На правах рукописи

УЛИХИН Артем Сергеевич

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук Уваров Николай Фавстович
Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Бушкова Ольга Викторовна
Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург)

кандидат химических наук Гордеева Лариса Геннадьевна
Учреждение Российской академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Уральский государственный университет
им. А.М. Горького»(г. Екатеринбург)

Защита состоится 29 декабря 2009 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного света Д 003.044.01
в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела
и механохимии СО РАН по адресу:
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан 26 ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Разработка новых материалов с заданными свойствами является одной из наиболее важных задач химии твердого тела. Твердофазные материалы с высокой ионной проводимостью представляют большой интерес в связи с возможностью их использования в твердотельных электрохимических устройствах (аккумуляторах, суперконденсаторах, сенсорах и др.). Для целенаправленного поиска новых материалов, обладающих высокой ионной проводимостью, необходимо понимание фундаментальных проблем химии твердого тела и закономерностей ионного переноса.

Композиционные твердые электролиты типа “ионная соль – оксид” представляют собой относительно новый класс ионных проводников и обладают рядом преимуществ по сравнению со стандартными керамическими материалами. Транспортные и механические свойства композитов можно контролировать в широких пределах путем варьирования химической природы, микроструктуры и концентрации инертного наполнителя.

Для понимания механизма увеличения проводимости ионной соли при гетерогенном допировании и целенаправленного поиска новых высокопроводящих композиционных твердых электролитов необходимо изучение влияния кристаллохимических факторов и природы катиона на транспортные свойства электролитов. Подобные исследования проводились ранее для композитов на основе нитратов щелочных металлов с оксидом алюминия [1]. Однако сравнение транспортных свойств таких композитов не совсем корректно ввиду сильного отличия кристаллических структур нитратов.

Перхлораты щелочных металлов $MeClO_4$ (Me = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) могут служить более удобной модельной системой для исследования влияния кристаллохимических факторов, в частности, размера катиона на проводимость. В 1930-1970 годах проводились интенсивные исследования реакционной способности перхлоратов, используемых в качестве высокоэнергетичных материалов для специальных приложений. Детальные исследования перхлората аммония показали, что NH_4ClO_4 обладает протонной проводимостью [2], причем перенос протона лимитируется процессом реориентации аниона ClO_4^- [3]. При переходе в высокотемпературную разупорядоченную фазу проводимость NH_4ClO_4 существенно возрастает, при этом увеличивается его реакционная способность. Композиционные твердые электролиты на основе перхлоратов щелочных металлов ранее не изучались, за исключением перхлората лития, композит которого $LiClO_4$ – SiO_2, как было показано ранее [4], обладает высокой проводимостью. Известно, что перхлорат лития $LiClO_4$, растворенный в органических средах или полимерной матрице, не взаимодействует с литием и характеризуется высоким значением потенциала электрохими-

ческого разложения. Таким образом, композиционные твердые электролиты на основе перхлората лития могут оказаться перспективными материалами для использования в твердотельных электрохимических ячейках.

Для рационального выбора гетерогенной добавки необходимо понимать причины возрастания проводимости ионной соли при гетерогенном допировании. Согласно модели Майера, проводимость композитов типа “ионная соль-оксид” осуществляется за счет точечных дефектов, образующихся в результате специфической адсорбции катионов соли на центрах, играющих роль оснований Льюиса. Следовательно, можно ожидать, что увеличение концентрации таких центров и основности оксидной добавки приведет к росту ионной проводимости. Другими факторами, обуславливающими рост проводимости, являются величина удельной поверхности, размер зерен и морфология композита. Таким образом, экспериментальное исследование влияния кристаллической структуры, основности и морфологии гетерогенной добавки на транспортные свойства композитов представляет собой актуальную задачу, важную для дальнейшего поиска новых высокопроводящих материалов.

Цели работы:

– изучение влияния кристаллохимических факторов на транспортные свойства композиционных твердых электролитов на основе перхлоратов щелочных металлов $(1\text{-}x)MeClO_4 – (x)\gamma\text{-}Al_2O_3$;

– исследование ионной проводимости высокотемпературных фаз солей $MeClO_4$ (Me = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) и определение механизма ионного транспорта в чистых солях;

– изучение влияния физико-химических свойств оксидной добавки (кристаллическая структура, дисперсность, основность) на транспортные свойства и электрохимическую стабильность композитов $LiClO_4$ – A (A = α-, γ-Al_2O_3, α-, γ-$LiAlO_2$, MgO).

Научная новизна:

- впервые изучены транспортные свойства высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов, предложен механизм ионной проводимости в этих солях;
- впервые синтезированы композиционные твердые электролиты $MeClO_4 – \gamma\text{-}Al_2O_3$ (Me = Na, K, Rb, Cs) с высокодисперсным оксидом алюминия ($S_{уд}$ = 200 $м^2/г$) и проведено сравнительное исследование ионной проводимости полученных композитов;
- изучено влияние таких физико-химических свойств оксидной добавки, как кристаллическая структура, дисперсность, основность на термические и транспортные свойства и электрохимическую стабильность композитов $LiClO_4$ – A (A = α-,γ-Al_2O_3, α-,γ-$LiAlO_2$, MgO).

Практическая значимость работы.

Получены композиционные твердые электролиты, обладающие высокой удельной электропроводностью ~10^{-2} См/см, электрохимически стабильные в диапазоне напряжений до 3,5-4 В. Наиболее высокопроводящие составы защищены патентом РФ №2358360 «Композиционный твердый электролит с проводимостью по ионам лития». Разработаны методы синтеза композиционных твердых электролитов, определены оптимальные режимы термической обработки и методики измерения их электрохимических характеристик. Полученные результаты могут быть использованы при синтезе других композиционных твердых электролитов.

