

кислоти в результаті електролізу після відділення MnO_2 використовується для обробки нової порції манганвмісної суміші вилученої з ХДС.

Запропонована послідовність операцій при утилізації манган-цинкових хімічних джерел струму з метою отримання активованого діоксиду мангану дає позитивний результат і може бути рекомендована для лабораторної практики.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бобович Б. Б. Переработка промышленных отходов / Б. Б. Бобович. – М.: «СПИнтернет Инжиниринг», 1999. – 445 с.
2. Годунов Е. Б. Новый подход к решению экологического вопроса отработанных химических источников тока и техногенного сырья, содержащего марганец / Е. Б. Годунов, И. Г. Горичев, И. В. Артамонова // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. / Брест. гос. техн. ун-т; под ред. П.С. Пойты [и др.]. – Брест: изд-во БрГТУ, 2011. – Ч. II. – С. 31-34
3. Грин А. С. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка / А. С. Грин, В. Н. Новиков. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. – 336 с.
4. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высш. школа, 1980 – 423 с.
5. Каменев Ю. Б. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы / Ю. Б. Каменев, И. Г. Чезлов. – СПб.: СПбГУКиТ, 2009. – 90 с.
6. Онищенко Д.В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока / Д. В. Онищенко // Электронный научный журнал «Исследовано в России», 2007. – С. 1341-1441.
7. Способ утилизации отработанных химических источников тока: Пат. N 2164955 / А. Н. Птицын, Л. И. Галкова, В. В. Ледвий, С. В. Скопов // Опубл. 2001
8. Тарасова Н. П. Экологические проблемы отработанных химических источников тока / Н. П. Тарасова, В. В. Горбунова, С. А. Иванова, В. А. Зайцев // Безопасность в техносфере. – 2011. – № 4. – С. 34-39.

УДК 544.6.018.42-16

С. В. Логуш, Р. М. Пшеничний

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФЛУОРИДІВ СИСТЕМИ $KF-BaF_2-LaF_3$

Логуш С. В., Пшеничний Р. М. Електропровідність нестехіометричних флуоридів системи $KF-BaF_2-LaF_3$. – Природничі науки. – 2016. – 13: 102–105.

Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка

Представлено результати синтезу нестехіометричних флуоридів системи $KF-BaF_2-LaF_3$ та дослідження їх електрофізичних властивостей.

Ключові слова: неорганічні флуориди, тверді розчини, флуорид-іонна провідність.

Lohush S. V., Pshenychnyi R. M. The electrical conductivity of non-stoichiometric fluorides of KF-BaF₂-LaF₃ system. – Prirodniči nauki. – 2016. – 13: 102–105.

Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko

The paper presents the results of synthesis non-stoichiometric fluorides of KF-BaF₂-LaF₃ system and the results of electrophysical properties of these phases.

Key words: inorganic fluorides, solid solution, fluoride-ion conductivity.

Вступ. Одним з важливих напрямків розвитку неорганічної хімії є пошук нових сполук з високою йонною провідністю при відносно невисоких температурах. Тверді флуорид-провідні електроліти складають наукову основу для розробки нових електрохімічних пристроїв різного функціонального призначення таких як хімічні сенсори, джерела струму, йоністори тощо [1,2]. Тому пошук нових сполук із флуорид-іонною провідністю викликає не лише науковий, а й прикладний інтерес.

На сьогоднішній день залишаються ще не встановленими закономірності, що відображують залежність транспортних характеристик у флуоридних фазах з різними структурами, різним якісним та кількісним складом, незважаючи на те, що в даному напрямку проведено багато досліджень [3]. Інформація щодо впливу зазначених факторів на провідність флуорид-провідних фаз вкрай обмежена.

Метою роботи є висвітленні даних дослідження електрофізичних властивостей твердих розчинів, що утворюються в системі KF-BaF₂-LaF₃.

Методи та матеріали дослідження. Синтез нестехіометричних фаз в системі KF – BaF₂ – LaF₃ проводили в два етапи. На першому етапі методом сумісного осадження флуоридів барію та лантану було синтезовано тверді розчини складу Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}, де 0,03 ≤ x ≤ 0,10, з тісонітовою структурою. Потім проводилося спікання утворених твердих розчинів з калій флуоридом в вакуумі при температурі 850 °C та отримували нестехіометричні фази в системі уKF – (1-у)Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}, де 0,03 ≤ у ≤ 0,07. Отримання цих сполук підтвердили результати рентгенофазового аналізу.

Мостовим методом на змінному струмі досліджені електропровідні властивості синтезованих сполук, які попередньо пресували в таблетовані зразки товщиною 2-3 мм.

Електронну складову провідності досліджено поляризаційним методом Хебба-Вагнера [4].

Результати та їх обговорення. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що в системі уKF – (1-у)Ba_xLa_{1-x}F_{3-x} після проведення спікання твердих розчинів Ba_xLa_{1-x}F_{3-x} з калій флуоридом у всіх випадках утворюється двофазний продукт (рис. 1). При цьому одна фаза є ізоструктурною твердим розчином двокомпонентної системи Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}, а інша кристалізується у структурному типі флюориту. Кількість флюоритової фази збільшується пропорційно вмісту калій флуориду у системі KF – BaF₂ – LaF₃.

