: 1. Огляд літературних джерел; 2. Методи та методики синтезу та аналізу твердих електролітів; 3. Дослідження синтезованих твердих електролітів

Об'єкт дослідження – структура та електропровідні властивості твердих нестехіометричних фторидів.

Головною метою цієї кваліфікаційної роботи є встановлення впливу іонів  $\text{La}^{3+}$  на структуру та електропровідні властивості системи  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  у вигляді  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

У роботі виконано дослідження електропровідності синтезованих твердих електролітів у системах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  та  $0.9\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - 1.1\text{SnF}_2$ .

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, фториди барію, стануму та лантану, тверді розчини заміщення, нестехіометричні фториди, структура, електропровідність, енергія активації іонної провідності

## ABSTRACT

Master's degree qualifying work consists of entry, 3 sections and general conclusions. The complete volume of work 56 p., including 18 pict., 2 tabl., 41 literary sources, 1 appendix.

The purpose of master's degree qualifying work is complex fluoride phases in the systems  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

Work consists of three parts: 1. Review of literary sources; 2. Methods and techniques for the synthesis and analysis of solid electrolytes; 3. Research of synthesized solid electrolytes.

A research object is structure and conductive properties of solid nonstoichiometric fluorides.

The primary objective of this qualifying work is to establish the influence of  $\text{La}^{3+}$  ions on the structure and conductive properties of the system  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  in the form of  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

In this work is executed of the electrical conductivity of synthesized solid electrolytes in the systems  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  and  $0.9\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - 1.1\text{SnF}_2$ .

Keywords: fluoride ion solid electrolytes, barium, stannous and lanthanum fluorides, substitutional solid solutions, nonstoichiometric fluorides, structure, electrical conductivity, activation energy of ionic conduction.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	10
1.1. Характеристика фтору для застосування в акумуляторах .....	10
1.2. Фторид-іонні джерела струму багаторазової дії.....	12
1.3. Характеристика фторид-провідних електролітів.....	14
1.3.1. Механізм іонної провідності в твердих фторидпровідних електролітів .....	14
1.3.2. Огляд досліджених твердих фторид-провідних електролітів .....	18
1.3.2.1. Тверді електроліти зі структурою тісоніту .....	18
1.3.2.2. Тверді електроліти зі структурою флюориту .....	22
1.3.2.3. Тверді електроліти на основі $M\text{SnF}_4$ ( $M = \text{Pb}, \text{Ba}$ ) .....	27
1.4. Висновки .....	30
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА АНАЛІЗУ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	32
2.1. Коротка характеристика використаних реактивів .....	32
2.2. Синтез твердих розчинів у системі $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$ .....	34
2.3. Синтез твердих розчинів у системі $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-SnF}_2$ .....	35
2.4. Методи аналізу синтезованих матеріалів.....	36
2.4.1. Рентгенофазовий аналіз.....	36
2.4.2. Зміннострумовий метод .....	38
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	42
3.1. Аналіз системи $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$ .....	42
3.1.1. Структура твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$ .....	42
3.3.2. Електропровідні властивості твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$ .....	43

3.2. Аналіз системи $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--SnF}_2$ .....	45
3.2.1. Структура твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ .....	45
3.2.2. Структура та електропровідність твердих розчинів $\text{Ba}_{0,9-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1,1}\text{F}_{4+x}$ .....	47
ВИСНОВКИ .....	51
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	52
ДОДАТОК А .....	57

## ВСТУП

Розвиток та використання відновлювальної енергетики потребує ефективної технології зберігання енергії, зокрема хімічних джерел струму багаторазової дії. За останні роки потреба в акумуляторах стрімко зростає, так за 2023 рік було додано 42,5 ГВт ємності акумуляторів в усьому світі. Цей ріст є на 40 % більший ніж за попередній рік [1].

Наразі найбільш поширеними є акумулятори на основі іонів літію. Ця технологія є найрозвиненішою та відрізняється своєю економічністю та досить хорошою тривалістю терміну служби батареї. Однак ресурси літію в земній корі є обмеженими і за поточних темпів інтеграції електромобілів та відновлюваних джерел енергії вони швидко виснажуються [2]. Крім цього, енергетична потужність літієвих акумуляторів залишається недостатньою, незважаючи на те, що уже досягнуто досить великої густини енергії.

Тому активно розвиваються альтернативні технології зберігання енергії: натрій-, цинк-, магній-, алюміній-іонні акумулятори та інші. Крім того, досліджуються нові типи акумуляторів, що базуються на використанні аніонів. Серед них найбільш перспективними є фторид-іонні акумулятори за рахунок властивостей іонів фтору: малий розмір та невисока атомна маса, що дозволяє досягати акумуляторам вищої гравіметричної та об'ємної густини енергії.

Використання фторид-іонних акумуляторів представляють у вигляді твердотільних акумуляторів, що потребує твердих електролітів з високою провідністю за іонами фтору та хімічною стабільністю. Серед відомих матеріалів із високою фторид-іонною провідністю найбільший інтерес викликають нестехіометричні фториди перехідних металів із впорядкованою аніонною підґраткою типу флюориту та тісоніту. Такі сполуки мають високу теоретичну ємність енергії та характеризуються оборотним переносом маси та заряду.

Особливо виділяються тверді розчини на основі стануму(II) та барію ( $\text{BaSnF}_4$ ). Вони демонструють високі значення електропровідності за рахунок неподіленої пари електронів на зовнішній електронній орбіталі Sn. Останнім часом досліджуються тверді розчини фторидів із включенням гетеровалентних замісників. Вони показували кращі електропровідні властивості порівняно із вихідними сполуками. Це відкриває новий шлях для посилення іонної провідності твердотільних електролітів, що сприятиме розробці інноваційних типів акумуляторів із покращеними характеристиками.

**Мета роботи** полягає у встановленні впливу іонів  $\text{La}^{3+}$  на структуру та електропровідні властивості системи  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  у вигляді  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

Для цього були поставлені наступні завдання:

- 1) Провести огляд сучасних досліджень фторид-провідних твердих електролітів;
- 2) Синтезувати зразки фторид-провідних фаз у системі  $\text{BaF}_2 - \text{SnF}_2$  зі структурою  $\text{BaSnF}_4$ ;
- 3) Зробити аналіз структури та електропровідних властивостей для даної системи;
- 4) Синтезувати ряд фторид-провідних фаз у системі  $\text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{SnF}_2$  на основі найкращого зразка попередньої системи;
- 5) Визначити структуру та дослідити електропровідні властивості синтезованих матеріалів із включенням лантану;
- 6) Порівняти характеристики досліджених систем та зробити висновок про вплив лантану на вихідний твердий розчин.

*Об'єкт дослідження* – структура та електропровідні властивості твердих нестехіометричних фторидів.

*Предмет дослідження* – складні фторидні фази, що в системах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}-(\text{SnF}_2)_{1+x}$  та  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} - \text{SnF}_2$ .

*Методи дослідження:* для визначення структури синтезованих фторидпровідних фаз був використаний рентгенофазовий аналіз (РФА).



Електропровідні властивості отриманих зразків досліджували зміннострумовим методом.

*Практичне значення роботи:* Розроблено методики синтезу фторидпровідних фаз в системі  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x} - SnF_2$  та досліджено електропровідні властивості даної системи. Отримана інформація щодо залежності електропровідності синтезованих сполук від складу та температури можуть стати основою для створення нових матеріалів, придатних для використання в електрохімічних пристроях різного функціонального призначення.

*Апробація результатів:* Матеріали дипломної роботи доповідали та обговорювали на 3 конференціях: XI Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 23–26 квітня 2024 р.); X Український електрохімічний з'їзд «Сучасні аспекти електрохімії» (м. Київ, 24-26 вересня 2024 р.); IV Всеукраїнська Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (м. Житомир, 20 листопада 2024 р.).

*Структура:* Магістерська кваліфікаційна робота складається з трьох розділів: 1. Огляд літературних джерел; 2. Методи та методики синтезу та аналізу твердих електролітів; 3. Дослідження синтезованих твердих електролітів. Загальний обсяг роботи 56 сторінок, зокрема 18 рисунків, 2 таблиці, 41 літературних джерел, 1 додаток.

## РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Сучасний розвиток науки та технологій активно стимулює вдосконалення технологій зберігання енергії. Одним із перспективних напрямків є розробка фторид-іонних акумуляторів, які завдяки властивостям фтору привертають дедалі більше уваги [3-7]. За 2021-2023 роки було більше 200 публікацій в даній області [7], особливо на різні електроліти для цього типу акумуляторів.

### 1.1. Характеристика фтору для застосування в акумуляторах

Фтор широко поширений в природному світі, займаючи 13-е місце за чисельністю в земній корі серед різноманітного елементарного вмісту, як показано на рис. 1.1, і він відомий як «широко поширений елемент» в природному світі [8]. За даними довідника [9] вміст фтору в земній корі становить 0,0585 %, що порівняно з літєм (0,002 %), майже в 30 разів більше. Це означає наявність достатніх ресурсів для використання даного елемента, як основу, в акумуляторах.

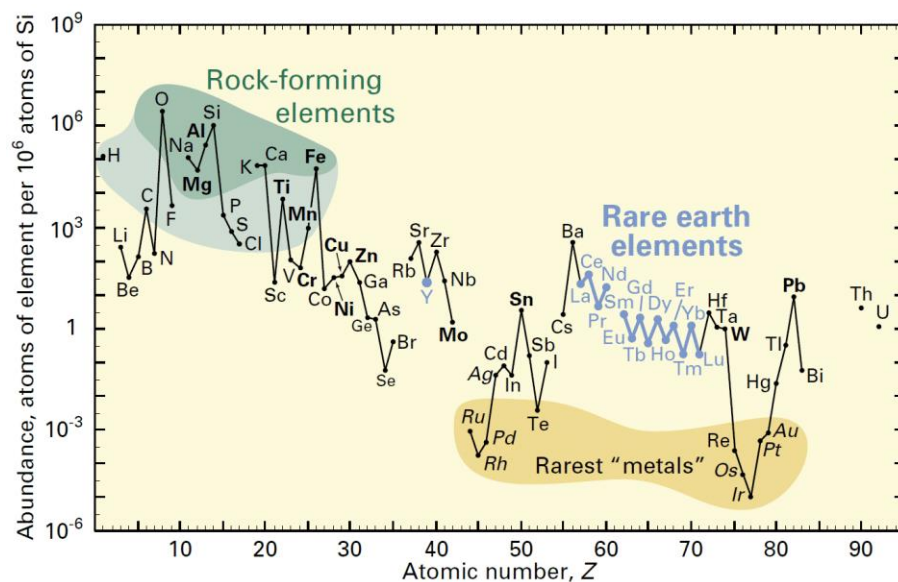
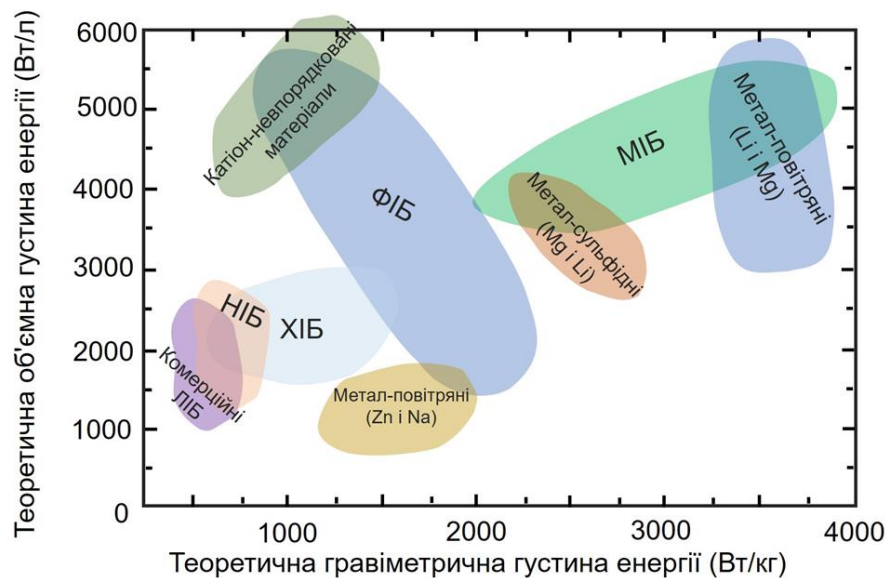


Рис. 1.1 Поширеність елементів в земній корі [8]

Фтор займає унікальне місце у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва, розташований у сьомій групі та другому періоді. Він має найбільшу невисоку атомну масу (19 ат. м.) та малі розміри атома (іонний радіус 0,119 нм). Це дозволяє досягати великих значень гравіметричної та особливо об'ємної густини енергії для акумуляторів на основі фтору (до 2000 Вт·кг<sup>-1</sup> та до 5000 Вт·л<sup>-1</sup>) [4]. Такі значення густини енергії являються одними з найбільших серед різних акумуляторів (рис. 1.2).



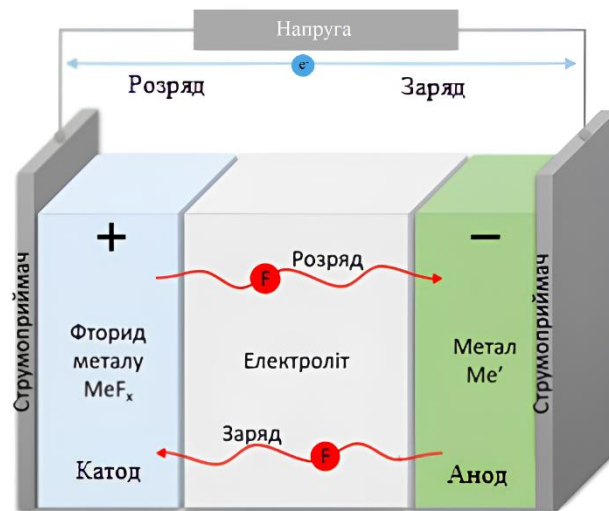
**Рис. 1.2** Огляд вторинних іонних акумуляторів для майбутніх акумуляторних технологій [10]

Окрім цього фтор є найсильнішим окисником і найбільш електронегативним елементом у періодичній системі Менделєєва завдяки своїй специфічній електронній структурі  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Внаслідок чого він має сильну тенденцію притягувати один, утворюючи стабільну конфігурацію неону  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Таке насичення зовнішньої електронної оболонки досягається або за рахунок передачі одного електрона від електропозитивного атома, або за рахунок спільного використання загальних електронів. Завдяки цьому фтор проявляє високу реакційну здатність і утворює міцні сполуки з багатьма металами, які мають непогану фторидну провідність. Крім того, фтор характеризується високою стабільністю та широким вікном електрохімічного

потенціалу, що дозволяє досягати теоретичної робочої напруги акумуляторів (до 5,9 В) [5]. Ці властивості роблять фтор перспективним носієм для передачі заряду в акумуляторах.

## 1.2. Фторид-іонні джерела струму багаторазової дії

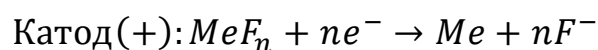
Акумулятори на основі фтору відрізняються від катіонних тим, що використовують аніони – негативно заряджені фторид-іони ( $F^-$ ) як носії заряду. Ці іони переміщуються між анодом і катодом через електроліт, як показано на рис. 1.3.