На защиту выносятся следующие положения:

- корреляции между транспортными свойствами высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов и радиусом катиона;
- эффект увеличения ионной проводимости при гетерогенном допировании перхлоратов щелочных металлов $MeClO_4$ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) нанокристаллическим γ-Al_2O_3;
- взаимосвязь между характером проводимости композитов $LiClO_4$ – A (A = α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3; α-$LiAlO_2$, γ-$LiAlO_2$, MgO) и структурно-химическими свойствами гетерогенной оксидной добавки;
- высокая литий-ионная проводимость и электрохимическая стабильность композиционных твердых электролитов на основе перхлората лития.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных форумах, таких как: XV International Conference on Solid State Ionics (SSI-15, Баден, Германия, 2005), IV Семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2005), 8-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2006); 2-я Российская конференция по наноматериалам (НАНО-2007, Новосибирск, 2007), 9-е международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», (Черноголовка, 2008); XIV Всероссийская конференция по физикохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Екатеринбург, 2007), 212-th Meeting the Electrochemical Society, Symposium B7: "Nanomaterials for Energy Conversion and Storage", (Вашингтон, США, 2007); 8-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8th ISSFIT, Вильнюс, Литва, 2007); 16-th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16, Шанхай, Китай, 2007); 10-th Annual Conference on Materials Science “YUCOMAT 2008” (Герцег-Нови, Черногория, 2008).

Личный вклад соискателя. Синтезы, подготовка для измерений и исследование электрохимических свойств композитов и чистых солей,

проведены автором лично. Рентгенофазовый анализ проведен Т.А. Чуприковой и Г.С. Гавриловой. Дифференциальный термический анализ проведен к.х.н. Л.И. Брежневой. Термогравиметрический анализ проведен Л.Т. Студенцовым. Образцы α-, γ-$LiAlO_2$ представлены д.х.н. В.П. Исуповым. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ: 10 статей, 1 патент и тезисы 12 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов (3 главы), выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 125 страницах, включает 22 рисунка, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 105 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность изучения транспортных свойств высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов, а также влияния кристаллической структуры, дисперсности и основности гетерогенной оксидной добавки на термические свойства, проводимость и электрохимическую стабильность композитов $LiClO_4$–A (A – α-,γ-Al_2O_3, α-,γ-$LiAlO_2$, MgO). Сформулированы цели исследования и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ литературных данных. Обзор литературы состоит из 4-х разделов. Проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах перхлоратов щелочных металлов. Рассмотрены возможные механизмы ионного транспорта в композитах. Представлены данные по исследованным ранее композиционным твердым электролитам типа `ионная соль – оксид`.

Во второй главе описано приготовление образцов и описаны инструментальные методы, используемые для их изучения.

Синтез композитов. На первой стадии были определены условия, при которых можно синтезировать композиты без разложения солей. Композиты готовились по стандартной керамической методике: исходные образцы дегидратировались, после чего тщательно перемешивались и спекались при температуре 400°C для смесей $MeClO_4$-γ-Al_2O_3, где Me = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; и при температуре 300°C для смесей $LiClO_4$ – A, где A = α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3; α-$LiAlO_2$, γ-$LiAlO_2$, MgO.

Рентгенографические исследования осуществлялись при комнатной температуре на порошках в кварцевой кювете с помощью дифрактометра ДРОН 4М (излучение Cu Kα).

Термические свойства изучаемых образцов исследовались при помощи методов термогравиметрии (**ТГ**) и дифференциального термического анализа (**ДТА**). ДТА проводился в алюминиевых кюветах на воздухе с помощью прибора International Scientific Instruments DSC-550E Differential Scanning Calorimeter в диапазоне температур 25-300°С со скоростью сканирования 10 град/мин. ТГ анализ проводился с помощью дериватографа на воздухе в диапазоне температур 20-400°С со скоростью 10 град/мин, масса навески 200 мг.

Удельная электропроводность исследовалась по двухэлектродной схеме в вакууме ($5\cdot10^{-2}$ торр) на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц-1 МГц. Измерения проводились на таблетках, полученных под давлением 500 МПа с впрессованными в торцевые поверхности электродами. Рабочий интервал температур: от 20ºС до 200ºС для композитов на основе $LiClO_4$ и от 20°С до 400°С для композитов на основе остальных перхлоратов щелочных металлов. Значения проводимости рассчитывались из частотных зависимостей проводимости с помощью метода комплексного импеданса.

Электрохимическая стабильность композиционного твердого электролита на основе $LiClO_4$ исследовалась методом вольтамперометрии. Вольтамперные характеристики снимались в описанной выше ячейке с помощью полярографа РА 2 в диапазоне напряжений 0-5 В, скорость развертки 10 мВ/сек, значения тока измерялись и передавались в компьютер мультиметром АРРА 107. Измерения проводились в вакууме ($5\cdot10^{-2}$ торр) при T = 200°С на таблетках с впрессованными в торцевые поверхности электродами.

В третьей главе представлены результаты изучения ионной проводимости высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов. Зависимости удельной электропроводности перхлоратов щелочных металлов от температуры представлены на рис. 1. Резкие изменения на аррениусовых зависимостях соответствуют фазовым переходам $MeClO_4$ – I ↔ $MeClO_4$ – II (для соли цезия – переходу $CsClO_4$ – III ↔ $CsClO_4$ – II).

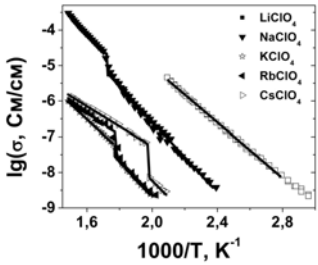

Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности перхлоратов щелочных металлов

Для изучения влияния кристаллохимических факторов на транспортные свойства перхлоратов была проанализирована зависимость проводимости от радиуса катиона (рис. 2).

Абсолютные значения проводимости и параметры аррениусовых зависимостей $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ для исследуемых солей представлены в табл.1.

