



(19) **UA** (11) **67 973** (13) **A**
(51)МПК ⁷ **H 01M 6/18, 10/36, C 03C**
4/14, 6/00

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ДЕКЛАРАЦИОННОМУ ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003077008, 25.07.2003

(24) Дата начала действия патента: 15.07.2004

(46) Дата публикации: 15.07.2004

(72) Изобретатель:

Шембель Елена Мойсеевна, UA,
Носенко Александр Васильевич, UA,
Кваша Андрей Михайлович, UA,
Новак Петр Яковлевич, US

(73) Патентовладелец:

ДОЧЕРНЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ С
ИНОСТРАННЫМИ ИНВЕСТИЦИЯМИ "ЭНЕР 1"
ОБЩЕСТВА С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ОН ПАУЕР БАТТЕРИ
С.Р.Л.", UA

**(54) СТЕКЛОВИДНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТА**

(57) Реферат:

Предлагаемый стекловидный неорганический
твердый электролит предназначен для литиевых
батареиных источников тока и содержит
компоненты Li_2O , Li_2SO_4 , B_2O_3 и MoO_3 .

Официальный бюлетьень "Промышленная
собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные
модели, топографии интегральных микросхем",
2004, N 7, 15.07.2004. Государственный
департамент интеллектуальной собственности
Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **67 973** (13) **A**
(51) Int. Cl.⁷ **H 01M 6/18, 10/36, C 03C**
4/14, 6/00

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF DECLARATIVE PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2003077008, 25.07.2003
(24) Effective date for property rights: 15.07.2004
(46) Publication date: 15.07.2004

(72) Inventor:
Shembel Olena Moiseivna, UA,
Nosenko Oleksandr Vasyliovych, UA,
Kvasha Andrii Mykhailovych, UA,
Novak Petro Yakovych, US

(73) Proprietor:
SUBSIDIARY ENTERPRISE WITH FOREIGN
INVESTMENTS "ENER 1" OF THE
LIMITED-LIABILITY COMPANY "ON POWER
BATTERY S.R.L.", UA

(54) **GLASSY INORGANIC SOLID ELECTROLYTE AND A METHOD FOR PRODUCING THE ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

The proposed glassy inorganic solid electrolyte is designed for lithium batteries and contains such components as Li_2SO_4 , B_2O_3 and MoO_3 .

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 7, 15.07.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **67 973** (13) **A**
(51)МПК ⁷ **H 01M 6/18, 10/36, C 03C**
4/14, 6/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003077008, 25.07.2003

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2004

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.07.2004

(72) Винахідник(и):

Шембель Олена Мойсеївна, UA,
Носенко Олександр Васильович, UA,
Кваша Андрій Михайлович, UA,
Новак Петро Якович, US

(73) Власник(и):

ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО З ІНОЗЕМНИМИ
ІНВЕСТИЦІЯМИ "ЕНЕР 1" ТОВАРИСТВО З
ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОН
ПОВЕР БАТТЕРІ С.Р.Л.", UA

(54) СКЛОПОДІБНИЙ НЕОРГАНІЧНИЙ ТВЕРДИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:
Твердий склоподібний електроліт для літєвих

джерел струму включає компоненти Li_2O ,
 Li_2SO_4 , B_2O_3 і MoO_3 .

Опис винаходу

Винахід відноситься до галузі високоенергоємних хімічних джерел струму, а саме до сполук літійвмістних склоподібних матеріалів, що використовуються як тверді електроліти літєвих хімічних джерел струму (ХДС), працездатних при кімнатних температурах.

Літєві ХДС мають ряд суттєвих переваг і вигідно відрізняються від традиційних джерел струму. Характеризуються підвищеними значеннями розрядної напруги (від 1,5 до 4,5В), питомих енергетичних характеристик, терміну служби, періоду схоронності і широким температурним інтервалом роботи. Питомі характеристики літєвих ХДС, розраховані термодинамічним способом, досягають більш 1000(Вт·год)⁻¹·кг⁻¹.

Незважаючи на успіхи в розвитку і численні переваги літєвих ХДС назріла необхідність підвищення ефективності їхньої роботи. Зокрема, у даний момент усе ще невирішеними залишаються проблеми росту дендритів літію і втрати ємності при циклуванні літєвого електрода.

Використання твердих неорганічних електролітів (ТЕЛ) дозволить створити літєві ХДС нового покоління з можливістю безпечного перезарядження, розширеним температурним інтервалом і новими типорозмірами. На даний момент велика кількість ТЕЛ визнані придатними для використання в літєвих ХДС.

Літєві вторинні джерела струму з твердим електролітом мають істотні переваги в порівнянні з літєвими вторинними джерелами струму з рідким електролітом.