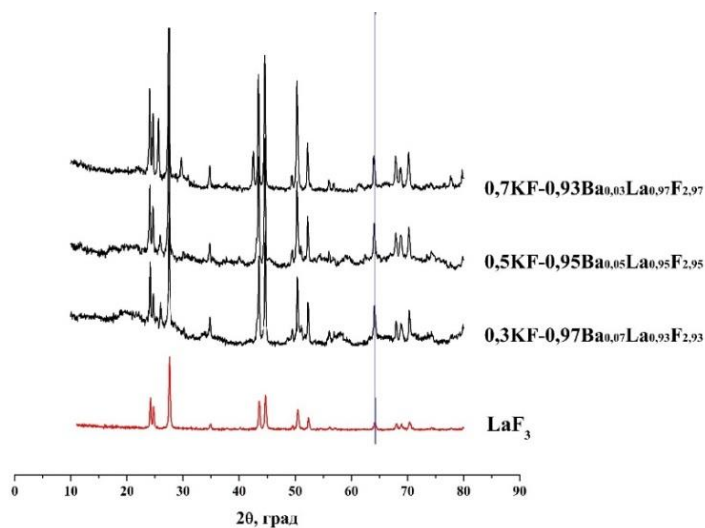


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків

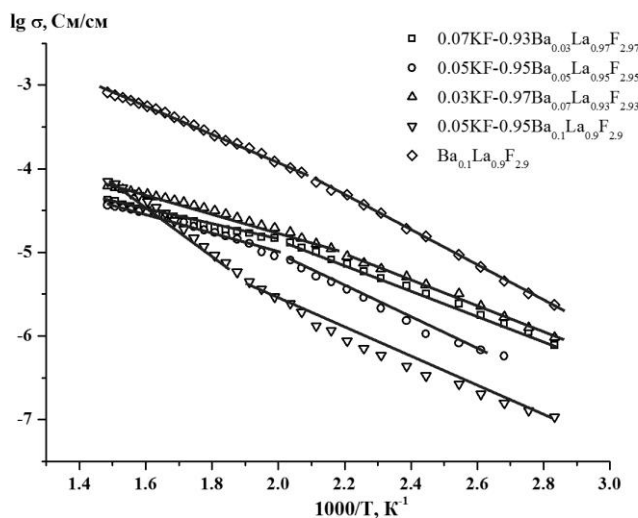


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності

Можна зробити припущення, що дана фаза є твердим розчином на основі сполуки $BaLaF_5$, в якій частина йонів лантану заміщена йонами калію, про що свідчить зміщення піків на дифракційних спектрах.

Температурні залежності провідності отриманих флуоридів характеризуються двома прямолінійними ділянками (рис. 2), які задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса-Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a / kT),$$

де A – передекспоненціальний множник, ΔE_a – енергія активації електропровідності, k – константа Больцмана.

В результаті проведених досліджень встановлено, що при заміщенні йонів Ba^{2+} на K^+ спостерігається зменшення провідності на порядок величини. У високотемпературній області провідність всіх синтезованих зразків майже збігаються. Для зразків складу $Ba_xLa_{1-x}F_{3-x}$ характерні прямолінійні температурні залежності провідності, а в зразках, що містять KF простежується

Таблиця 1

Параметри електропровідності синтезованих зразків

Зразок	T, К	ΔE_a , eВ	σ , См/см
0,7KF-0,93Ba _{0,03} La _{0,97} F _{2,97}	673-449	0,23	$2,11 \cdot 10^{-5}$
	449-331	0,34	$4,43 \cdot 10^{-6}$
0,5KF-0,95Ba _{0,05} La _{0,95} F _{2,95}	673-473	0,26	$1,92 \cdot 10^{-5}$
	473-380	0,42	$4,44 \cdot 10^{-6}$
0,3KF-0,97Ba _{0,07} La _{0,93} F _{2,93}	673-523	0,24	$3,59 \cdot 10^{-5}$
	523-353	0,37	$1,20 \cdot 10^{-5}$
0,5KF-0,95Ba _{0,1} La _{0,90} F _{2,90}	663-503	0,54	$4,50 \cdot 10^{-5}$
	503-373	0,60	$1,33 \cdot 10^{-5}$

дві прямолінійні ділянки з перегином при температурі 220-230 °С. Встановлено, що в твердих розчинах, що містять в своєму складі калій флуорид, електропровідність зменшується більш ніж на порядок величини у високотемпературній області.

Розраховані параметри електропровідності представлені в таблиці 1.

Встановлені значення для електронної провідності для зразка 0,5KF–0,95Ba_{0,5}La_{0,95}F_{2,95} при 653 К мають значення $\sigma_n = 4,39 \cdot 10^{-7}$ См/см, що на два порядки величини менші за питому електропровідність даного зразка при цих же умовах. Розраховані числа переносу йонів флуору складають $t_{F^-} = 0,9919$.

Отже, можна зробити висновок, що розрахунки чисел переносу синтезованих сполук показали, що провідність в досліджених зразках реалізується за рахунок рухливості флуорид-аніонів при невисоких температурах.

Висновки. Таким чином, синтезовані сполуки характеризуються флуорид-іонною провідністю при невисоких температурах, досить низькою енергією активації, низькими значеннями електронної провідності та можуть бути використані в електрохімічних пристроях різного функціонального призначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сорокин Н. И. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств / Н. И. Сорокин, Б. П. Соболев // Кристаллография.– 2007.– Т. 52, № 5.– С. 870-892.
2. Reddy Anji M. Batteries based on fluoride shuttle / M. Reddy Anji, M. Fichter // J. Mater. Chem.– 2011.– Vol. 21.– P. 17059–17062.
3. Patro L. N. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview / L. N. Patro, K. Hariharan // Solid State Ionics.– 2013.– V. 239.– P. 41-49.
4. Pogorenko Yu.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the (1-x)PbF₂-xYF₃-SnF₂ system / Yu. V. Pogorenko, R. N. Pshenichnyi, A. A. Omel'chuk, V. V. Trachevskii // Russian Journal of Electrochemistry.– 2016.– Vol. 52, No. 4. – P. 374-384.