Таблица 1

Значения проводимости при T = 350°C, энергии активации (E_a) и предэкспоненциальных множителей (A) проводимости высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов

Соединение	σ при 350°C [См/см]	E_a [эВ]	lg(A) [См·К/см]
$LiClO_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *	0,81 ± 0,01	5,8 ± 0,1
$NaClO_4$	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,07 ± 0,01	7,35 ± 0,07
$KClO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,91 ± 0,02	3,62 ± 0,04
$RbClO_4$	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	0,67 ± 0,02	1,87 ± 0,14
$CsClO_4$	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	0,6 ± 0,02	1,54 ± 0,06

*значение получено экстраполяцией аррениусовой зависимости из области низких температур.

Анализ представленных данных показывает, что с ростом радиуса катиона ионная проводимость изменяется не монотонно, а проходит через минимум, приходящийся на перхлорат калия $KClO_4$.

Обнаруженный эффект может быть объяснен тем, что в высокотемпературных фазах перхлоратов щелочных металлов реализуется механизм ионного переноса, известный в литературе как механизм «гребного колеса» (‘the paddle wheel mechanism’) [5], когда прыжок катиона из одного потенциального минимума в другой происходит одновременно с реориентацией аниона.

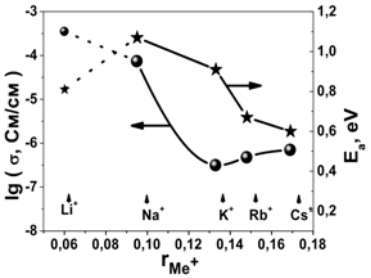

Рис. 2. Зависимость проводимости перхлоратов щелочных металлов при 350°C от радиуса катиона. Значения для перхлората лития получены экстраполяцией аррениусовой зависимости, полученной при низких температурах

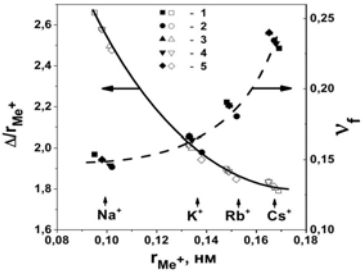

Рис. 3. Зависимости относительного размера канала проводимости (Δ/r_{Me+}) и относительного свободного объема от радиуса катиона в ряду перхлоратов щелочных металлов в предположении сферической формы перхлорат-аниона с радиусом 0,246 нм. Значения катионных радиусов взяты по шкалам Полинга (1), Гольдшмидта (2), Мэлвин-Хьюза (3), Белова-Бокия (4) и Шеннона (5)

При переходе от перхлората натрия $NaClO_4$ к перхлорату калия $KClO_4$ происходит уменьшение относительного размера канала проводимости катиона, приводящее к затруднению процесса катионного переноса и ухудшению проводимости. Однако наряду с уменьшением относительного размера канала проводимости происходит увеличение относительного свободного объема элементарной кристаллической ячейки (рис. 3), что способствует процессу реориентации аниона и росту проводимости по механизму «гребного колеса». В результате, взаимное влияние двух факторов (уменьшение канала проводимости и увеличение относительного свободного объема) приводит к тому, что в ряду перхлоратов щелочных металлов при переходе от перхлората натрия к перхлорату цезия наблюдается минимум проводимости, приходящийся на перхлорат калия.

В четвертой главе представлены результаты сравнительного изучения ионной проводимости композиционных твердых электролитов на основе перхлоратов щелочных металлов.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что в случае композитов с малой концентрацией оксидной добавки наблюдается скачок проводимости, связанный с фазовым переходом в высокотемпературную фазу. Концентрационные зависимости проводимости проходят через максимум (рис. 4). Значения проводимости в максимуме изменяются от ~10^{-4} См/см при 400°С для композита $0{,}5CsClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$ до 10^{-2} См/см при 200°С для композита $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$.

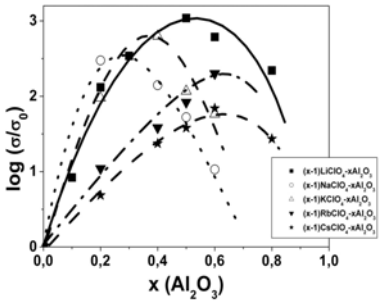

Рис. 4. Относительное изменение проводимости композитов (1-x)$MeClO_4$ – xAl_2O_3 (где Me = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) от количества оксидной добавки при температуре 400°С, кроме композитов (1-x)$LiClO_4$ – xAl_2O_3, для которых T = 200°С

Увеличение проводимости при гетерогенном допировании перхлоратов натрия, калия, рубидия и цезия оксидной добавкой объясняется специфической адсорбцией катионов на поверхности оксида, что приводит к образованию избыточных дефектов в приповерхностной области кристалла ионной соли. Физико-химические свойства перхлоратов в композитах (1-x)$MeClO_4$ – xAl_2O_3 (где Me = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) незначительно отличаются от свойств чистых перхлоратов, т.е. поверхностное взаимодействие между фазами является слабым. Эффект гетерогенного допирования оксидом алюминия, т.е. величина относительного изменения электропроводности перхлоратов щелочных металлов, уменьшается при переходе от $KClO_4$ к $CsClO_4$. Наиболее сильное возрастание проводимости

наблюдается в композитах на основе перхлората лития, поэтому этим системам было уделено особое внимание.

В пятой главе обсуждаются результаты детального исследования композиционных твердых электролитов на основе перхлората лития: *in-situ* изучение формирования композитов, изучение проводимости в зависимости от концентрации оксидной добавки, изучение влияния природы оксида на транспортные свойства и электрохимической стабильности композиционных твердых электролитов $LiClO_4$ – A.

