

3. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. –2006. №1. –С. 40–43.

4. Kolesnikov, V.A., Yakushin, R.V., Babusenko, E.S., Brodsky, V.A., Chistolinov, A.V. Investigation of the inactivation of pathogenic microorganisms in water by the action of low-temperature plasma / V.A.Kolesnikov, R.V.Yakushin, E.S.Babusenko, V.A.Brodsky, A.V.Chistolinov // Hygiene and Sanitation. –2016. №95.I.6. –P. 588–592.

5. Yakushin, R.V. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges / R.V. Yakushin, V.A. Kolesnikov, V.A. Brodskiy, E.N. Ofitserov, A.V. Chistolinov // Russian Journal of Applied Chemistry. –2015. V.88. N.8. –P. 1338–1342.

УДК 544.6

С.А. Новикова, канд. хим. наук; А.Б. Ярославцев, чл.-корр. РАН
ИОНХ РАН, г. Москва

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON ДЛЯ ЛИТИЙ И НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Безопасность работы литий- и натрий- ионных аккумуляторов (ЛИА и НИА) является необходимым условием их эксплуатации, особенно в составе электродвигателей или крупногабаритных систем хранения энергии. В настоящее время коммерчески выпускаемые ЛИА содержат жидкие электролиты. Однако такие электролиты являются небезопасными из-за возможности внутреннего короткого замыкания в результате прораствания дендритов лития к положительному электроду, возможности воспламенения аккумулятора или утечки электролита. Использование твердых электролитов вместо жидких позволит повысить безопасность аккумуляторов. Среди твердых электролитов следует отметить керамические материалы на основе неорганических соединений. Преимуществом неорганической керамики является термостабильность, устойчивость к агрессивным средам и возможность модификации с целью увеличения проводимости за счет изо- и гетеровалентного замещения в каркасе без ухудшения механических свойств. Данная работа направлена на разработку подходов к получению керамики с высокими значениями ионной проводимости и низкими значениями электронной проводимости на основе неорганических соединений для использования в качестве твердого электроли-

та в литий- и натрий-ионных аккумуляторах. Объектами исследования являлись фосфаты со структурой NASICON в литиевой и натриевой форме.

Один из наиболее проводящих составов среди описанных литиевых проводников со структурой NASICON - $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [1]. При синтезе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ твердофазным методом возникает проблема неполного встраивания Al^{3+} в кристаллическую решётку при $x > 0,5$. Известные жидкофазные методики синтеза, основанные на использовании дорогостоящих и подверженных гидролизу алкоксидов германия и алюминия [3] или на растворении оксида германия в щавелевой кислоте, длительном по времени [4]. В связи с этим была разработана новая жидкофазная методика синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, основанная на получении щелочных растворов оксида германия и использовании водорастворимых солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Среди натриевых проводников перспективным является состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$, открытый Хонгом в 1976 году [2]. Получение $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ осуществляли твердофазным синтезом из смеси Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZrO_2 и SiO_2 .

Наряду с этим получение $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ проводили при гомогенизации исходных реагентов в растворе по методике, предложенной авторами [5].

Также была получена керамика на основе $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ при использовании ZnO в качестве спекающей добавки. Содержание добавки варьировали от 0.25 до 3 масс. %.

Для получения пленочных электролитов на основе полученных материалов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ порошок соответствующего фосфата подвергали помолу в планетарной мельнице, смешивали с раствором ПВДФ и высушивали.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) практически однофазные образцы $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-0,6$) ромбоэдрической кристаллической структуры NASICON с незначительным количеством примесей оксида германия формируются при 850-900°C. Для состава $\text{Li}_{1,65}\text{Al}_{0,65}\text{Ge}_{1,35}(\text{PO}_4)_3$ наблюдается появление примеси фосфата алюминия, что может свидетельствовать о достижении предела встраивания Al^{3+} в кристаллическую структуру $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$. При увеличении степени допирования происходит увеличение объёма элементарной ячейки, что связано с большим ионным радиусом Al^{3+} по сравнению с Ge^{4+} (0.535 Å и 0.530 Å соответственно).