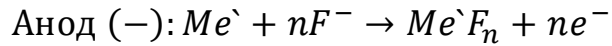


**Рис. 1.3** Принципова схема фторид-іонних акумуляторів [3]

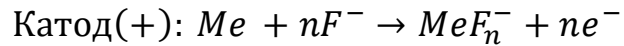
Принцип роботи подібний до катіонних акумуляторів (літій-іонні). Під час процесу розряду електрони проводяться до сторони катода через зовнішній контур, відновлюючи фторид металу  $MeF_n$  до металу  $Me$  на стороні катода. Одночасно іони фтору вивільняються з катода і мігрують до анода через електроліт. Там вони реагують з анодним металом  $Me'$ , утворюючи асоційований метал-фторид  $Me'F_n$ , залишаючи анод у багатому фторидом стані. Потім процес заряджання відбувається у зворотному напрямку.

При розрядці окисно-відновні процеси можна записати таким чином:





Під час зарядки відбуваються оборотні окисно-відновні процеси:



Електроліт виконує ключову функцію в роботі хімічних джерел струму. Він повинен мати високу іонну провідність (не менше  $10^{-4}$  См/см) і електронну провідність, щонайменше на чотири порядки нижчу за іонну. Крім того для успішного функціонування таких систем важливо розробляти нові тверді електроліти та композитні електродні матеріали, які не лише сприяють швидкому переносу заряду між електродами, але й мають високу електрохімічну стійкість. При цьому матеріали електролітів і електродів повинні залишатися стабільними та витримувати циклічні зміни об'єму, що виникають під час процесів заряду-розряду, без втрати своїх властивостей.

Фторид-іонні акумулятори привертають увагу завдяки можливості створення твердотільних хімічних джерел струму багаторазової дії, які вважаються наступним поколінням технології зберігання енергії [4]. Однією з ключових особливостей цих акумуляторів є використання твердого електроліту, що виключає рідкі фази. Це дозволяє суттєво зменшити розмір пристроїв, забезпечуючи можливість інтеграції більшої кількості комірок і, відповідно, підвищення загальної ємності системи. Технологія також відзначається високою безпекою: тверді електроліти стійкіші до механічних пошкоджень і займання порівняно з рідкими органічними розчинниками, що використовуються в літій-іонних акумуляторах. Використання фторидів виглядає реалістичним через наявність великої кількості сполук, які можуть проводити струм за рахунок іонів фтору. Реалізація потенціалу фторид-іонних акумуляторів значною мірою залежить від розробки вискоелективного електроліту, який би відповідав вище зазначеним вимогам.

### 1.3. Характеристика фторид-провідних електролітів

#### *1.3.1. Механізм іонної провідності в твердих фторидпровідних електролітів*

Іонна провідність в іонних кристалах значною мірою відбувається завдяки дифузії іонів фтору по наявним точковим дефектам у структурі, а саме вакансіям та міжвузловим іонам. Ці дефекти кристалічної ґратки впливають на ключові фізико-хімічні властивості твердих тіл, зокрема електропровідність, каталітичну активність, реакційну здатність, а також оптичні та напівпровідникові характеристики.

Виділяють дві моделі точкових дефектів:

1) Дефекти за Шотткі. Являють собою одночасне існування еквівалентної кількості катіонних та аніонних вакансій. Утворюються переміщенням іонів із вузла, внаслідок отримання певної енергії, до поверхні кристалу;

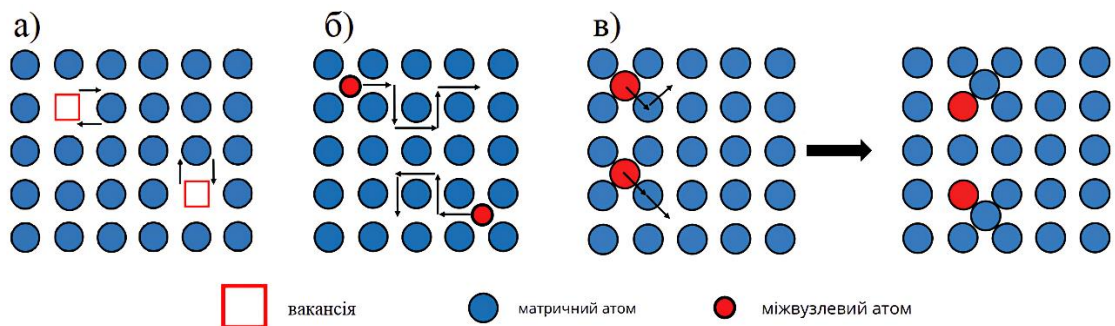
2) Дефекти за Френкелем. Представляє собою катіон у міжвузлі та катіонну вакансію. Утворюється переходом катіона із нормального вузла в сусіднє міжвузля, а потім переміщується на значну відстань від утвореної вакансії.

Також можливі протилежні дефекти до наведених. Дефекти за Анти-Шотткі: атом із поверхні кристалу переходять у міжвузля, в результаті чого число вузлів ґратки зменшується. Також дефекти за Анти-Френкелем: перехід аніону в міжвузля з утворенням аніонної вакансії. Дані дефекти менш поширені у кристалах.

Перелічені дефекти наявні в кожному реальному кристалі. Вони утворюються внаслідок впливу термодинамічних факторів. Відсутність дефектів внаслідок температури можливо лише при температурі абсолютного нуля.

Додавання додаткових атомів у структуру кристалів спричиняє утворення невласних дефектів. Як правило, домішкові речовини формують із основною речовиною тверді розчини. Якщо до структури входить гомовалентний атом, то відбувається лише викривлення кристалічної решітки, яке полягає в зміщенні сусідніх атомів матриці з вузлів. Гетеровалентні домішкові атоми крім утворення викривлення, також викликають появу вакансій. Зокрема, атоми, ступінь яких більший, ніж ступінь окиснення атомів основної речовини, викликають появу в кристалічній решітці катіонних вакансій.

Провідність фторид-іонів у твердих електролітах забезпечується основними двома механізмами дифузії: вакансійний та міжвузловий [7, 11,12]. Схематично механізми переміщення іонів зображено на рис. 1.4.



**Рис. 1.4** Механізми дифузії іонів в твердих електролітах: а) вакансійний механізм; б) прямий міжвузловий механізм; в) непрямий міжвузловий механізм [13]

Вакансійний механізм у фторид-іонних електролітах здебільшого базується на дефектах Шотткі. Переміщення іонів фтору через кристал здійснюється за допомогою численних аніонних вакансій, де іон змінює своє положення, переходячи із вузла на сусідню вакансію. У результаті на попередньому місці залишається нова вакансія, що забезпечує безперервний цикл перенесення іонів. Концентрація дефектів вакансій у кристалічній решітці безпосередньо впливає на ефективність цього механізму.

Міжвузловий механізм передбачає переміщення фтор-іонів через дефекти Френкеля і може реалізовуватися двома способами. У прямому механізмі міжвузлові іони дифундують між атомами матриці. Під час цього процесу кристалічна решітка зазнає значної деформації, яка зникає після завершення переміщення. Для реалізації цього механізму міжвузлові іони мають бути меншими за атоми матриці та розміщуватися у міжвузлових положеннях кристалічної ґратки. Непрямий механізм відбувається шляхом безперервного витіснення та заміщення іонів фтору на сусідніх доступних ділянках. У цьому випадку розмір міжвузлових атомів може бути таким же, як і атоми матриці.

Вакансійна дифузія супроводжується меншою деформацією решітки та має нижчий енергетичний бар'єр активації, що робить її більш поширеною порівняно з міжвузловою дифузією.

**Електропровідність** в твердому електроліті досягається за рахунок руху заряду, як правило, електронів, вакансій, іонів. Загальна провідність описується наступним рівнянням (рівняння 1.1) [7]:

$$\sigma = nqu, \quad (1.1)$$

де  $n$  – концентрація носія,  $q$  – заряд носія,  $u$  – рухливість іонного провідника.

Провідність твердих електролітів значною мірою залежить від температури, що впливає на основні параметри: концентрацію носіїв заряду ( $n$ ) і їхню рухливість ( $u$ ). Тому для однокомпонентної іонної системи рівняння записується наступним чином (рівняння 1.2):

$$\sigma(T) = n(T)qu(T), \quad (1.2)$$

Зміна концентрації носіїв заряду та їх рухливості зі зміною температури підкоряється закону Арреніуса. Для концентрації та рухливості носіїв використовується рівняння 1.3:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right), \quad (1.3)$$



де  $n_0$  – передекспоненціальний множник, а  $E_f$  – енергія утворення і енергія переносу рухомих іонів,  $k$  – стала Больцмана.

Рухливість залежить не лише від температури, але й від дифузії ( $D$ ), яка описується законом Фіка (рівняння 1.4). Значення дифузії змінюються з температурою відповідно до термічно активованого процесу за Больцманом. Безпосередній зв'язок між рухливістю та дифузією встановлюється через рівняння Нернста-Ейнштейна (рівняння 1.5):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (1.4)$$

$$kTu = qD, \quad (1.5)$$

де  $D_0$  – передекспоненціальний множник,  $E_d$  – енергія активації дифузії,  $q$  – заряд на іоні.

З урахуванням впливу дифузії та температури, рівняння рухливості можна записати наступним чином (рівняння 1.6):

$$u(T, D) = \left(\frac{q}{kT}\right) D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (1.6)$$

де  $E_m$  – енергія утворення і енергія переносу рухомих іонів.

Враховуючи рівняння 1.3 та 1.6, загальна електропровідність буде дорівнювати (рівняння 1.7):

$$\sigma(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \cdot q \cdot \left(\frac{q}{kT}\right) D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (1.7)$$

Однак у рівнянні домінує експоненціальний член, що дозволяє використовувати співвідношення Арреніуса для представлення температурної залежності провідності (рівняння Арреніуса-Френкеля), що зображено на рівнянні 1.8.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right), \quad (1.8)$$

де  $\sigma_0$  – передекспоненціальний множник,  $\Delta E_a$  – енергія активації провідності,  $k$  – стала Больцмана.

### *1.3.2. Огляд досліджених твердих фторид-провідних електролітів*

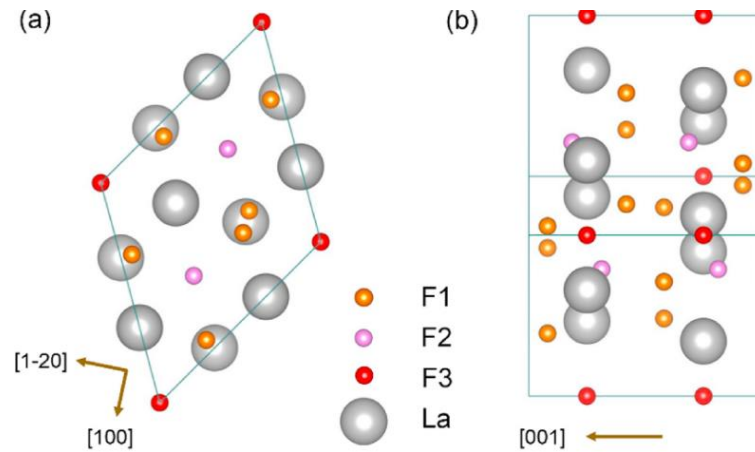
Дослідження сучасних фторидпровідних матеріалів показує, що найвищу електропровідність демонструють фториди металів із кристалічними структурами флюориту та тісоніту. Особливу увагу серед флюоритових структур привертають сполуки складу  $M\text{SnF}_4$  завдяки їхнім чудовим властивостям, тому часто їх виділяють поміж інших [7,13].

#### *1.3.2.1. Тверді електроліти зі структурою тісоніту*

Структура тісоніту у речовинах складу  $\text{ReF}_3$  (Re – рідкоземельні елементи) характерна для елементів з більшими радіусами від La до Nd. Для елементів від Sm до Lu характерна ромбічна структура. У структурі типу тісоніту існують дві модифікації; гексагональна фаза ( $P63/mmc$ ) та тригональної фази ( $P-3c1$ ) [3].

Структура типу тісоніту, прикладом якої є  $\text{LaF}_3$ , має структуру просторової групи  $P-3c1$ , що зображено на рис. 1.5а. Зображення ілюструє поверхневу атомну структуру  $\text{LaF}_3$  (001) з потрібною симетрією. Атоми La представлені великими сірими кулями, а атоми фтору розташовані на F1, F2 і F3. На рис. 1.5б показаний вид збоку на дві площини (справа наліво), наочно показуючи дві площини атомів La. Атоми F3 розташовані в площині La, атоми F1 - між площинами La, а атоми F2 - близько до площини La, але не в її межах.

Структура типу тісоніту містить міжвузлові ділянки розміром  $0,84 \text{ \AA}$ , що менше, ніж радіус аніона F ( $1,19 \text{ \AA}$ ). Тому утворення F-міжвузлових зв'язків малоімовірно. Тому основним механізмом дифузії в даному типі структур являється вакансійний механізм, що здійснюється за рахунок наявних дефектів Шотткі.



**Рис. 1.5** Атомна структура монокристала LaF<sub>3</sub>. а) Площина (001). (b) Вид збоку на площину (001) (справа наліво в пункті (а)) [14]

Тригональні сполуки типу тісоніту були широко досліджені на предмет їх фторид-іонної провідності. Їх провідність є значно вищою, ніж для трифторидів з орторомбічною структурою. Власна іонна провідність нелегованих тригональних сполук типу тісоніту досить висока, і вона збільшується у ряді LaF<sub>3</sub> < NdF<sub>3</sub> < PrF<sub>3</sub> < CeF<sub>3</sub>. Анізотропія електропровідності незначна [15].

Фториди рідкісноземельних елементів із тісонітовою структурою здатні формувати тверді розчини гетеровалентного заміщення з високим вмістом замісника, досягаючи 20 мол. %. Іонна провідність фаз типу Re<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> визначається як якісним складом компонентів (Re, M), так і кількістю замісника (x). Загалом спостерігається збільшення провідності при включенні замісника до певного значення. За межами цього значення енергія активації іонної провідності залишається постійною, але наявність занадто великої кількості вакансій утруднює переміщення іонів через формування дефектних кластерів, що знижує ефективність дифузії.