Термические свойства. Процесс образования композитов наблюдался *in-situ,* при использовании метода дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5). При первом нагреве смесей тригидрата перхлората лития $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ и γ-Al_2O_3 наблюдаются 3 пика при 92-94°C, 130°C и 144-152°C, относящихся, по-видимому, к инконгруэнтному плавлению промежуточных гидратных фаз перхлората лития $LiClO_4 \cdot nH_2O$. При втором нагреве, после выдерживания смесей при 300°C, наблюдаются только термические эффекты, связанные с плавлением чистого безводного перхлората лития $LiClO_4$. С ростом концентрации оксида алюминия γ-Al_2O_3 пик, связанный с плавлением перхлората лития, уменьшается и совсем исчезает при концентрации оксидной добавки x > 0,6 (рис.5). Данный факт может быть объяснен практически полным переходом $LiClO_4$ в стабилизированную на поверхности оксида аморфную фазу. Ранее подобные эффекты наблюдались в других системах типа “ионная соль – оксид” [6-12].

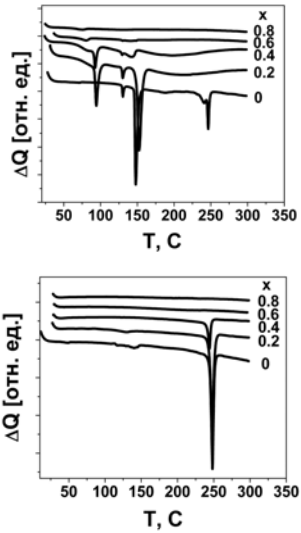

Рис. 5. (*Верхний*) Кривые ДСК для исходных смесей $(1\text{-}x)LiClO_4 \cdot 3H_2O$ – xAl_2O_3 при первом нагреве, скорость изменения температуры 10 град/сек; температурный интервал 25-300°C; (*нижний*) кривые ДСК для тех же образцов, при втором нагреве

Ионная проводимость. На рис. 6 представлены экспериментальные и теоретические годографы импеданса Z'' = f(Z') композитов $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5\gamma$-Al_2O_3. Эквивалентная электрическая схема, использованная для интерпретации, включает в себя три элемента, соединенных между собой в цепь (рис. 6): объемный импеданс и два последовательно соединенных элемента, соответствующих импедансу контакта электрод-электролит и диффузионному импедансу Варбурга W. Два первых импеданса включают в себя

объемное (**R_b**) и контактное (**R_2**) сопротивления, к каждому из которых параллельно подключены элементы постоянной фазы CPA_b и CPA_2 соответственно. Параметры эквивалентной схемы были получены подгонкой теоретической кривой к экспериментальным данным. Значения проводимости рассчитывались из соотношения: $\sigma = d/(R_b \cdot S)$, где d – толщина таблетки образца, S – площадь поверхности электрода. На рис.6 представлены температурные и концентрационные зависимости удельной проводимости перхлората лития $LiClO_4$ и композитов (1-x)$LiClO_4$ – γ-Al_2O_3. Проводимость чистого безводного $LiClO_4$ не превышает 10^{-5} См/см при 200°С. Гетерогенное допирование перхлората лития $LiClO_4$ нанокристаллическим гамма-оксидом алюминия приводит к резкому увеличению проводимости. Максимальное значение удельной электропроводности σ = $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200°С наблюдается для композитов при концентрации оксидной добавки x = 0,4-0,5, что соответствует концентрации ионной соли ~ 50 объем. % (рис. 7). Анализ аррениусовых зависимостей $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ композитов показывает, что значение энергии активации проводимости E_a уменьшается с 0,99 эВ для чистого $LiClO_4$ до 0,73 эВ для композитов с x = 0,4. Подобное поведение проводимости типично для многих композиционных твердых электролитов и свидетельствует о том, что ионный пере-

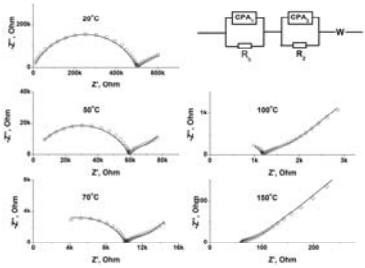

Рис. 6. Экспериментальные годографы Z''=f(Z') для композита 0,5$LiClO_4$ – 0,5γ-Al_2O_3 полученные при различных температурах (*точки*), теоретические кривые (*линии*) и эквивалентная электрическая схема, использованная для анализа данных

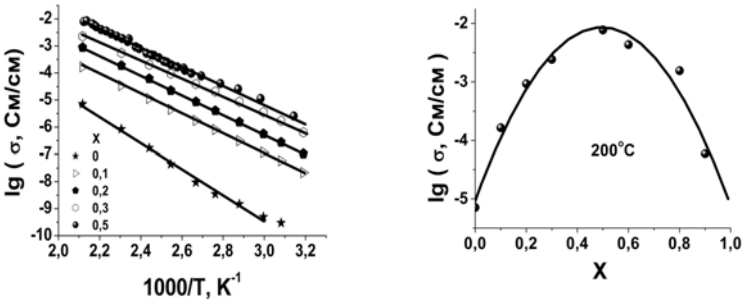

Рис. 7. *Левый график.* Температурная зависимость проводимости композитов (1-x)$LiClO_4$ – xAl_2O_3 при x= 0; 0,1; 0,2; 0,3 и 0.5;
Правый график. Зависимость проводимости 200°С от мольной доли γ-Al_2O_3

нос осуществляется вдоль границ раздела фаз $LiClO_4/Al_2O_3$ [6-11].

Электрохимические свойства.

Электрохимическая стабильность композиционных твердых электролитов $LiClO_4$ – γ-Al_2O_3 была изучена на симметричных электрохимических ячейках M / $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$ / M с различными металлическими электродами M = Al, Ni, V, Pb, Ag и Cu методом вольтамперометрии (рис. 8).

