

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КЕРАМІЧНИЙ ЛІ-ПРОВІДНИЙ МАТЕРІАЛ

(21) 2001020843

(22) 06.02.2001

(24) 17.12.2001

(46) 17.12.2001, Бюл. № 11, 2001 р.

(72) Білоус Анатолій Григорович, Пашкова Олена
Володимирівна, Гавриленко Оксана Миколаївна,
Янчевський Олег Зігмундович(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ(57) Керамічний Li-провідний матеріал, що містить
 Li_2CO_3 та Ta_2O_5 , який відрізняється тим, що до-
датково включає La_2O_3 при наступному співвід-
ношенні компонентів (мас. %):

La_2O_3	13,14-19,05
Li_2O	0,22-2,11
Ta_2O_5	80,73-84,89.

Винахід відноситься до розробки керамічних оксидних катіонпровідних матеріалів з провідністю по літію. Він може бути використаний при виробництві твердих електролітів, матеріалів для електродів, в електрохімічних системах, включаючи хімічні джерела струму, акумулятори і т.п.

Відомий керамічний матеріал з провідністю по літію, який взятий в якості аналога, до складу якого входять оксиди літію і танталу і який відповідає формулі LiTa_3O_8 при співвідношеннях компонентів, в мас. %:

Li_2O	1.89-2.49
Ta_2O_5	96.6 - 99.34

Основним недоліком даного матеріалу є порівняно низька іонна електропровідність, що робить неможливим, або значно ускладнює його використання при створенні електрохімічних систем. Так, при 20°C електропровідність становить $\sigma = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [1].

Найбільш близьким по технічній суті і досягнутим результатам до винаходу, що заявляється, є керамічний матеріал, взятий в якості прототипа, до складу якого входять оксиди літію і танталу, що відповідає формулі Li_7TaO_8 [2] при співвідношеннях компонентів, в мас. %:

Li_2O	30.8-33.45,
Ta_2O_5	66.5-68.6

Недоліком такого матеріалу є порівняно низька іонна електропровідність, що складає при 20°C $\sigma = 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Із збільшенням температури електропровідність росте і при 100°C досягає тільки $\sigma = 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [2].

В основу даного винаходу покладено завдання отримати керамічний матеріал з високою іонною провідністю.

Поставлене завдання досягається тим, що керамічний матеріал, крім оксидів Li_2O та Ta_2O_5 додатково містить оксид лантана (La_2O_3) при співвідношеннях компонентів, в мас. %:

La_2O_3	13.14-19.05
Li_2O	0.22-2.11
Ta_2O_5	80.73 - 84.89

Відмінністю матеріалу, що заявляється, від відомих є те, що він додатково містить La_2O_3 . Це призводить до того, що в матеріалі вказаного складу реалізується однофазна кристалічна структура типу дефектного перовскіту, хімічну формулу якого можна представити як $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$, де $0 < x < 0.21$. Особливостями цієї структури є те, що кисневі октаедри TaO_6 з'єднуються вершинами, утворюючи структурні канали. В структурних каналах знаходиться кристалографічна підгратка А перовскіту ABO_3 (іони La^{3+} та Li^+), при цьому іони La^{3+} з відносно великим іонним радіусом ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$) стабілізують перовскітну структуру, а відносно невеликого розміру іони Li^+ ($R_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA}$) забезпечують високу іонну провідність в матеріалі, що заявляється.

Зменшення концентрації оксиду лантана в матеріалі нижче 13.14 мас. %, так само як і збільшення концентрації оксиду лантана вище 19.05 мас. % призводить до дестабілізації структури перовскіта і як наслідок - суттєвого зниження величини іонної електропровідності.

Зменшення концентрації оксиду літію в матеріалі нижче 0.22 мас. % веде до зниження питомої іонної електропровідності, тоді як збільшення концентрації оксиду літію в матеріалі вище 2.11 мас. % призводить до появи додаткової фази

LiTaO_3 , що також спричинює зниження величини іонної електропровідності.

Зменшення концентрації оксида тантала нижче 80.73 мас.% і збільшення концентрації оксида тантала вище 84.89 мас.% призводить до руйнування структури перовскіту та відсутності однорідності кераміки, і суттєвого зниження величини іонної електропровідності.

Приклади, що ілюструють винахід.

Керамічний матеріал, що заявляється, отримували методом твердофазних реакцій. Вихідними компонентами були Li_2CO_3 , Ta_2O_5 кваліфікації "ос.ч.", La_2O_3 марки "LO-1". Гомогенізуючий помол здійснювали в середовищі ацетона. Додатково просіювали шихту через сито (0.063мм). З шихти пресували зразки у вигляді таблеток діаметром 10 мм і висотою 0.5-0.7 мм. Пресовані зразки були попередньо прожарені при температурі 1100°C протягом 1 год, після чого зразки розтирались і повторно пресувались. Зразки у вигляді таблеток прожарювали при температурі 1420-1490°C протягом 2 год.

Термічний аналіз матеріалу, що заявляється, проводили на дериватографі Q-1000 фірми MOM (Угорщина).

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (Cu-випромінювання, Ni-фільтр).

Для визначення величини іонної провідності по іонам літію проводили імпедансні дослідження в широкому частотному та температурних інтервалах з використанням моста змінного струму Р-5021. В якості електродів використовували срібло, нанесене на зразки термохімічним методом. Вимірювання в атмосфері кисню, вакууму та інертній атмосфері дозволили зробити висновок про відсутність провідності в розроблених матеріалах по іонам кисню. Величину електронної складової провідності визначали на постійному струмі при різних температурах. При 300°C електронна складова провідності не перевищувала 0.05 % від загальної провідності.

В таблиці 1 приведені конкретні склади Li^+ -провідних матеріалів, що заявляються, а в таблиці 2 - характеристики відповідних матеріалів.

Розроблені Li^+ -провідні матеріали мають провідність при 20°C $\approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при 100°C $0.16 \cdot 10^{-3} - 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при 200°C $2.4 \cdot 10^{-3} - 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при 300°C $\approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, що на кілька порядків вище від відомих аналогів.

Таблиця 1

Склади керамічних Li^+ -провідних матеріалів (мас.%) та їх температури спікання (°C)

№	La_2O_3	Li_2O	Ta_2O_5	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$
1	19.05	0.22	80.73	1490
2	17.49	0.72	81.79	1470
3	16.43	1.06	82.52	1460
4	15.35	1.40	83.25	1460
5	14.24	1.76	84.00	1440
6	13.62	1.88	84.40	1430
7	13.14	2.11	84.89	1420

Таблиця 2

Питома електропровідність складів керамічних Li^+ -провідних матеріалів

№	σ при 20°C, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	σ при 100°C $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	σ при 200°C $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	σ при 300°C $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	$0.098 \cdot 10^{-4}$	$0.16 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-2}$
2	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
4	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
5	$0.7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
6	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
7	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
Аналог	$\approx 10^{-10}$	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-5}$	$\approx 10^{-3}$
Прототип	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-5}$	$\approx 10^{-4}$	$\approx 10^{-3}$

Література

1. Reau S.M. et al. Etude de la conductivité ionique dans le tantalate de lithium LiTa_3O_6 - β // Mater. Res. Bull. 1976, Vol.11, № 8. P. 867-872.

2. Delmas C. et al. Dec conductivity ioniques pseudo bidimensionnelles Li_6MO_6 ($M=\text{Zr}, \text{Sn}$), Li_7LO_6 ($L=\text{Nb}, \text{Ta}$) et $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ // Mater. Res. Bull. 1979, Vol.14, № 15. P. 619-625.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