Добре досліджені системи La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (M = Sr, Ba). У твердих розчинах La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> найвищу електропровідність мають зразки, що містять 5 мол. % SrF<sub>2</sub>. Власне електропровідність становить  $2,4 \cdot 10^{-2}$  См/см при 500 К та  $2,8 \cdot 10^{-4}$  См/см за кімнатної температури [15]. Тверді розчини La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> найвищу

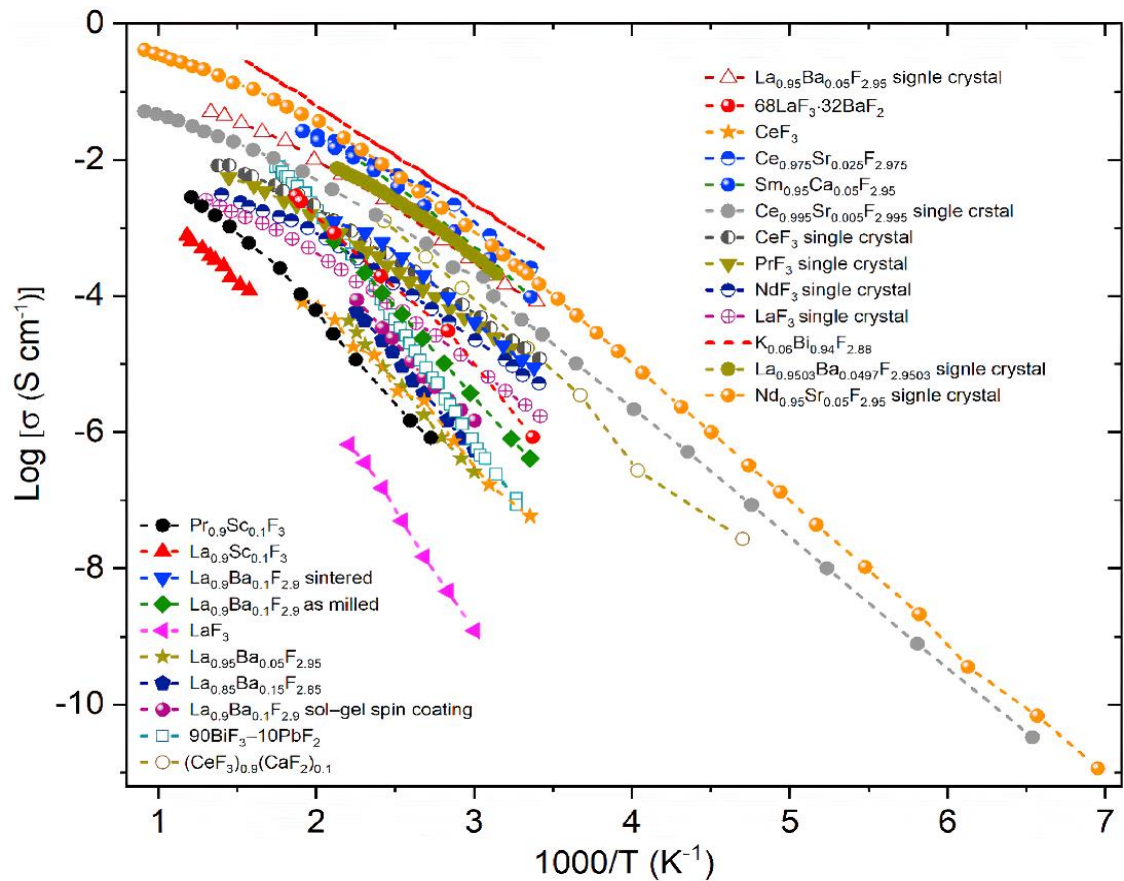
провідність мають при включенні 10 мол. %  $\text{BaF}_2$ . В роботі [16] отримані зразки  $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{F}_{2,9}$  мають провідність  $2,8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 430 К. При цьому додаткове спікання при 800 °С дозволяє підвищити провідність на порядок [17].

Подібно до лантану, неодим (Nd) та празеодим (Pr) також характеризуються хорошими властивостями в системі  $\text{Re}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  [18]. Тверді розчини досліджувалися в діапазоні заміщення рідкоземельного елемента від 0 до 33 мол. %  $\text{SrF}_2$ . Найкращою провідністю серед них виявляли зразки, де заміщення було 5 мол. %. Власне електропровідність становить  $2.2 \cdot 10^{-4}$  См/см для  $\text{Pr}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  та  $1.6 \cdot 10^{-4}$  См/см для  $\text{Nd}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  за кімнатної температури.

Тверді розчини складу  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  визначаються особливою провідністю, що представлені в роботі [19]. Заміщення Ce відбувається в діапазоні від 0 до 10 мол. %. Понад цього значення відбувається утворення домішкової фази  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ce}_y\text{F}_{2+y}$ . Тверді розчини було отримано твердофазним методом при температурі 900 К. Електропровідність була визначена за допомогою імпедансної спектроскопії. В результаті серед 5 зразків, найкращою електропровідністю характеризується твердий розчин складу  $\text{Ce}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{F}_{2,975}$ , в якому фторид церію заміщений на 2,5 мол. %  $\text{SrF}_2$ . Електропровідність становить  $3,0 \cdot 10^{-4}$  См/см при кімнатній температурі (298 °С). Енергія активації для даного електрону 0,31 еВ, що є одним із найнижчих для фторованих електролітів.

Тверді розчини системи  $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{3-2x}$  мають структуру тісоніту та володіють хорошою провідністю [20]. Тверді розчини існують в діапазоні від 2 до 12 мол. % заміщення фториду бісмуту (III) на калій фторид. При цьому найвища провідність була у зразку  $\text{K}_{0,06}\text{Bi}_{0,94}\text{F}_{2,88}$ , що становить  $\sim 10^{-1}$  См/см при 275 °С. Енергія активації становила 0,316 еВ.

Електропровідність фторид-іонних електролітів типу тісоніту була узагальнена у статті [7] та представлена на рис. 1.6 у вигляді температурної залежності іонної провідності.



**Рис. 1.6** Температурна залежність іонної провідності для фторид-іонних електролітів типу тісоніту [7]

Наглядно видно, що стехіометричні фториди рідкоземельних металів мають нижчу провідність порівняно із нестехіометричними сполуками. Найкращими електродними властивостями володіє електроліт складу  $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{3-2x}$ , який значно відзначається серед інших. Хорошими показниками провідності також характеризуються тверді розчини складу  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ,  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ ,  $\text{Nd}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ,  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  та  $\text{Ce}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{F}_{2.995}$ .

Відхилення від стехіометрії через гетеровалентне заміщення катіонів  $\text{Re}^{3+}$  на  $\text{M}^{2+}$  суттєво впливає на властивості фторидних фаз, зокрема на фторид-іонну провідність кристалів типу  $\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$ , яка при 293 K досягає значень у діапазоні  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см. Це робить нестехіометричні фториди рідкісноземельних елементів багатообіцяючими матеріалами для розробки нових твердотільних фторидпровідних електролітів, які можуть знайти застосування, зокрема, у твердотільних акумуляторах.

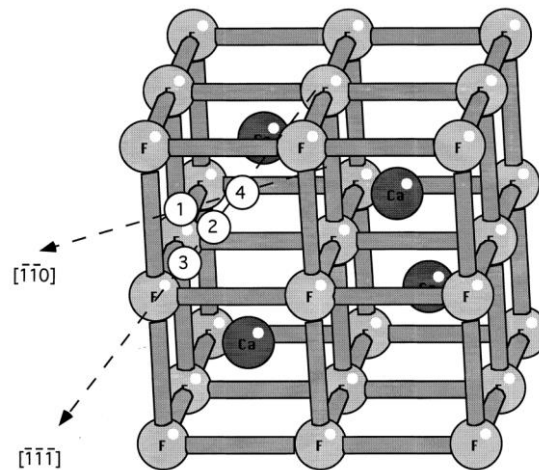
Висока рухливість фторид-іонів у твердих розчинах зі структурами тісоніту зумовлена розупорядкуванням аніонної підґратки. Перенесення іонів у таких матеріалах здійснюється лише через вакансійний механізм.

#### *1.3.2.2. Тверді електроліти зі структурою флюориту*

Фториди лужноземельних металів, такі як кальцій (Ca), стронцій (Sr), барій (Ba), свинець (Pb) і кадмій (Cd), зазвичай формують структуру флюориту – кубічну кристалічну решітку із просторовою групою  $Fm\bar{3}m$ . Структуру флюориту можна описати двома способами. Іони фтору утворюють простий кубічний масив іонів з катіонами, які займають центри кубів, або катіонами, що утворюють гранецентровану кубічну решітку, причому кожен фторид займає тетраедричне положення. Отже, у структурі флюориту кожен атом металу оточений вісьмома аніонами, і кожен аніон тетраедрично координований чотирма атомами металу.

На рис. 1.7 зображена кристалічна структура флюориту ( $CaF_2$ ). До його структури входить  $Ca^{2+}$  іони розміщені в центрі куба та  $F^-$  розміщені в тетраедричному положенні (F1, F2, F3, F4). Кожен атом кальцію оточений вісьмома аніонами фтору. Кожен  $F^-$  координується з чотирма  $Ca^{2+}$  іонів, в результаті чого координаційне число становить 8:4 [21].

Катіони у флюоритовій структурі мають дещо більші розміри, ніж у інших типах структур, що призводить до формування значного порожнього простору в центрі кристалічної комірки, утвореної катіонами. У таких кристалах присутні дефекти типу Анти-Френкеля, які включають аніонну вакансію, пов'язану з міжвузловим аніоном. Завдяки цьому фторид-іони здатні переміщатися за міжвузловим механізмом. Такі сполуки демонструють явище дифузного фазового переходу при високих температурах, яке проявляється різким зростанням електропровідності та теплоємності. Це явище пояснюється порушенням впорядкованості в аніонній підґратці.



**Рис. 1.7** Кристалічна структура  $\text{CaF}_2$  [21]

Провідності монокристалів лужноземельних фторидів зростає у порядку  $\text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{BaF}_2$ . Серед них найбільшу провідність показує барій фторид. Проте навіть його провідність, яка складає  $2 \cdot 10^{-10}$  См/см при  $160^\circ\text{C}$ , є недостатньою для практичного використання [22]. Це обмеження можна подолати за рахунок підвищення концентрації рухливих дефектів шляхом гетерогенного легування одновалентними лужними фторидами ( $\text{NaF}$  або  $\text{KF}$ ) або тривалентними рідкоземельними фторидами ( $\text{ReF}_3$ ).

Включення  $\text{NaF}$  або  $\text{KF}$  створює аніонні вакансії та збільшує рухливість фторид-іонів. Однак підвищення провідності, досягнуте легуванням  $\text{NaF}$  або  $\text{KF}$ , є незначним для практичної роботи.

Особливу високу провідність можна отримати легуванням дифторидів фторидами тривалентних рідкоземельних металів  $\text{ReF}_3$  у вигляді системи  $\text{M}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$ . Подібно до системи  $\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  із структурою тісоніту, електропровідність збільшується із збільшенням кількості замісника до певного максимального значення.

Були добре досліджені системи  $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La-Nd, Gd-Lu, Y, Sc}$ );  $\text{Sr}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La-Nd, Gd-Er, Lu, Y, Sc}$ ) та  $\text{Ba}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La-Sm, Gd-Ho, Tm, Lu, Sc}$ ) [15,23]. Були досліджені тверді розчини із заміщенням в діапазоні до 50 мол. %. Максимальні значення провідності в системі  $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$  досягалося

при заміщенні 35 мол. %  $\text{CaF}_2$  на  $\text{GdF}_3$  ( $\text{Ca}_{0,65}\text{Gd}_{0,35}\text{F}_{2,35}$ ), що становить  $1,2 \cdot 10^{-6}$  См/см при 389 К.

Серед утворених твердих розчинів в системі  $\text{Sr}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$ , найкращі властивості показували при включенні лантану до структури. Максимальні значення провідності досягалося при заміщенні 20 мол. % складу  $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{F}_{2,2}$ , що становить  $1,0 \cdot 10^{-4}$  См/см при 500 К. В системі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$  також максимальні значення були при включенні лантану. Найкращу електропровідність показував зразок вигляду  $\text{Ba}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{F}_{2,4}$ , що досягає  $1,9 \cdot 10^{-4}$  См/ см при 473 К.

Дуже хорошу провідність виявляють тверді розчини, що утворюються при включенні  $\text{Sb}^{3+}$  в структуру  $\text{BaF}_2$  в діапазоні до 40 мол. %, що повідомляється в статті [24]. Зразок  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{F}_{2,3}$  характеризується  $4,4 \cdot 10^{-4}$  при 433 К. Що є вищим за включення лантану.

Серед твердих електролітів зі структурою флюориту значну увагу привертає дифторид свинцю ( $\text{PbF}_2$ ), який існує у двох кристалічних формах: низькотемпературна  $\alpha$ -модифікація належить до ромбічної сингонії (тип котуніту, просторова група  $\text{Pnma}$ ), а високотемпературна  $\beta$ -модифікація має кубічну сингонію (тип флюориту, просторова група  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Особливістю катіона  $\text{Pb}^{2+}$  є його висока поляризованість, зумовлена наявністю неподіленої електронної пари, яка спричиняє деформацію електронної оболонки та забезпечує відносно високу фторид-іонну провідність на рівні  $1,05 \cdot 10^{-5}$  См/см при 373 К [25].

Дослідження [15, 26] свідчать, що легування  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  фторидами лужних і лужноземельних металів, а також елементами, такими як торій та уран (IV), приводить до утворення твердих розчинів флюоритового типу. Такі матеріали демонструють підвищену іонну провідність у діапазоні  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  См/см навіть за кімнатної температури, що відкриває перспективи для їх використання в різних електрохімічних застосуваннях.

Введення тривалентних катіонів замість частини плюмбуму в сполуці  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  призводить до утворення твердих розчинів типу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Re}_x\text{F}_{2+x}$ . Ці сполуки

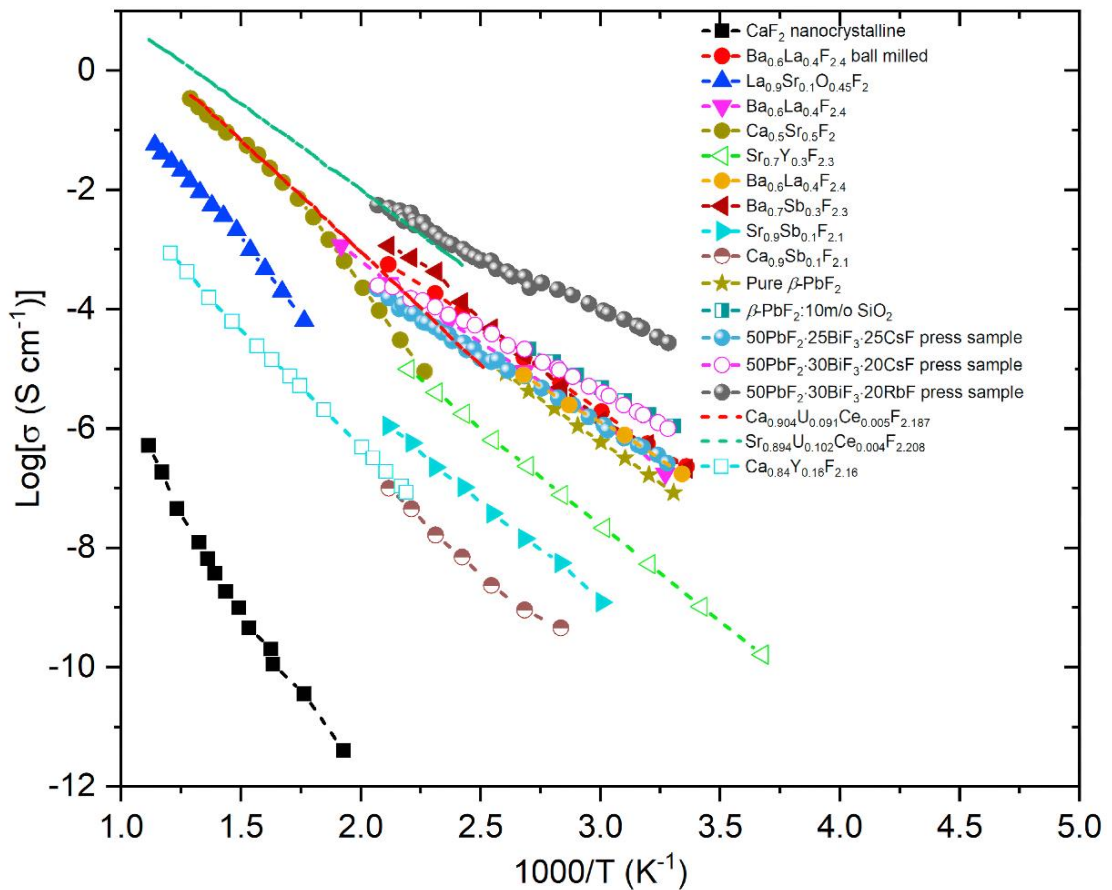


зберігають флюоритову структуру, водночас у кристалічній ґратці підвищується концентрація міжвузлових фторид-іонів ( $F^-$ ). У порівнянні із подібними твердими розчинами на основі фторидів кальцію, стронцію та барію, вони характеризуються нижчими температурами плавлення і вищою провідністю за кімнатної температури.