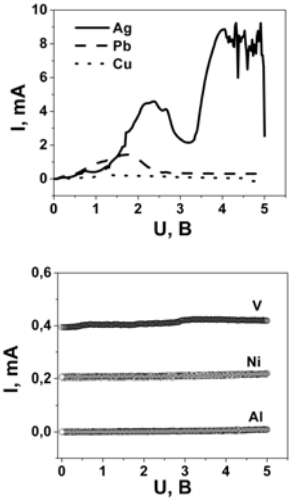

Рис. 8. *Верхний график.* Вольтамперные характеристики симметричных ячеек M / $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$ / M, где M = Ag, Cu, Pb. *Нижний график.* Вольтамперные характеристики симметричных ячеек M / $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$ / M, где M = Al, Ni, V. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с

В ячейках с медными или серебряными электродами наблюдаются интенсивные пики тока в области 0,5-5 В, следовательно, Ag и Cu электроды не являются индифферентными по отношению к перхлорату лития. В ячейках с электродами из Pb, наблюдается пик тока при 0,5-2,5 В, который проявляется только в первом цикле. При последующих измерениях этот пик пропадает. Возможно, данный эффект вызван тем, что происходит пассивация электрода. Вольтамперные кривые ячеек с Al, V или Ni электродами характеризуются практически нулевыми пиками тока во всем диапазоне напряжений 0-5 В. Таким образом, в отличие от Ag, Cu и Pb алюминиевые, никелевые и ванадиевые электроды стабильны к электрохимическому воздействию. Результаты исследований ячейки с алюминиевыми электродами показывают, что напряжение разложения композиционного твердого электролита $0{,}5LiClO_4$ – $0{,}5Al_2O_3$ превышает 4,5 В (рис. 8).

Влияния природы оксидной добавки на транспортные свойства перхлората лития. В данном разделе представлены результаты сравнительного изучения композитов $LiClO_4$ – A, допированных различными оксидными добавками A = α-, γ-Al_2O_3, α-, γ-$LiAlO_2$ с разной величиной удельной поверхности. Температурные зависимости проводимости указанных композитов представлены на рис. 9, параметры проводимости приведены в табл. 2. Было обнаружено, что в композитах наблюдаются следующие закономерности:

– композиты с добавками γ-фаз Al_2O_3 и $LiAlO_2$ обладают более высокой проводимостью и меньшей энергией активации, чем композиты, содержащие α-фазы тех же соединений;

– при низких температурах проводимость увеличивается с ростом удельной поверхности;

– при высоких температурах проводимость не зависит от типа добавки и достигает значений $4 \cdot 10^{-2}$ См/см при 230°С.

Для объяснения обнаруженных эффектов проведено сравнение кристаллических структур γ-фаз Al_2O_3 и $LiAlO_2$ и α-фаз этих же оксидов. Структура α-$LiAlO_2$ имеет слоистое строение и образована плотноупакованными слоями октаэдров LiO_6 и AlO_6, причем все катионы занимают октаэдрические позиции [13]. В структуре γ-$LiAlO_2$ с тетрагональной кристаллической решеткой все катионы находятся в тетраэдрических позициях, образованных атомами кислорода [13]. В кристаллической решетке α-Al_2O_3 катионы находятся в октаэдрических позициях, тетраэдрические позиции свободны [14]. В шпинельной структуре γ-Al_2O_3 катионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. Видно, что в структурах α-фаз катионы занимают исключительно октаэдрические позиции, в то время как в γ-фазах катионы могут занимать и тетраэдрические положения. В этом отношении кристаллические структуры γ-фаз Al_2O_3 и $LiAlO_2$ подобны друг другу и отличаются от α-фаз тех же соединений. В результате наблюдается сходство физико-химических свойств соответствующих композитов.

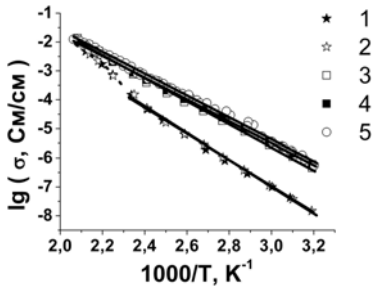

Рис. 9. Температурная зависимость проводимости композитов 0,5$LiClO_4$ – 0,5A (A = α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, α-$LiAlO_2$, γ-$LiAlO_2$ с различными значениями удельной поверхности $S_{уд}$: кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют α-Al_2O_3 (40 м^2/г), α-$LiAlO_2$ (29 м^2/г); γ-$LiAlO_2$ (30 м^2/г), γ-$LiAlO_2$ (63м^2/г) и γ-Al_2O_3 (200 м^2/г)

Влияние величины удельной поверхности $S_{уд}$ на транспортные свойства при низких температурах объясняется тем, что проводимость в композитах осуществляется вдоль границы раздела фаз, количество которых увеличивается с ростом $S_{уд}$. «Нечувствительность» проводимости к типу оксидной добавки при высоких температурах объясняется тем, что перхлорат лития на поверхности оксида находится в расплавленном состоянии, поэтому структура оксидной добавки не оказывает влияния на ионную проводимость.

Таблица 2

Удельная поверхность и транспортные свойства различных композиционных твердых электролитов на основе $LiClO_4$

Образец	$S_{уд}$ добавки, $м^2/г$]	σ_{200} [См/см]	σ_{100} [См/см]	E_a [эВ]*
$LiClO_4$		$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	1,05±0,02
$0{,}5LiClO_4 – 0{,}5\alpha\text{-}Al_2O_3$	20-40	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,92±0,02
$0{,}5LiClO_4 – 0{,}5\gamma\text{-}Al_2O_3$	200	$8{,}8 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,77±0,02
$0{,}5LiClO_4 – 0{,}5\alpha\text{-}LiAlO_2$	29	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,92±0,02
$0{,}5LiClO_4 – 0{,}5\gamma\text{-}LiAlO_2$	30	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,78±0,02
$0{,}5LiClO_4 – 0{,}5\gamma\text{-}LiAlO_2$	63	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,77±0,02

*в диапазоне температур 50-180ºС

Композиционные твердые электролиты $LiClO_4$ – MgO.

