



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **82646**

(13) **U**

(51) МПК

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 6/14 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 03142**

(22) Дата подання заявки: **15.03.2013**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **12.08.2013**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **12.08.2013, Бюл.№ 15**

(72) Винахідник(и):

**Білоус Анатолій Григорович (UA),
Коваленко Леонід Леонідович (UA),
В'юнов Олег Іванович (UA)**

(73) Власник(и):

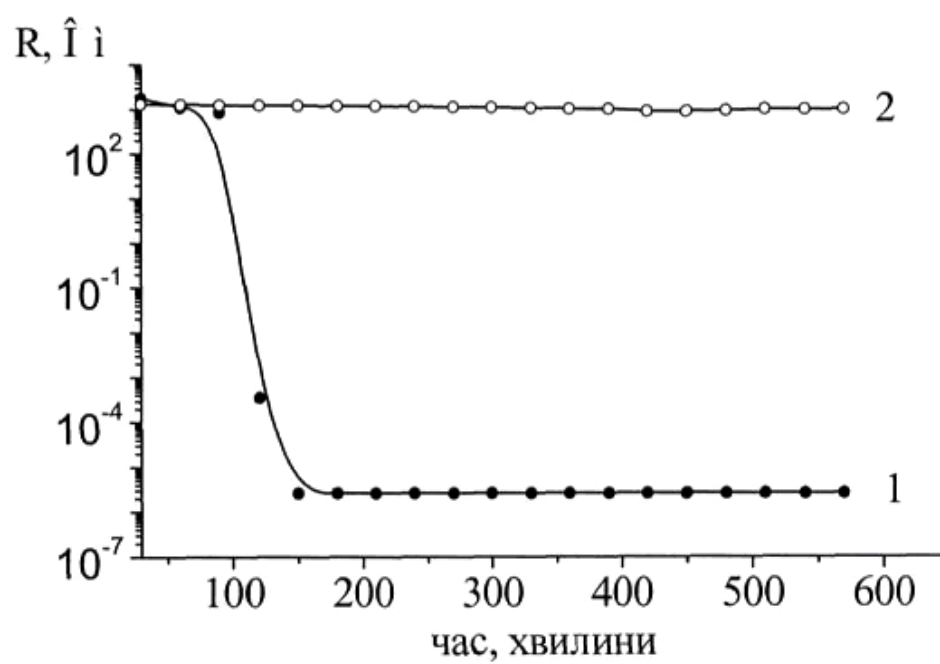
**ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН
УКРАЇНИ,
пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680
(UA)**

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ ТВЕРДИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

(57) Реферат:

Композиційний твердий електроліт для твердотілих літійових акумуляторів на основі літійпровідного матеріалу зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO). Задля підвищення стабільності в контакт з металічним літієм (анод) покрито плівкою фосфор-оксинітриду літію $\text{Li}_3\text{PO}_{4-\delta}\text{N}_\delta$ (LiPON).

UA 82646 U



Фіг.

Корисна модель належить до розробки твердотільних літєвих матеріалів, які можуть бути використані як електроліт в твердотільних літєвих акумуляторах. Основними компонентами твердотільного літєвого акумулятора є анод (як правило, це металічний літій), катод (LiCoO_2 , V_2O_5 й інші) і твердий електроліт, який повинен мати високу провідність по іонах літію, низьку

електрону провідність і бути стабільним в контакті з металічним літєвим електродом. Серед відомих літєвих провідників, які можуть бути використані як електроліт в твердотільних літєвих акумуляторах, високою стабільністю в контакті з металічним літєвим анодом характеризується полікристалічний фосфор-оксинітрид літію ($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_3$), отриманий авторами [1] у вигляді плівки методом високочастотного (ВЧ) магнетронного напилення, і який в літературі називають LiPON. Він характеризується орторомбічною структурою з просторовою групою Pmnb .

Недоліком полікристалічного фосфор-оксинітриду літію (LiPON) є те, що він характеризується відносно низькою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\delta_{25}^\circ\text{C} \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), що призводить до погіршення технічних параметрів твердотільного літєвого акумулятора.