В статті [15] досліджено взаємозв'язок між структурними характеристиками і електрофізичними властивостями в системах  $Pb_{1-x}Re_xF_{2+x}$ ,  $Pb_{1-x}M_xF_2$ ,  $Pb_{1-x}A_xF_{2-x}$  ( $Re = La-Lu, Sc, Y$ ;  $M = Mg, Cd, Ba$ ;  $A = Li, Na, K, Rb$ ). Отримані результати демонструють, що розміри катіонів у твердих розчинах  $Pb_{1-x}M_xF_2$  відіграють ключову роль у формуванні їхніх електропровідних властивостей. Так, магній ( $Mg^{2+}$ ) із іонним радіусом 0,072 нм, значно меншим за радіус  $Pb^{2+}$  (0,119 нм), проявляє акцепторний вплив на вільні фторидні вакансії. Це призводить до зниження електропровідності на низьких концентраціях  $Mg^{2+}$ . Однак при високих концентраціях, коли іонна провідність переважно відбувається за міжвузловим механізмом, іонна провідність зростає. Включення барію ( $Ba^{2+}$ ), радіус якого становить 0,135 нм, до фториду п्लомбуму викликає розширення кристалічної ґратки, що зменшує енергію активації іонної провідності та підвищує провідність. Максимальний ефект спостерігається при концентрації  $BaF_2$  12 мол.%, після чого провідність починає знижуватись і наближається до характеристик чистого  $BaF_2$ .

В результаті дослідження електродних властивостей в системі  $Pb_{1-x}Re_xF_{2+x}$ , визначено, що найбільша провідність досягається при включенні Sc до фториду п्लомбуму. Найбільша провідність спостерігалась для зразку, який містить 16 мол.%  $ScF_3$ , що становить  $2 \cdot 10^{-2}$  См/см при 500 К. Енергія активації для даного електроліту становить 0,38 еВ. Провідність у системі  $Pb_{1-x}A_xF_{2-x}$  провідність виявилася на порядок нижчою та є майже однакою при легуванні  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  (0,5–3 мол. %). Тверді розчини з легуванням літій фторидом демонстрували ще нижчу провідність у порівнянні з останніми.

Електропровідність фторид-іонних електролітів типу флюориту, подібно тисоніту, була узагальнена у статті [7] та представлена на рис. 1.8.



**Рис. 1.8** Температурна залежність іонної провідності для фторид-іонних електролітів типу флюориту [7]

Фториди лужноземельних металів мають низьку провідність, що видно на прикладі  $\text{CaF}_2$ . Включення гетеровалентних елементів до їх структури з утворенням твердих розчинів значно збільшує їх електропровідність. Найкращими електродними властивостями володіють електроліти складу на основі  $\text{PbF}_2$ . Високі показники електропровідності також демонструють тверді розчини складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{F}_{2,4}$ ;  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{F}_{2,3}$  та  $\text{Sr}_{0,894}\text{U}_{0,102}\text{Ce}_{0,004}\text{F}_{2,208}$ .

Сполуки із флюоритовою структурою володіють хорошими електропровідними властивостями, особливо для нестехіометричних фторидів, які утворюються внаслідок включення гетеровалентних замісників (рідкоземельних елементів) до фторидів лужноземельних металів. Такий підхід сприяє формуванню додаткових дефектів у кристалічній решітці, що значно покращує іонну провідність. Серед цих матеріалів особливу увагу

привертають тверді розчини на основі фторидів свинцю та барію, які демонструють одні з найкращих показників електропровідності.

Перенесення фторид-іонів у матеріалах зі структурою флюориту реалізується двома основними механізмами: міжвузловим і вакансійним. Поєднання цих механізмів забезпечує високу рухливість іонів і сприяє ефективному перенесенню заряду.

### 1.3.2.3. Тверді електроліти на основі $M\text{SnF}_4$ ( $M = \text{Pb}, \text{Ba}$ )

Останнім часом широко досліджуються тверді розчини на основі  $M\text{SnF}_4$  ( $M = \text{Pb}, \text{Ba}$ ), що утворюються при включенні станум фториду ( $\text{SnF}_2$ ) до фторидів лужноземельних елементів. Вони демонструють вражаючу іонну провідність, що є однією із самих найвищих відомих на сьогоднішній день. З огляду на їх властивості, їхню структуру було ретельно вивчено.

Існує кілька різних фаз  $\text{PbSnF}_4$  залежно від способу отримання. В основному існують чотири типи: орторомбічний ( $\alpha\text{-PbSnF}_4$ ), тетрагональний ( $\beta\text{-PbSnF}_4$ ), тетрагональний ( $\gamma\text{-PbSnF}_4$ ) і кубічний  $\delta\text{-PbSnF}_4$ . Фазові переходи  $\alpha \rightarrow \beta$  і  $\beta \rightarrow \gamma$  відбуваються при  $\sim 350^\circ\text{C}$  і  $\sim 620^\circ\text{C}$  відповідно [21].

Серед алотропних форм найбільшою провідністю характеризується  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . Фазу  $\beta\text{-PbSnF}_4$  можна розглядати як тетрагональне спотворення флюоритової комірки (просторова група =  $P4/nmm$ ; параметри решітки:  $a = 4,2 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,4 \text{ \AA}$ ) при 300 К. Структура сполуки представляє собою по чергово побудовані подвійні Sn- та Pb-шари, які складаються як  $[-\text{SnSnPbPbSnSn-}]$  вздовж підґратки. З'ясовано, що аніони фтору розподілені між трьома структурно нееквівалентними позиціями (рис. 1.9). Електропровідність у цій сполуці забезпечується міжвузловими іонами  $\text{F}_3^-$ , формування яких обумовлено стереоактивністю неспарених електронів іонів  $\text{Sn}^{2+}$  [27].

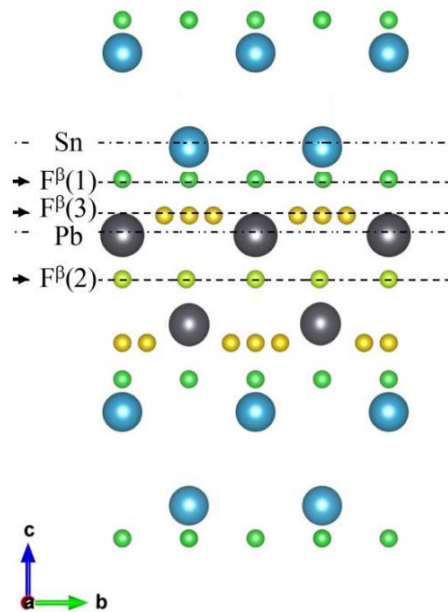


Рис. 1.9 Структура  $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub> [27]

Електропровідність  $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub>, синтезованого механохімічним методом, становить  $1,6 \cdot 10^{-3}$  См/см за кімнатної температури (298 К). BaSnF<sub>4</sub> є ізотипним до  $\beta$ -PbSnF<sub>4</sub> та характеризується трохи нижчою провідністю, що становить  $3,2 \cdot 10^{-4}$  См/см при 373 К (механохімічний метод) [27,28]. Загалом провідність сполук MSnF<sub>4</sub> сильно залежить від методу синтезу та його умов. Так в статті [29], BaSnF<sub>4</sub> був синтезований за допомогою сучасного методу синтезу – іскрового плазмового спікання. Після оптимізації параметрів була досягнута іонна провідність на порядок вище ( $4,6 \cdot 10^{-3}$  См/см).

Повідомляється, що при включенні додаткового SnF<sub>2</sub> до структури BaSnF<sub>4</sub> збільшується електропровідність [30]. Так, заміщення 6 мол. % Ba атомами Sn збільшило електропровідність із  $3,4 \cdot 10^{-3}$  до  $4,1 \cdot 10^{-3}$  См/см за кімнатної температури (Ba<sub>0,94</sub>Sn<sub>1,06</sub>F<sub>4</sub>, синтезований механохімічним методом). При чому заміщення атомів Sn на Ba, зменшувало електропровідність. Структурний аналіз показав, що структура є ізотипною до BaSnF<sub>4</sub>. Більш повну картину щодо даної залежності було представлено в роботі [31]. Було досліджено заміщення Ba атомами Sn до 23 мол. %. Дані зразки твердих розчинів було отримано твердофазним методом шляхом спікання фторидів

барію та стануму. Найвищу провідність виявляє зразок із найбільшим заміщенням барію –  $\text{Ba}_{0,77}\text{Sn}_{1,23}\text{F}_4$ , що досягає  $6,80 \cdot 10^{-3}$  при 573 К, що є значно більшим за провідність  $\text{BaSnF}_4$  ( $6,96 \cdot 10^{-4}$ ), синтезованого в тих же умовах,

Подібно до лужноземельних та рідкоземельних фторидів, провідність для даних матеріалів ( $\text{MSnF}_4$ ) можна додатково збільшити шляхом введення гетеровалентних замісників, що збільшить кількість міжвузлових фтор-іонів або аніонних вакансій.

Добре досліджені тверді розчини для  $\text{PbSnF}_4$ . Було проведено загальне дослідження впливу заміщення іонів  $\text{Pb}^{2+}$  на рідкоземельних елементів Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd на провідні властивості утворених твердих розчинів [32]. Зразки фторидпровідних фаз було отримано твердофазним методом. Встановлено, що заміщення від 7 до 20 мол. % іонів плюмбуму іонами  $\text{Ln}^{3+}$  значно підвищує електропровідність у порівнянні з вихідною сполукою. При цьому введення невеликої кількості рідкісноземельних іонів ( $\leq 7$  мол. %) знижує провідність на порядок у порівнянні з  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , провідність якого становить  $1,88 \cdot 10^{-2}$  См/см за 573 К. Найвищі значення електропровідності мають тверді розчини складу  $\text{Pb}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{SnF}_{4,1}$  ( $4,08 \cdot 10^{-2}$  См/см) та  $\text{Pb}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{SnF}_{4,15}$  ( $7,97 \cdot 10^{-2}$  См/см) та  $\text{Pb}_{0,87}\text{Y}_{0,13}\text{SnF}_{4,13}$  (0,21 См/см) за 573 К.

В системі  $x\text{MF}-(1-x)\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) утворюються тверді розчини  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) ізоструктурні  $\text{PbSnF}_4$  [33]. В цій системі найвищу провідність ( $(7,72 - 9,32) \cdot 10^{-2}$  См/см за 573 К) та найменшу енергію активації провідності в інтервалі високих температур мають зразки складу  $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$ ,  $\text{Li}_{0,07}\text{Pb}_{0,93}\text{SnF}_{3,93}$  та  $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$ . Водночас заміщення частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  катіонами  $\text{Na}^+$  знижує провідність через утворення додаткової фази  $\text{NaSn}_2\text{F}_5$ .

Тверді розчини на основі  $\text{BaSnF}_4$  менш досліджені. Повідомляється про включення ітрію (Y) до структури  $\text{BaSnF}_4$  [34]. Тверді розчини були синтезовані твердофазовим методом в діапазоні заміщення до 10 мол. %. Спостерігалось збільшення електропровідних властивостей із збільшенням

кількості ітрію в твердому розчині  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ . Максимальні провідні властивості були досягнуті для фази  $Ba_{0,90}Y_{0,10}SnF_{4,10}$ , для якої провідність дорівнює  $1,53 \cdot 10^{-3}$  См/см при 353 К, що є на декілька порядків вищим порівняно із провідністю ( $1,8 \cdot 10^{-3}$  См/см) вихідної сполуки  $BaSnF_4$ .

Окремо синтезовано та досліджено електродні властивості твердого розчину  $Ba_{0,95}Ce_{0,05}SnF_{4,05}$ , в якому заміщено 5 мол. % барію на церій [35]. Твердий електроліт був одержаний співосадженням. Виявляє в 3,5 рази більшу провідність, ніж у  $BaSnF_4$ , що становить  $5,2 \cdot 10^{-3}$  См/см за кімнатної температури.

Досліджений вплив включення неодиму до структури  $BaSnF_4$  [36]. Було проаналізовані тверді розчини, що утворювалися в системі  $Ba_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ) співосадженням фторидів. Найкращою електропровідністю характеризується твердий розчин складу  $Ba_{0,98}Sr_{0,02}F_{2,98}$  (2 %  $NdF_3$ ), що досягає  $5,8 \cdot 10^{-4}$  См/см за кімнатної температури.

Отже, сполуки основані на  $MSnF_4$  (M – Ba, Pb) завдяки своїй структури володіють найкращими електропровідними властивостями серед всіх фторид-іонних електролітів. Вони можуть досягати значень  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  за кімнатної температури і  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  за вищих температур.

#### 1.4. Висновки

Унікальні властивості фтору роблять його перспективним носієм для передачі заряду в акумуляторах. Він є досить поширеним елементом в земній корі, має високі теоретичні значення гравіметричної та об'ємної густини енергії та характеризується широким вікном електрохімічного потенціалу.

Фтор утворює численні сполуки з високою іонною провідністю. Найкращі провідні властивості демонструють фториди металів зі структурами флюориту та тісоніту. Зазвичай флюоритові структури характерні для

фторидів лужноземельних металів, а тісонітові — для трифторидів рідкісноземельних елементів.

Особливий інтерес викликають фторидпровідні матеріали, створені на основі фторидів плюмбуму (Pb) та барію (Ba) із фторидом стануму у вигляді  $M\text{SnF}_4$  (M – Ba, Pb). Вони відрізняються значною фторид-іонною провідністю за кімнатної температури, що зумовлено наявністю неподіленої електронної пари на атомі Sn, яка викликає поляризованість та деформованість електронної оболонки.

Попри значний обсяг досліджень, накопичених щодо іонної провідності фторидів з флюоритовою та тісонітовою структурами, залишається недостатньо вивченим взаємозв'язок між складом, будовою та структурою фаз на основі фторидів барію й стануму. Особливо недостатньо досліджена електропровідність твердих розчинів, що утворюються при включенні гетеровалентних атомів рідкісноземельних елементів до тетрафторостанат (IV) барію.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА АНАЛІЗУ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 2.1. Коротка характеристика використаних реактивів

Для отримання твердих розчинів були використані реактиви з достатнім вмістом основної речовини:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99%),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99.95%),  $\text{SnF}_2$  (99%),  $\text{NH}_4\text{F}$  (99%).

Оксид лантану ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) – тверда кристалічна речовина білого кольору, яка не розчиняється у воді. Молекулярна маса цього оксиду дорівнює 325,8 г/моль. Температура плавлення становить біля 2300 °С.

$\text{La}_2\text{O}_3$  поглинає вологу з повітря, перетворюючись в гідроксид лантану. Оксид та гідроксид лантану розчиняються в кислих розчинах з утворенням солей відповідних кислот, що є найбільш зручним способом отримання солей  $\text{La}^{3+}$  іонів.

Лантан використовують у металургії як добавку до алюмінію, заліза, сталі та інших металів для покращення фізичних властивостей сплавів. Сполуки лантану застосовують в оптиці, зокрема у виробництві скла та дисплеїв. У високотехнологічній промисловості La дедалі частіше використовується, зокрема в електрохімії, наприклад, в негативних електродах нікель-метал-гідридних акумуляторів, де його головна функція — зберігання водню. Як рідкоземельний елемент, лантан додають до фторидпровідних матеріалів для підвищення електропровідності, причому серед інших елементів він демонструє найвищу ефективність, що було визначено на основі літературного огляду.