Поверхность оксида магния должна содержать поверхностные центры, являющиеся основаниями Льюиса и проявляющие высокую активность к химической адсорбции катионов лития. Именно поэтому оксид магния был выбран в качестве одного из оксидов для гетерогенного допирования перхлората лития. В данном разделе работы представлены результаты исследования термических и электрохимических свойств композитов $(1\text{-}x)LiClO_4 – xMgO$. Процесс образования композитов изучался методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 10 представлены результаты термического анализа перхлората лития и композитов $(1\text{-}x)LiClO_4 – xMgO$, полученных при нагревании исходных смесей до 300°С. Из представленных кривых видно, что с увеличением концентрации оксида магния наблюдаются три эффекта:

1) уменьшение температуры плавления, что объясняется размерным эффектом [15] и указывает на существенное уменьшение размера кристаллов $LiClO_4$ в композитах с ростом x: при $x > 0{,}2$ ионная соль находится на поверхности MgO в нанокристаллическом состоянии;

2) уменьшение энтальпии плавления перхлората лития $LiClO_4$ в композитах. Возможной причиной этого эффекта может быть аморфизация ионной соли в области контакта фаз;

3) появление дополнительного пика при 140-150°С, связанного с инконгруэнтным плавлением примесей гидратных фаз $LiClO_4 \cdot nH_2O$, образующихся в результате частичной гидратации безводного перхлората лития на воздухе.

Результаты изучения ионной проводимости композитов $LiClO_4$–MgO представлены на рис. 11. Абсолютные значения проводимости, энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A приведены в табл. 3. Проводимость $LiClO_4$ резко возрастает при допировании оксидом магния. Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах "нагрев-охлаждение", стабильны при длительной выдержке в вакууме в изотермических условиях.

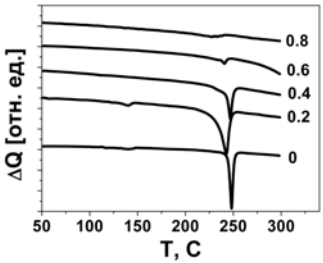

Рис. 10. Кривые ДСК для смесей (1-x)$LiClO_4$ – xMgO
при втором нагреве, скорость изменения температуры 10 град/сек;
температурный интервал 25-300°C

Т а б л и ц а 3

Значения проводимости при *T* = 200°C, энергии активации и предэкспоненциального множителя проводимости композитов (1-x)$LiClO_4$ – xMgO

Соединение	σ_{200}, См/см	$E_{акт}$, эВ	A, См·K/см
$LiClO_4$	$1{,}00\cdot10^{-5}$	1,05±0,02	$5{,}0\cdot10^{8}$
0,9$LiClO_4$ – 0,1MgO	$7{,}70\cdot10^{-3}$	0,64±0,03	$4{,}4\cdot10^{8}$
0,8$LiClO_4$ – 0,2MgO	$1{,}80\cdot10^{-2}$	0,65±0,03	$1{,}0\cdot10^{9}$
0,6$LiClO_4$ – 0,4MgO	$1{,}70\cdot10^{-3}$	0,71±0,03	$5{,}7\cdot10^{8}$
0,5$LiClO_4$ – 0,5MgO	$8{,}40\cdot10^{-4}$	0,69±0,03	$2{,}8\cdot10^{8}$

Этот факт дает основание предполагать, что проводимость исследуемых композитов не обусловлена метастабильными дефектами или влиянием адсорбированной воды.

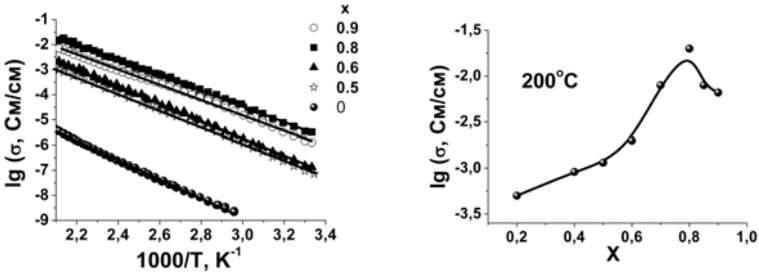

Рис. 11. *Слева.* Температурная зависимость проводимости композитов (1-x)$LiClO_4$ – xMgO при x = 0; 0,5; 0,6; 0,8 и 0,9.
Справа. Зависимость проводимости композитов при 200°C от мольной доли MgO

Максимальной электропроводностью обладают композиционные электролиты (1-x)$LiClO_4$ – xMgO с x = 0,8-0,9 (рис. 11), что соответствует объемной концентрации оксида 40-50 %. Аналогичная закономерность характерна для композиционных твердых электролитов и объясняется тем, что проводимость осуществляется вдоль межфазных границ $LiClO_4$/оксид. Тот факт, что исследуемые композиты обладают высокими, стабильными значениями проводимости ~10^{-2} См/см в вакууме, позволяет сделать предположение о том, что проводимость осуществляется не протонами, а ионами лития.

Для проверки предположения о литиевом характере проводимости были изучены вольтамперные характеристики симметричных ячеек Al/(1-x)$LiClO_4$ – xMgO/Al (x = 0,2 и 0,8), полученные методом вольтамметрии в диапазоне от 0 до 5 В при 200°С в вакууме (рис. 12) Показано, что электрохимическое разложение наблюдается при потенциале не ниже 3 В. Наиболее вероятной причиной столь высоких значений напряжения разложения является то, что проводимость в композите осуществляется ионами лития.

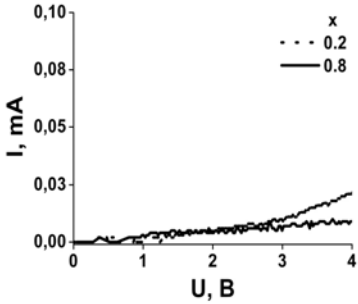

Рис. 12. Вольтамперные характеристики симметричных ячеек Al/(1-x)$LiClO_4$ – xMgO/Al (x = 0,2 и 0,8)

Тот факт, что композиционные твердые электролиты на основе перхлората лития обладают высокой ионной проводимостью и высоким значением потенциала электрохимического разложения, позволяет использовать его в качестве электролита в твердотельных среднетемпературных электрохимических ячейках. Были проведены исследования возможности использования композиционного твердого электролита 0,5$LiClO_4$–0,5Al_2O_3 в твердотельных электрохимических литиевых ячейках [16] и была показана принципиальная возможность использования данного электролита в твердотельных электрохимических устройствах.