Найближчим аналогом є матеріал зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TO}_3$ (LLTO), яких характеризується високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\delta_{25}^\circ\text{C} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [2]. Основним недоліком матеріалу зі структурою дефектного перовскіту (LLTO) є його нестабільність в контакті з металічним анодом (літєм) [3].

В основу корисної моделі поставлено задачу отримати композиційний твердий електроліт для твердотільного літєвого акумулятора, який би був стабільним в контакті з металічним літєм (анодом) і характеризувався відносно високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі.

Поставлена задача вирішується нанесенням на матеріал зі структурою дефектного перовскіту (LLTO), який характеризується високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\delta_{25}^\circ\text{C} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), тонкої захисної плівки фосфор-оксинітриду літію (LiPON), яка характеризується високою стабільністю в контакті з металічним літєм (анодом). Розроблений композиційний твердий електроліт характеризується високою стабільністю в контакті з металічним літєм (анод), оскільки з металічним літєм контактує тонка плівка LiPON, нанесена на поверхню дефектного перовскіту LLTO. Одночасно композиційний твердий електроліт характеризується на порядок вищою провідністю по іонах літію ($\delta_{25}^\circ\text{C} \approx 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) порівняно з LiPON, оскільки основну частину композиційного твердого електроліту складає матеріал зі структурою дефектного перовскіту (LLTO), який характеризується високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\delta_{25}^\circ\text{C} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

Як вихідні реагенти при синтезі LLTO методом твердофазних реакцій використовували карбонат літію (Li_2CO_3), оксид лантану (La_2O_3) і оксид титану (TiO_2) кваліфікації "особливо чистий (осч)". Для видалення вологи і сорбованих газів попередньо проводили термообробку вихідних порошків протягом 4 годин при температурі 400 °C, 900 °C і 600 °C відповідно. Помел проводили в вібромліні в водному середовищі протягом 4 годин. Із висушеної шихти пресували зразки, які спікали при 1300 °C протягом 2 годин. Зі спечених заготовок вирізали зразки різної товщини та полірували на станку Triefus surfex 83201.

Ортофосфат літію Li_3PO_4 , який використовували для отримання плівок LiPON, синтезували методом нейтралізації ортофосфорної кислоти надлишком насиченого розчину гідрофосфату літію (всі реактиви кваліфікації "хімічно чистий (х.ч.)". Отриманий осад сушили при 150 °C протягом 5 годин з наступною термообробкою при 650 °C протягом 2 годин. Після помелу пресували заготовки та спікали в атмосфері повітря при 850 °C протягом 2 годин.

Для отримання тонкої плівки LiPON використовували заготовку високочастотного (ВЧ) магнетронного напилення. Як мішень використовували попередньо спечену кераміку ортофосфату літію Li_3PO_4 , робочий газ - азот. Для визначення оптимальних режимів синтезу плівок LiPON підбирались технологічні параметри напилення (потужність магнетрона, температура підкладки, тиск робочого газу в камері, час напилення), які забезпечили отримання однорідних, без тріщин і островків, стійкі на повітрі тонкі плівки LiPON.

Для напилення платинових електродів використовували установку Sputter Coater SC7620.

Структура і фазовий склад мішені ортофосфату літію Li_3PO_4 , плівки LiPON твердого електроліту LLTO досліджували рентгенівським методом (дифрактометр ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Інфрачервону спектроскопію проводили на спектрометрі Bruker IFS 66 с використанням DTGS детектора. Товщину плівок визначали профілометром Veeco, Deklak 8, Stylus Profilometer. Мікроструктуру плівок вивчали за допомогою мікроскопа JEOL JSM-6510. Розподілення і співвідношення елементів в плівках визначали за допомогою енергодисперсійного аналізу EDX. Взаємодію зразків з металічним літєвим електродом

проводили в боксі в атмосфері аргону. Потенціометричні дослідження проводили за допомогою Bio-Logic SA Model VSP. Для проведення імпедансометричних досліджень в діапазоні $1\text{-}10^6$ Гц використовували аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Визначення еквівалентної електричної схеми і значення її компонентів проводили при допомозі комп'ютерної програми ZView.

Щоб з'ясувати, чи захищає плівка LiPON матеріал на основі дефектного перовскіту LLTO від хімічної взаємодії з металічним літієм, були досліджені електрофізичні властивості двох систем.