Оксид лантану належить до малотоксичних сполук, проте при контакті з ним можливе подразнення шкіри та очей. Тривале або інтенсивне впливання може спричинити дискомфорт або локальні запалення, тому під час роботи з цією речовиною рекомендується дотримуватися стандартних заходів безпеки.



Барій нітрат є неорганічною сіллю, яка утворює безбарвні або білі кристали. Як і всі нітрати, розчинний у воді (10,5 г/100 мл при 25 °С). Погано розчиняється у спирті та ацетоні. Плавиться із розкладанням на оксиди азоту та барію при 590 °С.

Використовується у піротехнічній промисловості для створення зелених вогнів, а також у виробництві спеціальних оптичних матеріалів. У синтезі твердих електролітів барій нітрат може бути джерелом іонів барію для створення іонопровідних матеріалів.

Як і більшість солей барію, барій нітрат відноситься до досить токсичних речовин, особливо при прийомі його всередину та вдиханні. Хоча контакт зі шкірою або очима менш шкідливий, ніж проковтування або вдихання, він все одно може призвести до подразнення, почервоніння та болю.

Фторид стануму (II) ( $\text{SnF}_2$ ) – безбарвна кристалічна речовина. Добре розчинний у воді (35 г/100 г при 20 °С). У водних розчинах частково гідролізується, утворюючи гідроксофториди олова. Температура плавлення 213 °С.

У промисловості станум (II) фторид відомий завдяки застосуванню у складі зубних паст, де він запобігає карієсу завдяки створенню захисного шару на емалі зубів. Останнім часом використовується у створенні електролітів із структурою  $\text{MSnF}_4$  (M – Pb, Ba), які завдяки іонам стануму ( $\text{Sn}^{2+}$ ) відзначаються високою провідністю.

Станум фторид є малотоксичним. Тривале вдихання його пилу може викликати подразнення дихальних шляхів. При попаданні на шкіру або слизові оболонки може спричинити локальне подразнення

Амоній фторид являє собою дрібнокристалічну білу речовину з молекулярною масою 37.04 г/моль. Добре розчинний у воді (83 г/100 мл при 20 °С), утворюючи слабокислий розчин. Температура плавлення амоній фториду близько 167 °С, але при нагріванні понад цю межу він розкладається, утворюючи аміак ( $\text{NH}_3$ ) та гідроген фторид (HF).

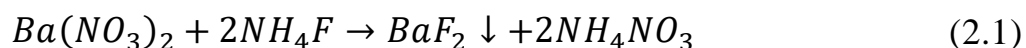
Одним із ключових напрямів його застосування є травлення скла та кремнієвих поверхонь. Амоній фторид широко використовується в лабораторії для синтезу інших сполук, особливо фторидів за обмінним механізмом.

Амоній фторид є високотоксичною речовиною, яка може спричинити важкі хімічні опіки при потраплянні на шкіру або слизові оболонки. Пари речовини подразнюють дихальні шляхи, а її вдихання у великих концентраціях може викликати серйозне отруєння.

## 2.2. Синтез твердих розчинів у системі $BaF_2-SnF_2$

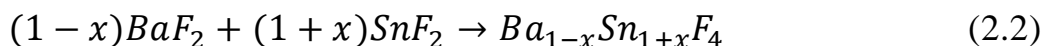
Синтез відбувався у два етапи. Спочатку осаджували чистий барій фторид ( $BaF_2$ ) шляхом додавання розчину барій нітрату ( $Ba(NO_3)_2$ ) до розчину амоній фториду ( $NH_4F$ ). Для цього були приготовлені 0.1 М розчини цих солей розчиненням їх еквівалентної кількості в водно-спиртовому розчині, що зумовлює більш повне осадження фторидів, оскільки їх розчинність в етанолі нижче.

Рівняння взаємодії виглядає наступним чином (рівняння 2.1):



Отриманий осад відокремлювали за допомогою центрифуги, потім ретельно промивали дистильованою водою для видалення залишків реакційних компонентів і піддавали сушінню на повітрі при температурі 333 К протягом 24 годин.

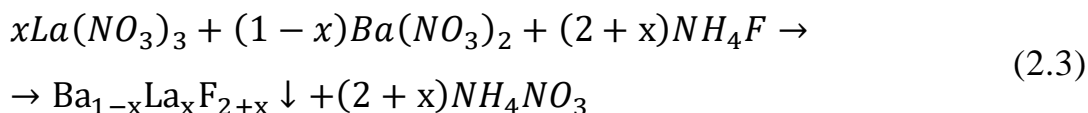
Наступним етапом був синтез системи  $BaF_2-SnF_2$  твердофазним методом шляхом спікання отриманого барій фториду із станум(II) фторидом ( $SnF_2$ ) у відповідних розрахованих кількостях для утворення твердих розчинів складу  $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ . Були взяті такі значення  $x$ : 0,10; 0,14; 0,20, що відповідають співвідношенням  $SnF_2$  до  $BaF_2$ , як 55:45; 53:47; 60:40. Процес відбувається за схемою (рівняння 2.2):



Синтез здійснювали в атмосфері аргону при температурі 773 К протягом 30 хвилин, після чого зразок охолоджували в умовах вимкненої печі до кімнатної температури.

### 2.3. Синтез твердих розчинів у системі BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-SnF<sub>2</sub>

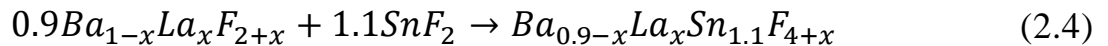
Синтез даної системи також здійснювали у дві стадії. На першому етапі ми синтезували тверді розчини складу Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> методом співосадження, де  $x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12$ . При значенні  $x$  понад 0,12 однофазні продукти цим методом отримати не вдалося, що обмежило досліджуваний діапазон концентрацій. Синтез проводили за схемою (рівняння 2.3):



Для цього синтезу були приготовлені 0.1 М розчин лантан нітрату (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) розчиненням оксиду лантану (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в концентрованій нітратній кислоті з подальшим розведенням водно-спиртовим розчином; 0.1 М розчини барій нітрату Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та амоній фториду (NH<sub>4</sub>F) за допомогою розчинення еквівалентної кількості відповідних солей в водно-спиртовому розчині. Приготовлені розчини змішували в розрахованих пропорціях і перемішували на магнітній мішалці протягом 10 хв. Потім отриману суміш додавали по краплям до розчину NH<sub>4</sub>F взятого з семикратним надлишком для повного сумісного осадження фторидів барію та лантану. Осад відокремлювали центрифугуванням, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі при 333 К протягом 24 годин.

Другим етапом була взаємодія отриманих твердих розчинів з SnF<sub>2</sub> твердофазним методом. Для отримання нестехіометричних фаз складу Ba<sub>0.9</sub>-

$x\text{La}_x\text{Sn}_{1.1}\text{F}_{4+x}$ , співвідношення твердих розчинів до станум фториду було як 45 до 55. Схема процесу буде мати вигляд:



Синтез проводили в атмосфері аргону при температурі 773 К протягом 30 хвилин, після чого зразок охолоджували у вимкненій печі до кімнатної температури.

З отриманих зразків виготовляли таблетки шляхом пресування під тиском 10 атм, які мали діаметр 8 мм та товщину 1,6 мм для подальшого вимірювання електропровідності.

## 2.4. Методи аналізу синтезованих матеріалів

### 2.4.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) – це неруйнівний, швидкий якісний і кількісний метод аналізу чистих і багатокомпонентних сумішей, який вимагає мінімальної підготовки зразків. Через століття після відкриття рентгенівська дифракція залишається потужним і універсальним методом, широко застосовуваним для дослідження фазового складу, структури та мікроструктури кристалічних матеріалів [37,38].

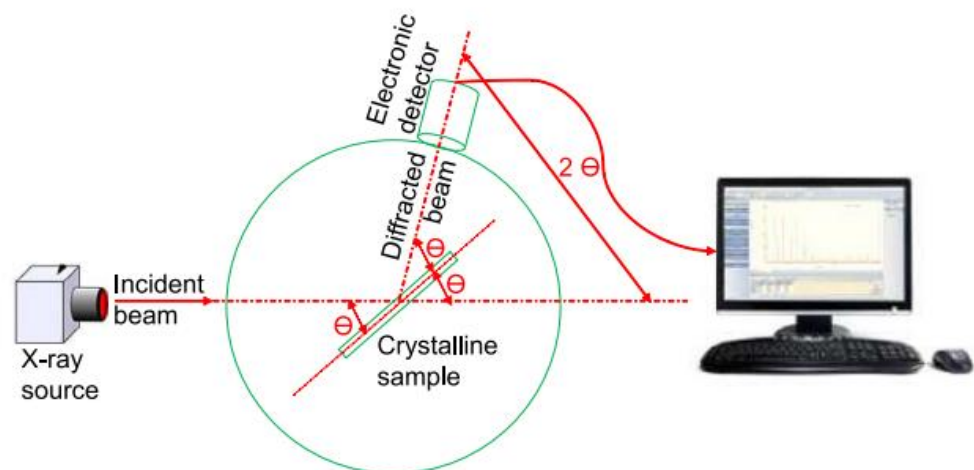
Метод заснований на взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами та ядрами атомів речовини, які зумовлюють розсіювання рентгенівського променя. Дифракція, що виникає, коли промені проходять через правильну періодичну структуру, описується законом Брегга. Він говорить, що умови конструктивної інтерференції рентгенівських променів в кристалічній решітці визначаються за допомогою рівняння 2.5 [38,39]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta, \quad (2.5)$$

Де  $n$  – порядок дифракційного піку (зазвичай 1 для первинних піків);

$\lambda$  — довжина хвилі падаючого рентгенівського випромінювання;  
 $d$  — відстань між ґратками площин кристалів;  
 $\theta$  — кут між падаючими рентгенівськими променями і площиною кристала.

Прилад для РФА називається дифрактометром. Він складається із джерела рентгенівського випромінювання, монохроматора для вибору довжини хвилі, щілин для регулювання форми променя, зразка і детектора (рис. 2.1). Як джерело рентгенівського випромінювання використовують герметичну трубу, в якій випромінювання виникає в результаті гальмування прискорених електронів, що летять з вольфрамового катода, поверхнею мідного анода. Рентгенівські промені проходять через систему щілин для отримання розбіжного пучка, або через коліматор для створення паралельного пучка, який взаємодіє з кристалічним зразком. Потім дифраговані рентгенівські промені збирають за допомогою детектора, який реєструє інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів як функцію дифракційного кута ( $2\theta$ ) [38]. Графічне зображення цієї залежності називають дифрактограмою.



**Рис. 2.1** Схема приладу РФА [37]

Дифрактограми дають можливість ідентифікувати матеріали через порівняння отриманого графіка з бібліотекою стандартів Об'єданого комітету

зі стандартів порошкової дифракції (JCPDS). Завдяки такому зіставленню вдається провести швидкий і точний якісний аналіз матеріалів.

Основними параметрами кристалічної структури являється тип кристалічної ґратки (сингонія, ґратка Браве) та просторова група. Всього існує 7 сингоній (триклінна, моноклінна, ромбічна, тетрагональна, тригональна, гексагональна, кубічна), які можуть мати різні види центрувань (примітивна (P), базоцентрована (C), об'ємцентрована (I), гранецентрована (F)), що утворює 14 просторових ґраток Браве. Просторові групи представляють опис симетрії кристалів. Це способи, за допомогою яких можна змінити орієнтацію кристала без зміни положення атомів у ньому. Зміни в орієнтації включають зміну кристалічної структури, а також відбиття на місці, обертання навколо осі, послідовну обертову інверсію або інверсію навколо центру [40].

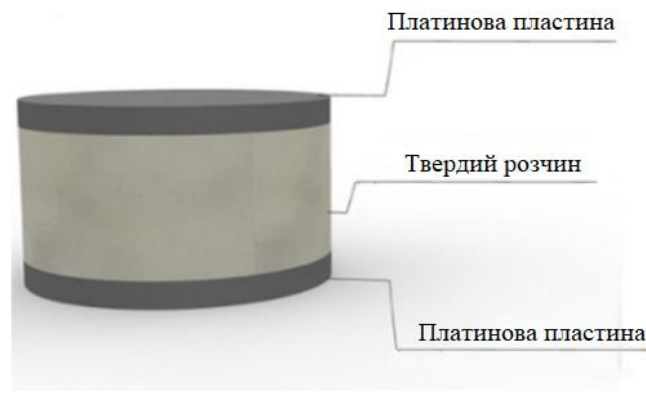
Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$  – випромінюванням. Інтервал кутів складав від 10 до 80 град з кроком 0,04 град. і експозицією 3 с на кожну точку. Для обробки дифрактограм використовували комп'ютерні програми Match та UnitCell.

#### ***2.4.2. Зміннострумовий метод***

Метод змінного струму підходить для аналізу різних типів твердих матеріалів — іонних, напівпровідникових і змішаних. Він особливо ефективний для вивчення процесів перенесення заряду в іонних провідниках [41]. Цей метод є доступним і ефективним для визначення електропровідності твердих розчинів, що робить його оптимальним вибором для наших досліджень.

Метод полягає у застосуванні змінного струму через досліджений матеріал, який розміщений між двома електродами, та визначенні опору електрохімічної комірки. Як електрод використовується платина, оскільки є

хорошим провідником електрики та тепла, а також характеризується високою хімічною стабільністю. Схема комірки представлена на рис. 2.2.



**Рис. 2.2** Схема двохелектродної комірки

Вимірювання проводили за допомогою широкосмугового пристрою діелектричного спектрометру RLC E7-30. Прилад має діапазон частот від 25 Гц до 3 МГц, діапазон напруги від 5 мВ до 1 В. Дозволяє визначати провідність у межах 0,001 нСм – 10 См.

Визначення опору зразків фторидних матеріалів проводили при напрузі 10 мВ та частоті 100 кГц. Дане значення напруги було обране, щоб уникнути застосування великих струмів до зразка, а частоту встановили на основі попередніх імпедансних вимірювань.

Методика визначення включає полірування платинових електродів, що забезпечує кращий контакт із матеріалом для отримання точних результатів вимірювань. Далі попередньо пресовані полікристалічні зразки розміщували між електродами відповідно до схеми на рис. 2.2 в просту камеру. Її нагрівали в печі до 623 К та після термостатування в режимі охолодження проводилися вимірювання опору в залежності від температури. Діапазон температур для досліджень складав від 298 К до 623 К з кроком 10 К, що давало можливість детально простежити зміну опору при поступовому охолодженні зразка.