Основные результаты работы и выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование ионной проводимости высокотемпературных фаз перхлоратов щелочных металлов. Обнаружено, что при увеличении ионного радиуса проводимость перхлоратов проходит через минимум, а энергия активации проводимости монотонно уменьшается. Для объяснения этих закономерностей использована модель переноса катиона по механизму «гребного колеса», а наблюдаемый минимум объясняется противоположным

влиянием двух факторов: уменьшением размера канала проводимости и возрастанием свободного объема.

2. Впервые синтезированы и изучены композиционные твердые электролиты $MeClO_4$ – Al_2O_3 (где Me = Na, K, Rb, Cs) с высокодисперсным γ-оксидом алюминия ($S_{уд}$ = 200 $м^2/г$). Показано, что эффект гетерогенного допирования (т.е. относительное изменение электропроводности при введении оксидной добавки) уменьшается с ростом размера катиона.
3. Впервые синтезированы и систематически исследованы композиты на основе перхлората лития $LiClO_4$ – A с оксидами A = α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3; α-$LiAlO_2$, γ-$LiAlO_2$, MgO, обладающими различными химическими свойствами, кристаллической структурой и дисперсностью.
4. Обнаружено, что в композитах $LiClO_4$ – γ-Al_2O_3 и $LiClO_4$–MgO, полученных спеканием, наблюдаются сильные размерные эффекты, в том числе аморфизация ионной соли в области контакта фаз, что обуславливает высокую ионную проводимость и необычные термические свойства композитов.
5. Показано, что электропроводность композитов $LiClO_4$ – A (A = α-, γ-Al_2O_3; α-,γ-$LiAlO_2$, MgO) зависит не только от удельной поверхности, но и от кристаллической структуры и основности оксида. Все указанные оксидные добавки можно условно разделить по относительному эффекту гетерогенного допирования на три группы: α-фазы Al_2O_3 и $LiAlO_2$, γ-фазы тех же соединений и оксид магния, отличающиеся особенностями кристаллической структуры и величиной основности. Наличие катионов в тетраэдрических позициях в структурах Al_2O_3, $LiAlO_2$ и высокая основность MgO способствуют увеличению ионной проводимости соответствующих композитов.
6. На основании проведенных исследований получены композиционные твердые электролиты с высокой литиевой проводимостью ~10^{-2} См/см при T = 200°C, электрохимически стабильные в диапазоне напряжений до 3,5-4 В, которые могут быть использованы в среднетемпературных твердотельных электрохимических устройствах.

Список цитируемой литературы

[1]. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., Skobelev, I.V. Composite solid electrolytes $MeNO_3$ – Al_2O_3 (Me = Li, Na, K). // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – P. 577-580

[2]. Boldyrev, V.V., Khairetdinov, E.F. Proton conductivity in ammonium perchlorate // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. – P. 3332-3338.

[3]. Khairetdinov, E.F., Boldyrev, V.V. Charge Transfer and Thermal Decomposition of NH_4ClO_4 Crystals // J. Solid State Chem. – 1974. –V. 10. – P.288-293.

[4]. Vinod, M.P., Bahnemann, D. Materials forall-solid-state thin-films rechargeable lithium batteries by sol-gel processing. // J. Solid State Electrochem. – 2002. – V. 6. – P.498-501.
[5]. Lunden, A. Evidence for and against the paddle-wheel mechanism of ion transport in superionic sulphate phases // Solid State Commun. – 1988. – V.65. – N 10. – P.1237-1240.
[6]. Shastry M.C.R., Rao K.J. Thermal and electrical properties of AgI-based composites // Solid State Ionics. – 1992. – V. 51. – P. 311-316.
[7]. Uvarov N.F., Shastry M.C.R., Rao K.J. Structure and ionic transport in Al_2O_3-containing composites // Rev. Solid State Sci. – 1990. – V. 4. – N 1. – P. 61-67.
[8]. Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Братель Н.Б. Композиционные твердые электролиты в системе AgI – Al_2O_3 // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – № 11. – С. 1406-1410.
[9]. Uvarov N.F., Vanek P., Savinov M. et al. Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in AgI – Al_2O_3 composites // Solid State Ionics. 2000. - Vol. 127. - P. 253-267.
[10]. Uvarov N.F., Skobelev I.V., Bokhonov B.B., Hairetdinov E.F. Composite Solid Electrolytes Based on Rubidium and Cesium Nitrates // J. Material Synthesis and Processing. 1996. – Vol. 4. – N. 6. – P. 391-395
[11]. Uvarov N.F., Vanek P., Yuzyuk Yu.I. et al. Properties Rubidium Nitrate in Ion-Conducting $RbNO_3$ – Al_2O_3 Nanocomposites // Solid State Ionics. 1996. – V. 90. – P. 201-207.
[12]. Ponomareva, V.G., Uvarov, N.F., Lavrova, G.V., Hairetdinov, E.F. Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4$-SiO_2 system // Solid State Ionics. – 1996. – V. 90. – N 1-4. – P.161-166.
[13]. Dronskowski, R. Reactivity and acidity of Li in $LiAlO_2$ // Inorg. Chem. – 1993. – V.32. – N. 1. – P. 1-3.
[14]. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - Т. 1. – 625 с.
[15]. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. – 200. – N.170. – С.307-329.
[16]. Mateyshina Yu G., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Pavlyukhin Yu T. Electrochemical modification of spinel oxide materials using lithium solid state electrolyte // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P.2769-2773.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи

1. Composite solid electrolytes $LiClO_4$–Al_2O_3 / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu.G. Mateyshina [et al.] // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 2787-2790.
2. Electrochemical modification of spinel oxide materials using lithium solid state electrolyte / Yu.G.Mateyshina, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu.T. Pavlyukhin // Solid State Ionics. – 2006. – Vol.177. – P. 2769-2773.
3. Улихин А.С. Электропроводность перхлоратов щелочных металлов / А. С. Улихин, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 676–679.