Проводимость полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. Можно отметить, что увеличение темпера-

тура спекания $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с 850 до 900°C приводит к увеличению проводимости в ~2.5 раза. Наблюдаемый эффект связан с разницей в плотности керамики, которая повышается при увеличении температуры спекания за счет улучшения контакта между частицами. Например, для $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ плотность керамики увеличивается с 62% до 88% при повышении температуры спекания с 800°C до 950°C. При этом для образца, спекаемого при 950°C значение проводимости оказалось меньше по сравнению с материалом, спекаемым при 900°C. Это обусловлено появлением непроводящих примесей.

Проводимость допированных образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.1-0.65$) оказывается существенно выше по сравнению с $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет формирования в структуре заряженных точечных дефектов. Максимальной проводимостью при 25°C характеризуется материал состава $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$, полученный после спекания синтезированного порошка при температуре 900°C (3.8×10^{-4} См/см, плотность керамики 86%).

По данным РФА материалы $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$, отожженные при температурах $\geq 1150^\circ\text{C}$, кристаллизуются в моноклинной модификации структуры NASICON. При этом материалы, полученные с помощью гомогенизации исходных реагентов в растворе являются однофазными, а с помощью твердофазного синтеза содержат 5-7 масс. % примеси ZrO_2 . Увеличение температуры конечного отжига с 1150 до 1250 °C приводит к увеличению плотности керамики с 85 до 97%. Добавление спекающей добавки ZnO позволило получать плотную керамику при более низкой температуре. Максимальной проводимостью при 25°C характеризуется $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ материал, полученный раствором методом и спекаемый при температуре 1150°C с добавлением 1 % ZnO (3.6×10^{-4} Ом⁻¹*см⁻¹, плотность керамики 97 %).

Таким образом, получены литиевые и натриевые проводники с общей проводимостью более 10^{-4} Ом⁻¹*см⁻¹, что является приемлемым значением для использования в качестве электролита, хотя и уступает проводимости наиболее часто используемых в ЛИА и НИА жидких электролитов ($\sim 10^{-2}$ См/см). Проблема низкой проводимости может быть частично решена за счет уменьшения толщины электролита. В случае керамики уменьшение толщины таблеток до величины менее 6-7 мм приводило к существенной ломкости электролита. Поэтому был опробован такой способ, как отливка пленок на основе синтезированных фосфатов с использованием ПВДФ в качестве связующего. Получены пленки толщиной ~250-350 мкм и проводимостью $\sim 10^{-4}$ Ом⁻¹*см⁻¹. Оптимальное сочетание проводящих свойств, механической прочности и гибкости полученных пленок было получено при добавлении 15 масс. % ПВДФ.

Таблица 1 – Значения проводимости электролитов при 25°C.

Материал	$\sigma_{\text{общ}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ керамика	3.8×10^{-4}
$\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ пленка (15% ПВДФ)	2.9×10^{-4}
$\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ керамика	3.6×10^{-4}
$\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ пленка (15 % ПВДФ)	1.7×10^{-4}

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 15-38-70042).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries / J. Power Sources. 2010. 195. 4554 – 4569.
- 2 Hong H.Y.P. / Mater. Res. Bull. 1976. 11. 173–182.
- 3 Kotobuki M., Koishi M. / Ceramics International. 2015. 41. 8562 - 8567.
- 4 Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. / Inorganic Materials. 2016. 52. 279 –284.
- 5 Naqash S., Ma Q., Tietz F., Guillon O. / Solid State Ionics. 2017. 302. 83-91.

УДК 621.793

С.В. Ковалёв, доц., канд. хим. наук;
 А.А. Косолапов, асп.; О.Б. Гирин, проф., д-р техн. наук
 ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, Украина

ВЛИЯНИЕ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРУ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Известны данные о влиянии сильного магнитного поля (индуктивностью 0,1-0,5 Т) на величину зерен и твердость медных электроосаждаемых покрытий [1,2]. Согласно данным [3,4], существенного изменения структуры и, соответственно, свойств медных электропокрытий можно добиться, применяя достаточно сильные магнитные поля (до 10 Т). Учитывая отрицательную нагрузку на окружающую среду при использовании сильных магнитных полей, представляло интерес исследовать возможность влияния очень слабых магнитных полей (величиной индуктивности менее 1 мТ) на процесс электроосаждения и структуру медных покрытий.