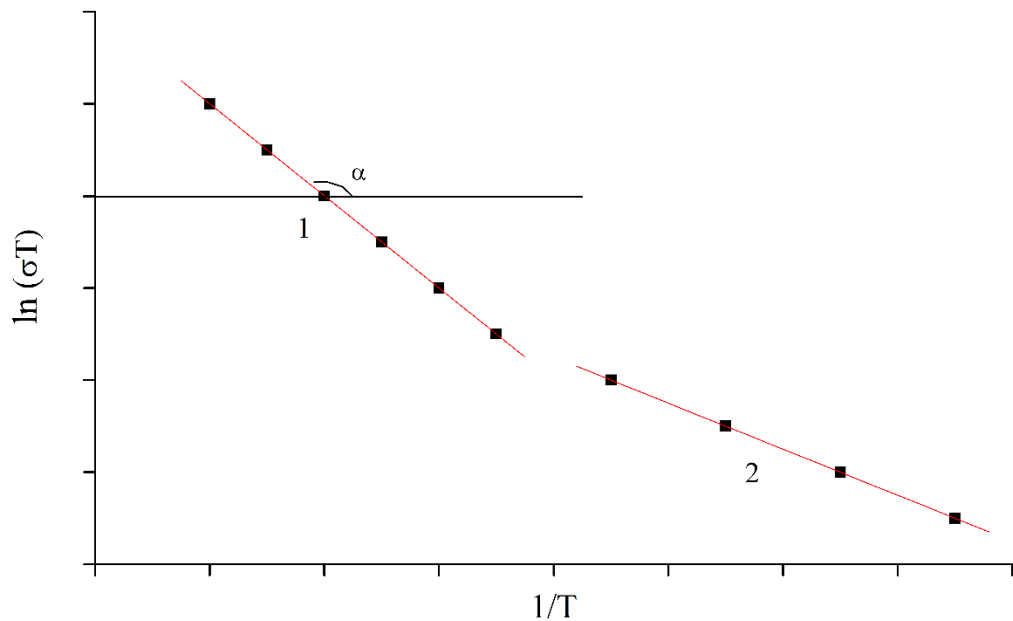
Питому електропровідність, яка характеризує здатність тіла проводити електричний струм, визначали за рівнянням 2.6.

$$\sigma = \frac{l}{s} \cdot R \quad (2.6)$$

де  $l$  – товщина зразку,  $s$  – площа контакту,  $R$  – активний опір

Результати представляли у вигляді графіка в системі координат  $\lg \sigma - 1000/T$ , що прекрасно показує залежність провідності від температури.

Іншим показником провідності являється енергія активація ( $E_a$ ), що є енергією, яку необхідно затратити для виникнення електропровідності. Значення енергій активації іонної провідності синтезованих твердих розчинів визначали графічним методом (рис. 2.3).



**Рис. 2.3** Графічний спосіб визначення

Шляхом розрахунку за кутом нахилу лінійних ділянок апроксимованих температурних залежностей провідності в координатах  $\ln \sigma T - 1/T$ . Енергію активації окремо визначали для високотемпературної (1) та низькотемпературної областей.

В основі цього метода лежить рівняння Арреніуса-Френкеля (рівн. 1.8) в логарифмічному виді (рівняння 2.7):

$$\ln \sigma T = -\frac{\Delta E_a}{kT} + \ln \sigma_0, \quad (2.7)$$



де  $\sigma_0$  – передекспоненціальний множник,  $\Delta E_a$  – енергія активації провідності,  $k$  – стала Больцмана.

Власне енергію активації визначали з рівняння 2.8, в якому  $\alpha$  являється кутом нахилу прямої:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta E_a}{kT} \quad (2.8)$$

Графічні побудови, а також обробку отриманих результатів, що включає апроксимацію та аналіз залежностей, виконували в програмному середовищі Origin.

## РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 3.1. Аналіз системи $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$

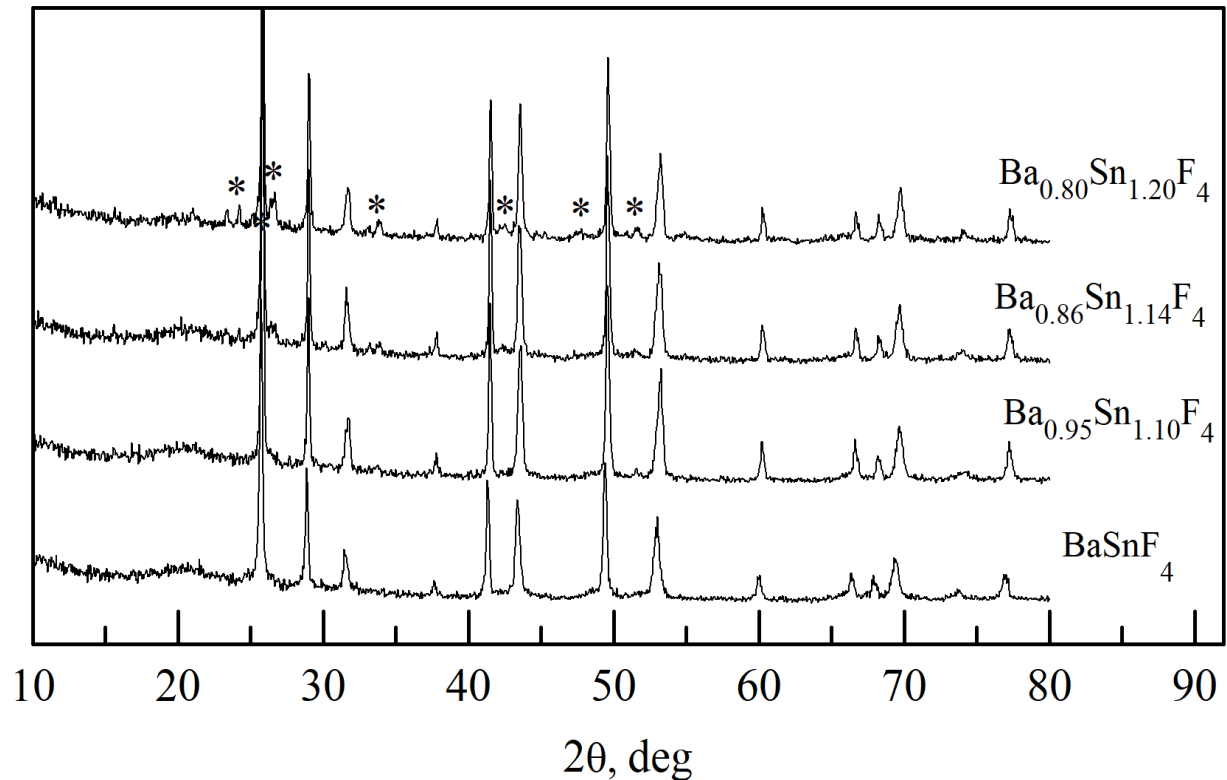
Попередньо ми провели дослідження твердих розчинів системи  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{SnF}_2)_x$ , що дозволило визначити оптимальний склад фторидного матеріалу з урахуванням його структури та властивостей. Це стало основою для подальшого дослідження системи з додаванням лантану.

Синтез зразків фторидних матеріалів здійснювався за твердофазним методом, який детально описано в пункті 2.2.

#### 3.1.1. Структура твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_4$

Дослідження структури проведено рентгенофазовим методом. Результати аналізу, що представляють собою дифрактограми зразків, наведені на рис. 3.1. Згідно нею синтезовані зразки є ізоструктурними до  $\text{BaSnF}_4$  (JCPDS № 00-038-0738), що говорить про збереження структури та утворення твердих розчинів. Одержані тверді розчини мають тетрагональну кристалічну ґратку ( $P4/nmm$ ).

За допомогою аналізу дифрактограм було встановлено, що розраховані об'єми елементарних комірок твердих розчинів поступово зменшуються зі збільшенням відхилення від стехіометричного складу. Це зменшення об'єму зумовлене відмінністю в іонних радіусах катіонів: для  $\text{Ba}^{2+}$  цей показник становить 0,135 нм, тоді як для  $\text{Sn}^{2+}$  – 0,095 нм. Різниця у розмірах іонів призводить до ущільнення кристалічної ґратки при заміщенні, що відображається на структурних параметрах та об'ємі елементарної комірки.



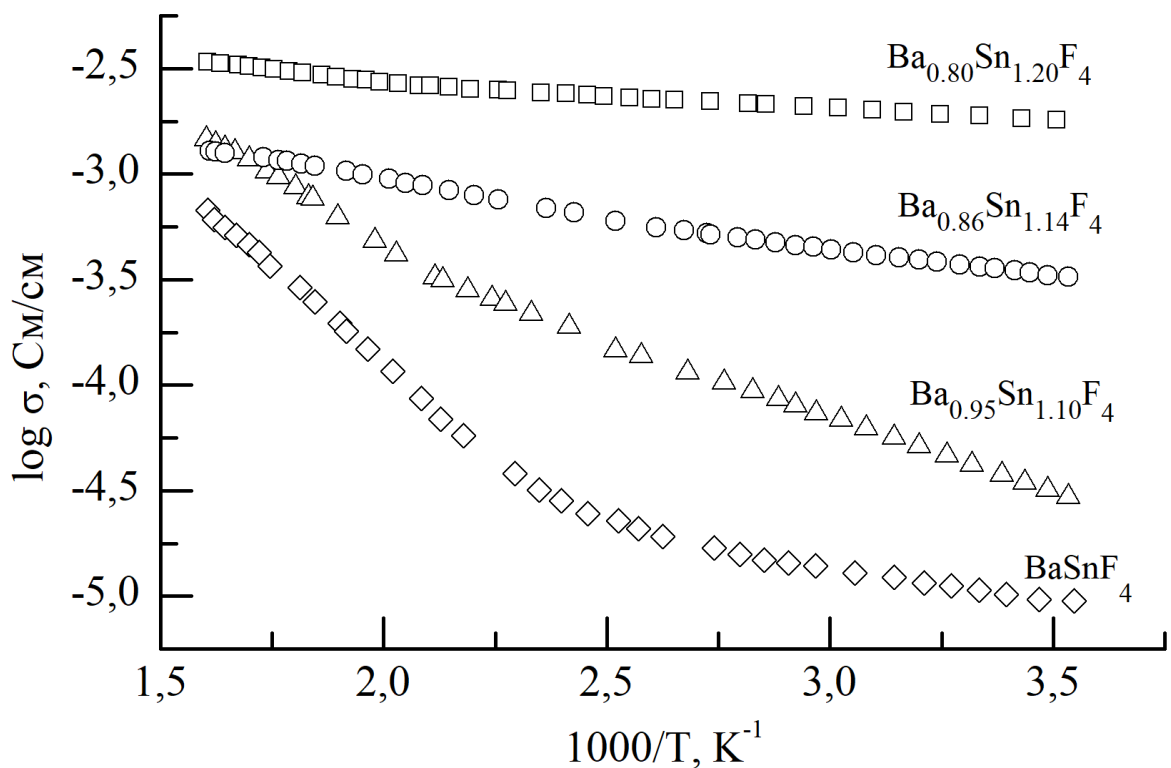
**Рис. 3.1** Дифрактограми твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$

Зі збільшенням рівня заміщення атомів барію на станум в кристалічній структурі зразків спостерігається утворення додаткових домішкових фаз. Це явище обумовлене значним надлишком станум фториду в процесі синтезу. У випадку зразка із найбільшим заміщенням (20 мол %) –  $Ba_{0,8}Sn_{1,2}F_4$  з'являються яскраво виражені додаткові піки (\*), що добре помітні на рентгенівській дифрактограмі (рис. 3.1). Такі піки свідчать про формування домішкових фаз, які не входять до основної структури

### **3.3.2. Електропровідні властивості твердих розчинів $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$**

Електропровідність була визначена зміннострумовим методом, що детальніше описано в пункті 2.4.2. Результати представляють собою значення електропровідності за різних температурних умов. На рис. 3.2 відображено графік залежності логарифму питомої провідності від оберненої температури

для синтезованих твердих розчинів. Згідно графіку наглядно видно, що результати дослідження електропровідності синтезованих фаз чітко вказують на те, що збільшення вмісту катіону стануму у вихідній сполуці позитивно впливає на провідність матеріалу. Так, серед усіх отриманих фаз найвищими значеннями електропровідності відрізняється твердий розчин  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sn}_{1,20}\text{F}_4$ , який досягає питомої провідності  $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при температурі 623 К і  $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при 285 К. Ці показники значно перевищують електропровідність вихідного зразка  $\text{BaSnF}_4$ , де при 623 К провідність становить лише  $\sigma = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ , а при 285 К також  $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ . Таким чином, досягнуте збільшення провідності особливо помітне за кімнатної температури, де приріст становить кілька порядків.



**Рис. 3.2** Політерми електропровідності твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$

Збільшення електропровідності в досліджуваних зразках можна пояснити підвищенням вмісту катіонів стануму, які мають стереоактивну неподілену електронну пару. Ця особливість катіонів  $\text{Sn}^{2+}$  суттєво впливає на

електрофізичні властивості системи, сприяючи більшій рухливості аніонів  $F^-$  та їх кращому розподілу у межах аніонної підґратки.

Таким чином, встановлено, що найвищі значення електропровідності серед досліджених фаз має твердий розчин  $Ba_{0,8}Sn_{1,2}F_4$ , який демонструє електропровідність  $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-3}$  См/см при температурі 623 К та  $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}$  См/см при 285 К. Однак при синтезі цього розчину утворюються додаткові домішкові фази, що виникають через значний надлишок фториду стануму, який негативно впливає на властивості системи  $BaF_2-LaF_3-SnF_2$ . У результаті оптимальним з точки зору складу виявився твердий розчин з формулою  $Ba_{0,9}Sn_{1,1}F_4$ , що не містить домішкових фаз і володіє покращеними електропровідними характеристиками порівняно з вихідним  $BaSnF_4$ . Саме це дозволяє його використовувати в якості бази для подальших досліджень в системі  $BaF_2-LaF_3-SnF_2$ .

### 3.2. Аналіз системи $BaF_2-LaF_3-SnF_2$

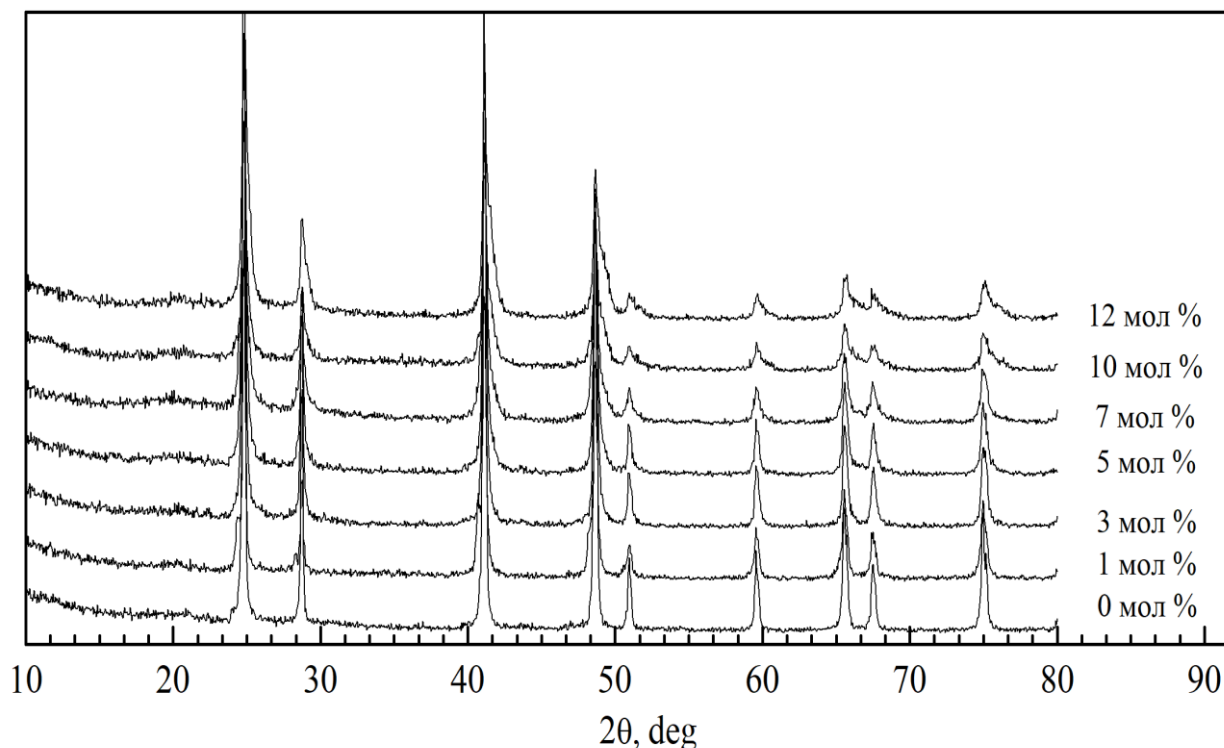
Наступним етапом досліджень було включення іонів лантану до складу фторидного матеріалу складу  $Ba_{0,9}Sn_{1,1}F_4$ . Додавання гетеровалентного замісника до складу відбувалося у різних кількостях (x), внаслідок чого система набуває вигляду  $Ba_{0,9-x}La_xSn_{1,1}F_{4+x}$ .