4. Ulihin A.S. Conductivity of alkali perchlorates at high temperatures / A.S.Ulihin, N.F. Uvarov, B.-E. Mellander // Solid State Ionics. 2008. – Vol. 179. – P. 228-230.
5. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes based on lithium perchlorate / A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, N.F. Uvarov [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 1740-1744.
6. Nanocomposite solid electrolytes based on lithium perchlorate / N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A. B. Slobodyuk [et al.] // ECS Trans. – 2008. – Vol. 11, N 31. – P. 9-17.
7. Ulihin A.S. Electrochemical properties of composite solid electrolytes $LiClO_4$ – MgO / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // ECS Trans. – 2009. – Vol. 16, N 51. – P. 445-448.
8. Улихин А.С. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $LiClO_4$–MgO / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, №6. – С. 755-758.
9. Влияние оксидной добавки на физико-химические свойства композиционных твердых электролитов на основе $LiClO_4$ / А. С. Улихин, Н.Ф. Уваров, О.А. Харламова, В.П. Исупов // Материалы VI Междунар. Конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 5-9 сент., 2005): Саратов, 2005. – С. 237-239.
10. Улихин А.С. Нанокомпозитные электролиты для твердотельных литиевых батарей // А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина // Материалы Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы» (Зеленоград, 16-17 ноября, 2006): Зеленоград, 2006. – С. 207-211.

Патенты

1. Композиционный твердый электролит с проводимостью по ионам лития: пат. 2358360 Рос. Федерация: МПК H 01 M 10/36, H 01 M 6/18 / Улихин А.С., Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г. [и др.] – № 2007141602/09; заявл. 13.11.2007; опубл. 10.06.2009.

Тезисы докладов

1. Composite solid electrolytes $LiClO_4$ – Al_2O_3 / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu.G. Mateyshina [et al.] // XV Intern. Conference on Solid State Ionics (Baden-Baden, Germany, July 17-22, 2005): book of abstract. – Baden-Baden, Germany, 2005. – P. 435.
2. Влияние оксидной добавки на физико-химические свойства композиционных твердых электролитов на основе $LiClO_4$ / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, О.А. Харламова, В.П. Исупов // IV Семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 26-28 сент., 2005): тезисы докладов. – Новосибирск, 2005. – С. 146.
3. Улихин А.С. Электропроводность перхлоратов щелочных металлов. / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров // 8-е международное совещание «Фунда-

ментальные проблемы ионики твердого тела» (Московская обл., Черноголовка, 13–16 июня, 2006): тезисы докладов. – Черноголовка, 2006. – С. 254.
4. Транспортные свойства композиционных твердых электролитов на основе перхлоратов щелочных металлов / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, А.Б. Слободюк, В.Я. Кавун // 8-е международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Московская обл., Черноголовка, 13-16 июня, 2006): тезисы докладов. – Черноголовка, 2006. – С. 303.
5. Влияние химической природы нанокристаллического оксида на проводимость композиционных твердых электролитов на основе $LiClO_4$ / А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина, Л.И. Брежнева, Н.Ф. Уваров [и др.] // 2-я Российская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 13-16 марта, 2007): тезисы докладов. – Новосибирск, 2007. – С. 401.
6. Улихин А.С. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $LiClO_4$-MgO / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, Ю.С. Охлупин // 9-ое международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Московская обл., Черноголовка, 24-27 июня, 2006): тезисы докладов. – Черноголовка, 2008. – С. 333.
7. Влияние кристаллической структуры оксидной добавки на проводимость композиционных твердых электролитов на основе $LiClO_4$ / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, О.А. Харламова, В.П. Исупов // XIV Российская конференцияпо физико-химии ионных расплавов и твердых электролитов (Екатеринбург, 10-14 сент., 2007): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2007. – Т. II. – С. 145.
8. Nanocomposite solid electrolytes based on lithium perchlorate / N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk [et al.] // 212-th Meeting the Electrochemical Society, Symposium B7: "Nanomaterials for Energy Conversion and Storage" (Washington DC, USA, October 7-12, 2007): book of abstracts. – Washington DC, USA, 2007. – abstr. № 275.
9. Ulihin A.S. Conductivity of alkali perchlorates at high temperatures / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, B.-E. Mellander // 8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport “8th ISSFIT” (Vilnius, Lithuania, May 23-27, 2007) : book of abstracts. – Vilnius, Lithuania, 2007. – P.38.
10. Ulihin A.S. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes $LiClO_4$–Al_2O_3 / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, A.B. Slobodyuk // 8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport “8th ISSFIT” (Vilnius, Lithuania, May 23-27, 2007): book of abstracts. – Vilnius, Lithuania, 2007. – P.37.
11. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes based on lithium perchlorate / A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, N.F. Uvarov [et al.]

// 16-th International Conference on Solid State Ionics (Shanghai, China, July
2-6, 2007): book of abstracts. – Shanghai, China, 2007. – P.592.
12. Ulihin, A. S. Electrochemical properties of composite solid electrolytes $LiClO_4$-MgO / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // Tenth Annual Conference "YUCOMAT 2008" (Montenegro, Herceg-Novi, September 8-12, 2008): book of abstracts. – Montenegro, Herceg-Novi, 2008. – P.29.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Н.Ф. Уварову за руководство и неоценимую помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении полученных результатов, академику РАН В.В. Болдыреву за ценные замечания и рекомендации, Л.И. Брежневой, к.х.н. Ю.Г. Матейшиной, Т.А. Чуприковой, д.х.н. В.П. Исупову.

Автор признателен всем сотрудникам лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН за помощь и поддержку.

Изд. Лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 20.11.2009
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать оперативная. Печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 176.
Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090