



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43551 (13) A

(51) 7 C04B35/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) КЕРАМІЧНИЙ LІ-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 Lі-провідний матеріал, що містить  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  та  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , який відрізняється тим, що до-  
датково включає  $\text{La}_2\text{O}_3$  при наступному співвід-  
ношенні компонентів (мас. %)

$\text{La}_2\text{O}_3$	13,14-19,05
$\text{Li}_2\text{O}$	0,22-2,11
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	80,73-84,89

Вінахід 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  $\text{LiTaO}_3$  при співвідношеннях компонентів, в мас. %

$\text{Li}_2\text{O}$	1,89-2,49
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	96,6 - 99,34

Основним недоліком даного матеріалу є порівняно низька йонна 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  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  [2] при співвідношеннях компонентів, в мас. %

$\text{Li}_2\text{O}$	30,8-33,45
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	66,5-68,6

Недоліком такого матеріалу є порівняно низька йонна 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 йонною провідністю.

Поставлене завдання досягається тим, що керамічний матеріал, крім оксидів  $\text{Li}_2\text{O}$  та  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  додатково містить оксид лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) при співвідношеннях компонентів, в мас. %

$\text{La}_2\text{O}_3$	13,14-19,05
$\text{Li}_2\text{O}$	0,22-2,11
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	80,73 - 84,89

Відмінністю матеріалу, що заявляється, від відомих є те, що він додатково містить  $\text{La}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{TaO}_6$  з'єднуються вершинами, утворюючи структурні канали. В структурних каналах знаходиться кристаллографічна підгратка А перовскіту  $\text{ABO}_3$  (іони  $\text{La}^{3+}$  та  $\text{Li}^+$ ), при цьому іони  $\text{La}^{3+}$  з відносно великим йонним радіусом ( $R_{\text{La}^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$ ) стабілізують перовскітну структуру, а відносно невеликого розміру іони  $\text{Li}^+$  ( $R_{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ) забезпечують високу йонну 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 йонної електропровідності.

Зменшення концентрації оксиду літію в матеріалі нижче 0,22 мас. % веде до зниження питомої йонної електропровідності, тоді як збільшення концентрації оксиду літію в матеріалі вище 2,11 мас. % призводить до появи додаткової фази

$\text{LiTaO}_3$ , що також спричинює зниження величини іонної електропровідності

Зменшення концентрації оксиду тантала нижче 80,73 мас % і збільшення концентрації оксида тантала вище 84,89 мас % призводить до руйнування структури перовскиту 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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  кваліфікації "ос ч",  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки "LO-1". Гомогенізуючий помол здійснювали в середовищі ацетона. Додатково просіювали шихту через сито (0,063 мм). 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 розтигались 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 рентгеновського 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  $\text{Li}^+$ -провідних матеріалів, що заявляються, а в таблиці 2 - характеристики відповідних матеріалів.

Розроблені  $\text{Li}^+$ -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  $\text{Li}^+$ -провідних матеріалів (мас %) та їх температури спікання (°C)

№	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$T_{\text{см}}, ^\circ\text{C}$
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  $\text{Li}^+$ -провідних матеріалів

№	$\sigma$ при 20°C, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\sigma$ при 100°C $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\sigma$ при 200°C $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\sigma$ 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 conductivite ionique dans le tantalate de lithium  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ - $\beta$  // Mater Res Bull 1976, Vol 11, № 8 P 867-872

2 Delmas C et al Dec conductivity ioniques pseudo bidimensionnels  $\text{Li}_8\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Sn}$ ),  $\text{Li}_7\text{LO}_6$  ( $\text{L}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) et  $\text{Li}_8\text{In}_2\text{O}_6$  // 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

---