Синтез зразків фторидних матеріалів здійснювався за твердофазним методом, який детально описано в п. 2.2. Крім основної системи, синтез передбачає утворення проміжної системи  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ .

#### 3.2.1. Структура твердих розчинів $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$

Для якісного контролю синтезу отриманих зразків було проведено рентгенофазовий аналіз зразків для проміжної системи  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ . Отримані дифрактограми представлені на рис. 3.3. Детальний аналіз отриманих даних

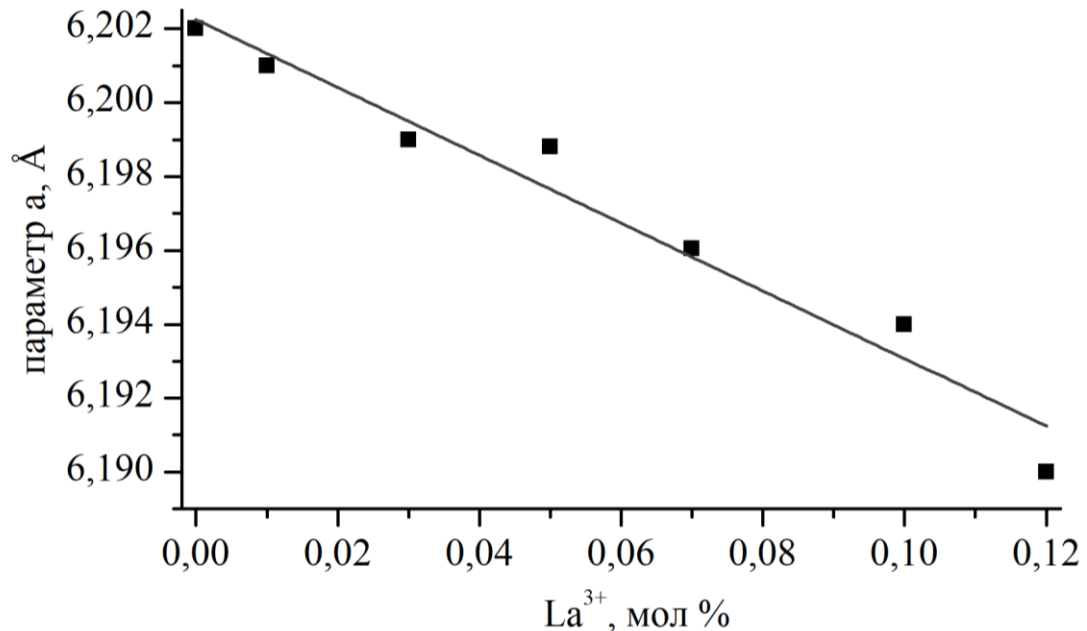
дозволяє зробити висновок, що синтезовані зразки зберігають ізоструктурність із структурою  $\text{BaF}_2$ , що підтверджується порівнянням з еталоном JCPDS № 00-004-0452. Це свідчить про збереження початкової кристалічної структури та успішне утворення твердих розчинів. Одержані тверді розчини мають кубічну кристалічну ґратку з просторовою групою  $Fm\bar{3}m$ .



**Рис. 3.3** Рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

За допомогою рентгенофазового методу також було визначено розмір елементарних комірок для одержаних твердих розчинів. Результати дослідження показали, що розмір елементарних комірок зразків демонструє лінійну тенденцію до зменшення зі збільшенням концентрації замісника, що можна чітко спостерігати на графіку (рис. 3.4). Це явище пояснюється відмінністю в іонних радіусах між катіонами, які беруть участь у заміщенні: іонний радіус для  $\text{Ba}^{2+}$  становить 0,135 нм, у той час як для  $\text{La}^{3+}$  він дорівнює лише 0,076 нм. Через цю відмінність у розмірах іонів спостерігається

ущільнення кристалічної ґратки, що й зумовлює зменшення параметрів комірки. Зменшення розміру комірки слугує підтвердженням успішного заміщення атомів барію катіонами лантану, що вказує на утворення стабільних структур із заданим складом.

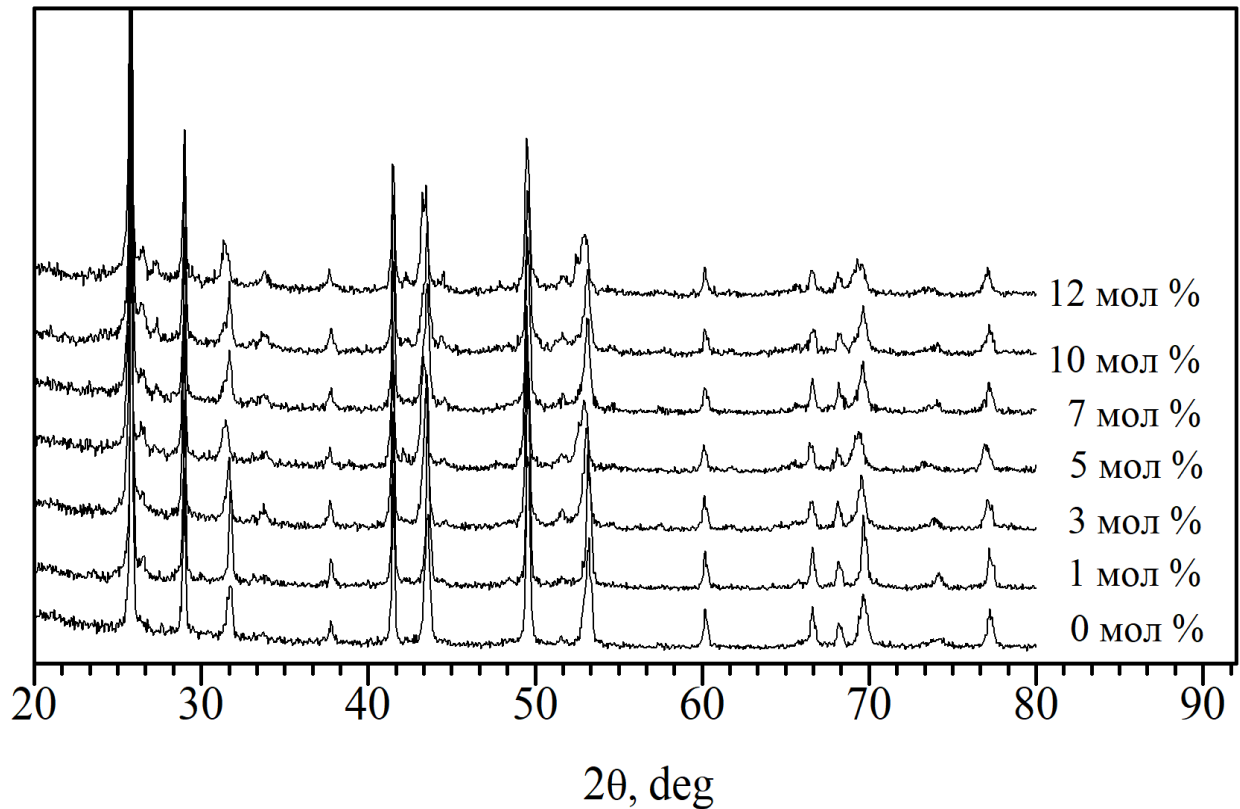


**Рис. 3.4** Залежність розміру елементарних комірок синтезованих фаз  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  від концентрації замісника

### 3.2.2. Структура та електропровідність твердих розчинів

#### $Ba_{0,9-x}La_xSn_{1,1}F_{4+x}$

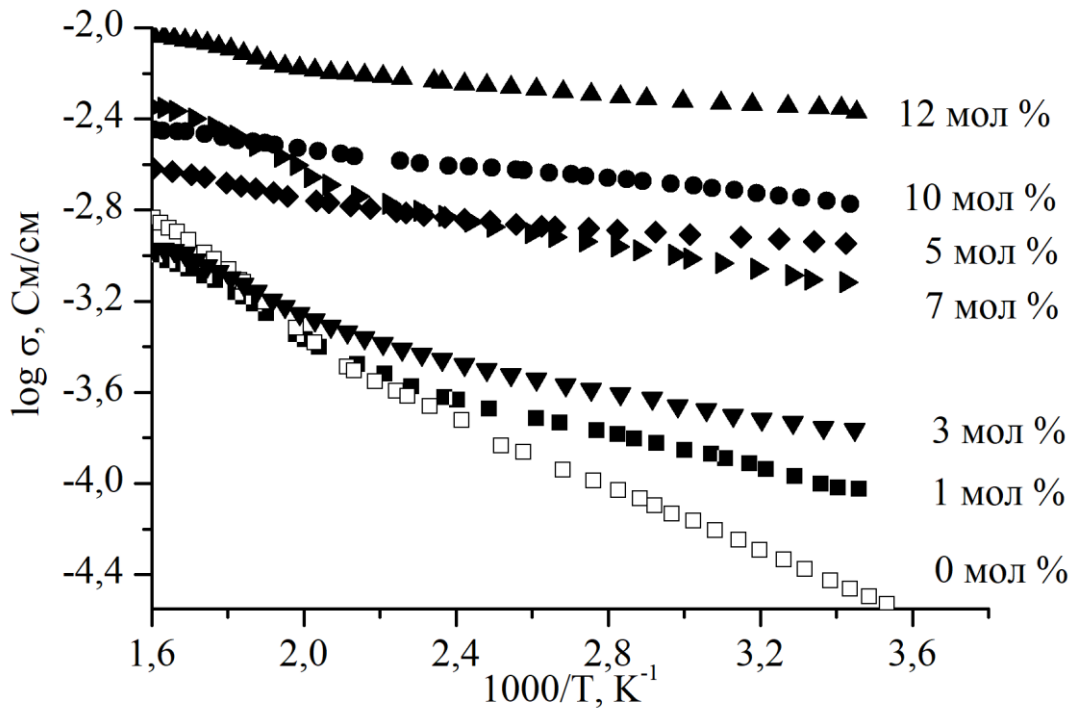
На основі системи  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  були синтезовані зразки фторидпровідних фаз складу  $Ba_{0,9-x}La_xSn_{1,1}F_{4+x}$  в інтервалі  $0 < x \leq 0,12$ . На основі рентгенофазового аналізу встановлено, що всі отримані зразки мають ізотипну структуру до  $BaSnF_4$  відповідно до еталону JCPDS № 00-038-0738, що підтверджує успішність синтезу твердих розчинів (рис. 3.5). Новоутворені тверді розчини характеризуються стабільною тетрагональною кристалічною ґраткою з просторовою групою  $P4/nmm$ .



**Рис 3.5** Дифрактограми нестехіометричних фаз  $\text{Ba}_{0,9-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1,1}\text{F}_{4+x}$

Електропровідні властивості синтезованих зразків були досліджені в широкому діапазоні температур і складів. Результати досліджень показали, що електропровідність синтезованих зразків помітно збільшується із зростанням температури, а також зі збільшенням вмісту катіонів лантану у їх складі, що представлено на рис. 3.6. Введення лантану в структуру твердої фази сприяє збільшенню концентрації міжвузлових фторид-іонів, які відіграють ключову роль у забезпеченні іонної провідності. Особливо помітне зростання електропровідності спостерігається при заміщенні барію лантаном на рівні понад 5 мол. %. Максимальні значення провідності були досягнуті для фази складу  $\text{Ba}_{0,78}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,12}$ , яка має провідність  $9,22 \cdot 10^{-3}$  См/см при 623 К та  $4,26 \cdot 10^{-3}$  См/см при кімнатній температурі. Особливо збільшується питома провідність за кімнатної температури, що є важливим для потенційного використання цих матеріалів як електролітів у акумуляторах.





**Рис 3.6** Політерми провідності твердих розчинів  $\text{Ba}_{0,9-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1,1}\text{F}_{4+x}$

Енергія активації провідності синтезованих фаз менша, ніж у вихідної фази  $\text{Ba}_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,00}$ . Загалом спостерігається зменшення енергії активації зі збільшенням вмісту замісника (табл. 3.1). Дана закономірність характерна як для високотемпературної області, так і для низькотемпературної. Зменшення енергії активації сприяє більш кращій провідності.

**Таблиця 3.1** Значення енергії активації електропровідності отриманих фаз  $\text{Ba}_{0,9-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1,1}\text{F}_4$

Зразки	T	$\Delta E_a$ , eV
$\text{Ba}_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,00}$	624–415	0,284
	415–282	0,168
$\text{Ba}_{0,89}\text{La}_{0,01}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,01}$	622–414	0,219
	414–288	0,104
$\text{Ba}_{0,87}\text{La}_{0,03}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,03}$	623–432	0,192
	432–289	0,088

$\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,05}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,05}$	624–441	0,108
	441–292	0,054
$\text{Ba}_{0,83}\text{La}_{0,07}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,07}$	624–446	0,197
	446–290	0,087
$\text{Ba}_{0,80}\text{La}_{0,10}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,10}$	623–449	0,091
	449–296	0,061
$\text{Ba}_{0,78}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,12}$	623–492	0,128
	492–296	0,056

Найбільшу провідність має зразок складу  $\text{Ba}_{0,78}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_4$ , який досягає  $9,22 \cdot 10^{-3}$  См/см при 623 К та  $4,26 \cdot 10^{-3}$  См/см за кімнатної температури. Це значно перевищує вихідний  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sn}_{1,1}\text{F}_4$ , питома провідність якого  $1,46 \cdot 10^{-3}$  за 624 К та  $2,94 \cdot 10^{-5}$  за 282 К, забезпечуючи зростання у 6,3 рази за високої температури та на кілька порядків за кімнатної температури. Енергія активації провідності синтезованих зразків менша у порівнянні з вихідною фазою  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sn}_{1,1}\text{F}_4$ , що є доказом кращих електропровідних властивостей.