Перша система: Li/LLTO/Li, де до зразку з високою провідністю по іонах літію зі структурою дефектного перовскіту з двох сторін прикладали електроди із металічним літієм.

Друга система Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li, де на зразок з високою провідністю по іонах літію зі структурою дефектного перовскіту з двох сторін наносили тонку плівку LiPON. Після цього до зразку з двох сторін прикладали електроди з металічним літієм, таким чином, що між металічним літієм і зразком LLTO знаходилася захисна плівка LiPON.

Результати дослідження приведені на рисунку. В системі Li/LLTO/Li спостерігається процес взаємодії літію з LLTO, який супроводжується значним ростом електронної провідності. Це призводить до значного падіння опору системи Li/LLTO/Li (див. Фіг., крива 1). Ріст електронної провідності відбувається в результаті окисно-відновного процесу, який супроводжується частковим переходом $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ [3]. Поява парамагнітних центрів Ti^{3+} викликає зміну кольору зразків LLTO (зразки почорніли).

В системі Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li не відбувається почорніння зразку LLTO, що вказує на відсутність часткового переходу $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Електричний опір системи Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li протягом довгого часу не змінювався (див. Фіг., крива 2). Отримані результати вказують на те, що плівка LiPON захищає літєвий провідник LLTO від хімічної взаємодії з металічним літієм. Таким чином, композиційний твердий електроліт, який включає матеріал з високою провідністю по іонах літію ($\delta_{25^\circ\text{C}} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) на основі структури дефектного перовскіту LLTO, покритий плівкою LiPON, яка не взаємодіє з металічним літієм, характеризується відносно високою літєвою провідністю ($\delta_{25^\circ\text{C}} \approx 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) і високою стабільністю в контакті з металічним літієм. Це дозволяє застосовувати розроблений композиційний матеріал як електроліт в твердотільних літєвих акумуляторах.

Джерела інформації:

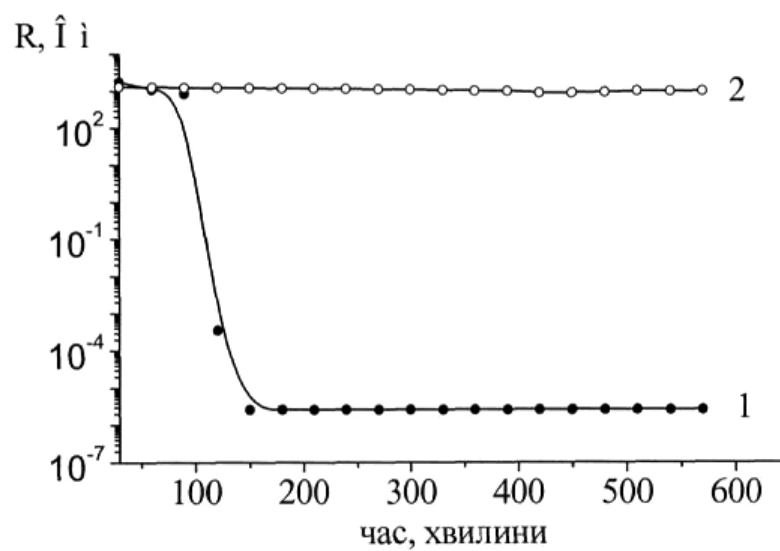
1. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // Journal of Power Sources.-1993. - V. 43, № 1-3.-P. 103-110.

2. A.G. Belous. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides // Solid State Ionics.-1996. - V. 90, № 1-4. - P. 193-196.

3. Вьюнов О.И., Гавриленко О.Н., Коваленко Л.Л., Чернухин С.А., Василечко Л.О., Кобилянская С.Д., Белоус А.Г. Влияние интеркаляционных процессов на структуру и электрофизические свойства литийпроводящих соединений со структурой дефектного перовскита // Журнал неорганической химии.-2011.-56, № 1. - С. 97-102.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Композиційний твердий електроліт для твердотільних літєвих акумуляторів на основі літєвипровідного матеріалу зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO), який **відрізняється** тим, що задля підвищення стабільності в контакті з металічним літієм (анод) покрито плівкою фосфор-оксинітриду літію $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_8$ (LiPON).



Фіг.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601