## ВИСНОВКИ

1. На основі літературного огляду проведено дослідження сучасного стану фторидпровідних електролітів. Показано, що найкращими електродними властивостями володіють сполуки із структурою флюориту та тисоніту.
2. У ході проведених досліджень синтезовано фторпровідні фази  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sn}_{1,1}\text{F}_4$ ,  $\text{Ba}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  та  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sn}_{1,2}\text{F}_4$  з тетрагональною кристалічною ґраткою (пр. гр.  $P4/nmm$ ).
3. Встановлено, що найвищі значення електропровідності серед досліджених фаз має твердий розчин  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sn}_{1,2}\text{F}_4$ , електропровідність якого складає  $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-3}$  См/см при температурі 623 К та  $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}$  См/см при 285 К.
4. Методом співосадження синтезовано тверді розчини складу  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  та показано, що однофазний продукт зі структурою флюориту утворюється при вмісті лантану до 0,12 мол. част.
5. Методом спікання синтезовано тверді розчини  $\text{Ba}_{0,9-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1,1}\text{F}_{4+x}$  та показано, що дані фази є ізоструктурними  $\text{BaSnF}_4$  та мають тетрагональну кристалічну ґратку.
6. Встановлено, що найвищі значення електропровідності має зразок  $\text{Ba}_{0,78}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_4$ , що становить  $1,46 \cdot 10^{-3}$  См/см при 624 К та  $2,94 \cdot 10^{-5}$  См/см при 282 К, що є у 6,3 рази більше за високої температури і на кілька порядків при кімнатній температурі в порівнянні з вихідною фазою. Також виявлено, введення лантану в структуру твердих розчинів сприяє зменшенню енергії активації іонної провідності.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1) Executive summary – Batteries and Secure Energy Transitions – Analysis - IEA. *IEA*. URL: <http://surl.li/uewkvy> (Режим доступу: 19.10.2024)
- 2) Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives / C. B. Tabelin et al. *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 163. P. 106743. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106743>
- 3) Insight into anion storage batteries: Materials, properties and challenges / T. Liu et al. *Energy Storage Materials*. 2021. Vol. 42. P. 42–67. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.011>
- 4) Fluoride ion batteries – past, present, and future / M. A. Nowroozi et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. Vol. 9, no. 10. P. 5980–6012. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ta11656d>
- 5) Fluoride-ion batteries: State-of-the-art and future perspectives / S. V. Gopinadh et al. *Sustainable Materials and Technologies*. 2022. P. e00436. URL: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00436>
- 6) Accelerated Exploration of Fast Fluoride-Ion Conductors Based on Compositional Descriptors / N. Matsui et al. *ACS Applied Energy Materials*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02107>
- 7) Recent progress, challenges and prospects of electrolytes for fluoride-ion batteries / M. Zhang et al. *Energy Reviews*. 2024. P. 100083. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100083>
- 8) Rare Earth Elements–Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02. *U.S. Geological Survey Publications Warehouse*. URL: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02> (дата звернення: 17.10.2024)
- 9) Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition (2016–2017), sec. 14, pg. 17

- 10) Gschwind F., Euchner H., Rodriguez-Garcia G. Chloride Ion Battery Review: Theoretical Calculations, State of the Art, Safety, Toxicity, and an Outlook towards Future Developments. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 2017, no. 21. P. 2784–2799. URL: <https://doi.org/10.1002/ejic.201700288>
- 11) Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes / B. Zhang et al. *Energy Storage Materials*. 2018. Vol. 10. P. 139–159. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.08.015>
- 12) Wu M., Xu B., Ouyang C. Physics of electron and lithium-ion transport in electrode materials for Li-ion batteries. *Chinese Physics B*. 2016. Vol. 25, no. 1. P. 018206. URL: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018206>
- 13) Influence of microstructures on conductivity in Tysonite-type fluoride ion conductors / K. Motohashi et al. *Solid State Ionics*. 2019. Vol. 338. P. 113–120. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.023>
- 14) Formation and Propagation of Fluorine-Deficient Phases in Large  $\text{LaF}_3$  Single Crystals during Electrochemical Defluorination / T. Yamanaka et al. *ACS Applied Energy Materials*. 2019. Vol. 2, no. 5. P. 3092–3097. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02068>
- 15) Trnovcová V., Fedorov P. P., Furár I. Fluoride solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. Vol. 45, no. 6. P. 630–639. URL: <https://doi.org/10.1134/s1023193509060020>
- 16) Solid Electrolytes for Fluoride Ion Batteries: Ionic Conductivity in Polycrystalline Tysonite-Type Fluorides / C. Rongeat et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, no. 3. P. 2103–2110. URL: <https://doi.org/10.1021/am4052188>
- 17) Conductivity Optimization of Tysonite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  Solid Electrolytes for Advanced Fluoride Ion Battery / H. Bhatia et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, no. 28. P. 23707–23715. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b04936>
- 18) Optimization of single crystals of solid electrolytes with tysonite-type structure ( $\text{LaF}_3$ ) for conductivity at 293 K: 2. Nonstoichiometric phases  $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$

(R = La-Lu, Y; M = Sr, Ba) / N. I. Sorokin et al. *Crystallography Reports*. 2015. Vol. 60, no. 1. P. 123–129. URL: <https://doi.org/10.1134/s106377451501023x>

19) The key role of the composition and structural features in fluoride ion conductivity in tysonite  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  solid solutions / B. Dieudonné et al. *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46, no. 11. P. 3761–3769. URL: <https://doi.org/10.1039/c6dt04714a>

20) Shafer M. W., Chandrashekar G. V., Figat R. A. New fluoride ion conductor,  $\text{K}_x\text{Bi}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ ), with the tysonite structure. *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 5. P. 633–635. URL: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90334-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90334-9)

21) Anji Reddy M., Fichtner M. Fluoride-Ion Conductors. *Handbook of Solid State Batteries*. 2015. P. 277–306. URL: [https://doi.org/10.1142/9789814651905\\_0008](https://doi.org/10.1142/9789814651905_0008)

22) Karkera G., Reddy M. A., Fichtner M. Recent developments and future perspectives of anionic batteries. *Journal of Power Sources*. 2021. Vol. 481. P. 228877. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>

23) Synthesis, Microstructure, and Electrical Conductivity of Eutectic Composites in  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$  (M = Ca, Sr, Ba; R = La–Nd) Systems / I. I. Buchinskaya et al. *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7, no. 8. P. 330. URL: <https://doi.org/10.3390/jcs7080330>

24) Synthesis of Fast Fluoride-Ion-Conductive Fluorite-Type  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ): A Potential Solid Electrolyte for Fluoride-Ion Batteries / I. Mohammad et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. Vol. 10, no. 20. P. 17249–17256. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04108>

25) Sorokin, N. I.; Fedorov, P. P.; Sobolev, B. P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997. Vol. 33, no. 1, P. 1–11.

26) Ion mobility and transport in  $\beta\text{-PbF}_2$  doped with alkaline-earth fluorides / V. Y. Kavun та ін. *Inorganic Materials*. 2007. T. 43, № 3. С. 301–309. URL: <https://doi.org/10.1134/s002016850703017x>

- 27) Mechanical synthesis and structural properties of the fast fluoride-ion conductor  $\text{PbSnF}_4$  / F. Fujisaki et al. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 253. P. 287–293. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.06.007>
- 28) Patro L. N., Hariharan K. Influence of synthesis methodology on the ionic transport properties of  $\text{BaSnF}_4$ . *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46, no. 5. P. 732–737. URL: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.010>
- 29) Insights into the Micro-Structure-Transport Relationships of the Fluoride-Ion Conductor  $t\text{-BaSnF}_4$  Synthesized by Spark Plasma Sintering / B. Mercadier et al. *Chemistry of Materials*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01644>
- 30) Electrochemical, Thermal, and Structural Features of  $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$  Fluoride-Ion Electrolytes / K. Mori et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125, no. 23. P. 12568–12577. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03326>
- 31) Synthesis, structure and properties of solid solutions  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$  and  $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{(1-x)}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_{4-y(1-x)}$  / R. M. Pshenychnyi та ін. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021. № 1. C. 62–70. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-62-70>
- 32) Conductivity of aliovalent substitution solid solutions  $\text{Pb}_{1-R}\text{SnF}_4$  ( $R = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$ ) with  $\beta\text{-PbSnF}_4$  structure / Y. V. Pogorenko та ін. *Solid State Ionics*. 2019. T. 338. C. 80–86. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
- 33) Synthesis and conductivity of solid solutions  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb}$ ). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. № 5. C. 112–117. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117>
- 34) Conductive properties of solid solutions of the system  $x\text{YF}_3\text{-(1-x)BaF}_2\text{-SnF}_2$ . *Functional Materials*. 2023. Vol. 30, no. 1. URL: <https://doi.org/10.15407/fm30.01.18>

35) Point Defect Engineering Enabled the High Ionic Conductivity of BaSnF<sub>4</sub> for Solid-State Fluoride-Ion Batteries at Room Temperature / J. Liu et al. *Energy & Fuels*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03509>

36) Nd<sup>3+</sup> doped BaSnF<sub>4</sub> solid electrolyte for advanced room-temperature solid-state fluoride ion batteries / L. Liu et al. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, no. 12. P. 20521–20528. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161>

37) Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy– XRD / H. Khan et al. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 98, no. 6. P. 1255–1266. URL: <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>

38) Surdu V.-A., György R. X-ray Diffraction Data Analysis by Machine Learning Methods–A Review. *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13, no. 17. P. 9992. URL: <https://doi.org/10.3390/app13179992>

39) Pavan M. V. Raja & Andrew R. Barron. Рентгенівська кристалографія. *LibreTexts*. URL: <http://surl.li/sjirwj> (режим доступу: 25.10.2024)

40) Ali A., Chiang Y. W., Santos R. M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*. 2022. Vol. 12, no. 2. P. 205. URL: <https://doi.org/10.3390/min12020205>

41) Feates F. S., Ives D. J. G., Pryor J. H. Alternating Current Bridge for Measurement of Electrolytic Conductance. *Journal of The Electrochemical Society*. 1956. Vol. 103, no. 10. P. 580. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2430160>



## ДОДАТОК А

### ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС РОБОТИ В ХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ

Лабораторні дослідження проводяться під керівництвом викладача та лаборанта. Перед початком лабораторних занять студенти проходять інструктаж з техніки безпеки, який оформлюється у спеціальному журналі. Крім того, під час кожної роботи вони одержують усний інструктаж від викладача.

Студенти несуть дисциплінарну відповідальність у разі недотримання вимог з охорони праці, техніки безпеки та протипожежної профілактики.

Працювати в лабораторії студенти повинні на постійному робочому місці тільки в халатах, застібнутих на всі гудзики. Волосся має бути підібране під косинку чи шапочку.

Під час виконання лабораторних досліджень необхідно дотримуватися наступних *правил роботи з хімічними речовинами*:

1. Обережно поводитись з хімічними речовинами:

– уникати потрапляння цих речовин на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи руки слід ретельно вимити;

– не пробувати хімічні реактиви на смак;

– усі речовини слід нюхати дуже обережно, не нахилиючись над посудиною та не вдихаючи на повні груди, а спрямовуючи до себе пари чи газу рухом руки;

– не користуватися невідомими речовинами (без написів і етикеток);

– ніяких речовин з лабораторії *не можна брати додому*.

2. Реактиви для дослідів слід брати лише в тих кількостях, які зазначені в методиці. Сухі реактиви слід брати за допомогою шпателя, розчини – піпеткою, для кожного реактиву необхідно мати окремий шпатель або піпетку. Набирати отруйні та їдкі рідин в піпетки не ротом, а за допомогою

гумової груші. Подрібнювати сухі луги можна лише в запобіжних окулярах. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями.

3. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті; поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію.

4. Дотримуватися обережності в роботі з розчинами кислот, лугів й інших їдких рідин:

– готуючи розчини сірчаної кислоти необхідно лити концентровану кислоту у воду, а не навпаки, оскільки, внаслідок сильного місцевого розігрівання, можливе розбризкування кислоти. Крім того необхідно користуватися тонкостінною склянкою або фарфоровим посудом;

– у разі попадання кислоти на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце великою кількістю води, а потім розчином соди (гідрокарбонату натрію);

– у разі попадання лугу на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце водою до тих пір, поки ділянка не перестане бути слизькою, а потім розчином оцтової кислоти.

5. Проведення дослідів у брудному лабораторному посуді забороняється.

6. Нагріваючи рідини, необхідно тримати пробірку отвором від себе і людей, що знаходяться поруч. Не нахилитися над посудом, в якому щось кипить чи в який наливається рідина, оскільки бризки можуть потрапити в очі.

7. Категорично забороняється нагрівати або охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих місткостях, а також закривати колби з гарячою рідиною.

8. Переносити посуд з гарячою рідиною треба використовуючи рушник, тримаючи посудину обома руками: однією – за дно, іншою – за горловину. Великі хімічні стакани з рідиною потрібно піднімати лише двома руками так, щоб відігнуті краї склянки опиралися на вказівні пальці.

9. Роботу з леткими речовинами (етером, бенzenом, ацетоном та ін.), концентрованими лугами та кислотами проводити акуратно і під витяжною шафою, не зливати їх в каналізацію без попереднього розведення.

10. Роботу з легкозаймистими рідинами вести під витяжною шафою та подалі від нагрівальних приладів. У разі загорання спирту, ефіру та інших легкозаймистих рідин не гасити полум'я водою, а скористатися піском.

11. Обережно працювати зі скляним лабораторним посудом, що легко б'ється. Рештки побитого лабораторного скляного посуду слід ретельно змістити у спеціальний збірник. Сировину чи напівфабрикати, у які могли потрапити скляні уламки, необхідно викинути у спеціальний збірник.

12. Негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії:

– якщо кислота пролиється на стіл або на підлогу, її слід нейтралізувати лугом або содою;

– меркурій, пролитий в результаті поломки приладів або розбитті термометрів, збирають за допомогою амальгамованих пластинок з міді або білої жести.

13. У дослідах з використанням електроприладів необхідно переконатися в їх справності, правильності підключення до електромережі та контуру заземлення. Під час виконання роботи не можна переносити увімкнуті електроприлади та залишати їх без нагляду. У разі перерви в подачі електроенергії всі пристрої мають бути негайно вимкнуті.

14. Після закінчення роботи в лабораторії необхідно вимкнути всі електроприлади, якими користувалися, витягну шафу, воду, прибрати свої робочі місця та здати їх лаборантові або завідувачу лабораторії. Обов'язково ретельно вимити руки.

Про усі випадки відхилення від нормального ходу лабораторного зайняття, порушення даних правил, повідомляти передусім викладачеві, черговому лаборантові або завідувачеві лабораторією.

З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, ящиками з піском, ковдрами. Необхідно знати, де знаходяться протипожежні засоби і порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.

У хімічній лабораторії є аптечка. Кожен студент повинен вміти надати першу долікарську допомогу потерпілому, основні етапи якої, в залежності від виду нещасного випадку наведені в таблиці А.1.

Таблиця А.1 – Надання першої допомоги в результаті нещасного випадку

Подія	Перша допомога
<b>ОПІКИ</b>	
I- й ступінь (почервоніння)	Накласти вату, змочену етиловим спиртом. Повторити змочування.
II- й ступінь (пухирі)	Те ж саме. Обробляти 5% -м розчином $\text{KMnO}_4$ або 5% -м розчином таніну.
III- й ступінь (руйнування тканин)	Покрити рану стерильною пов'язкою і викликати лікаря.
Опіки кислотами, хлором або бромом	Промити опік великою кількістю води, потім 5%- ним розчином $\text{NaHCO}_3$
Опіки лугами	Промити рясно водою.
Опіки очей	При опіку кислотами промити 3% -м розчином $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При опіку лугами застосовувати 2% -й розчин оцтової кислоти
<b>ОТРУЄННЯ</b>	
Попадання їдких речовин в рот й органи травлення	У випадку попадання кислоти – випити кашку з оксиду магнію; у випадку попадання лугу – випити розчин лимонної кислоти або дуже розбавленої оцтової кислоти.
Отруєння твердими або рідкими речовинами	Викликати блювоту, випивши 1% -й розчин сульфату міді(II) $\text{CuSO}_4$
Отруєння газами	Потерпілого негайно вивести на свіже повітря.
Порізи шкіри	Рану продезінфікувати розчином перманганату калію або спиртом, обробити з країв йодом і перев'язати бинтом або заклеїти лейкопластиром. У разі надмірної кровотечі накласти джгут
Потрапляння стороннього тіла в очі	Стороннє тіло видаляють струменем розчину борної кислоти або чистої води, спрямовуючи його від виска до носа, і якщо не вдається видалити – негайно звернутися до лікаря