До їхніх основних переваг можна віднести:

- високі питомі характеристики внаслідок можливості використання металевого літію як аноду літій-металевих вторинних батарей;
- підвищена безпека при циклуванні літій-металевих вторинних батарей унаслідок відсутності дендритоутворення і коротких замикань між катодом і анодом;
- відсутність рідинної фази і, відповідно, можливість надійної герметизації джерела струму;
- можливість виготовлення цілком твердофазних мікробатарей з товщиною до одиниць мікронів.

Для того щоб реалізувати переваги літєвих джерел струму з твердим електролітом, останні повинні володіти наступними основними властивостями:

- високою іонною провідністю по катіонах літію при кімнатних температурах;
- низькою електронною провідністю для уникнення саморозряду джерела струму;
- хімічною стабільністю стосовно матеріалів електродів і продуктів електрохімічних реакцій у процесі розряду-заряду джерела струму;
- електрохімічною стабільністю в робочому діапазоні напруг циклування джерела струму;
- можливістю одержання у виді тонких плівок (для того, щоб із склоподібних матеріалів одержувати тонкі плівки, такі матеріали повинні плавитися і потім затвердівати без деструкції).

Метою даного винаходу є розробка складу твердого неорганічного електроліту, який би задовольняв пропонованим вимогам.

Висока провідність по іонах літію твердих неорганічних склоподібних матеріалів визначається не тільки значним вмістом оксиду літію в їхніх сполуках, але і підвищеними значеннями вільного об'єму, характерними для склоподібних матеріалів (особливо в загартованому стані).

Усі матеріали з катіонною провідністю, що можуть виконувати функцію твердого електроліту в електрохімічних ячейках, можна умовно розділити на кристалічні й аморфні.

Серед кристалічних матеріалів, використовуваних для вищевказаної мети, найбільший інтерес представляє так названий β -глинозем ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ чи $\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), електрична провідність якого складає $5 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ при 100°С і $5 \cdot 10^{-1}$ См·см⁻¹ при 300°С. Застосування β -глинозему для зазначеної мети обмежено труднощами одержання з нього монолітних виробів у виді тонких плівок. У першу чергу це зв'язано з інконгруентним характером плавлення кристалічних сполук зазначеного складу, тобто з безповоротною їхньою деструкцією при нагріванні вище температури плавлення (вище 1500°С), наприклад, при випарюванні у вакуумі. Крім того, зазначені сполуки характеризуються яскраво вираженою анізотропією. Згідно літературних даних вищевказані значення провідності спостерігаються лише уздовж осі перпендикулярної головній осі кристалів, в інших напрямках β -глинозем характеризується значно меншою провідністю.

Досить високими значеннями провідності по іонах літію характеризуються також такі кристалічні сполуки як Li_2SO_4 і Li_2WO_4 , однак, на думку більшості дослідників, це стосується лише високотемпературних модифікацій зазначених кристалів [2].

Відомий патент США №3911083, у якому описані оксигалогенідні кристалічні катіонні провідники з провідністю по іонах літію близькою до β -глинозему, що характеризуються при цьому набагато більш низькою температурою плавлення. Зокрема, температура плавлення сполуки, що відповідає формулі $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$, складає всього 850°С, а його провідність при 300°С близька до 10^{-2} См·см⁻¹. Проте, висока провідність пропонованих матеріалів досягається лише при високих температурах (дані щодо провідності таких матеріалів при кімнатній температурі в літературі відсутні), тоді, як твердий електроліт у першу чергу повинен забезпечувати стабільну роботу в складі ХДС при кімнатній температурі.

Останнім часом широко поширені склоподібні тверді електроліти [3]. Завдяки статистичному розподілу структурних елементів у сітці стекл вони характеризуються більш високим ступенем неупорядкованості і підвищенням, у порівнянні з відповідними кристалами, вільним об'ємом (особливо загартованого скла). Ці фактори сприяють збільшенню іонної провідності склоподібних матеріалів.

Всі описані в літературі аморфні тверді електроліти можна умовно розділити на безкисневі (сульфідні,

галогенидні і т.д.), кисневмісні і змішані.

Літійвмісне сульфідне скло характеризується винятково високими значеннями провідності по іонах літію (згідно літературних даних його провідність при кімнатній температурі досягає 10^{-4} - 10^{-3} См см⁻¹). Характерним недоліком такого скла є складна технологія його одержання, зокрема, синтез сульфідного скла можна здійснювати або в умовах вакууму, або в захисному середовищі. Загальновідома схильність сульфідів до гідролізу обумовлює їх низьку хімічну стійкість. Крім того, при збереженні на повітрі часткове окислення катіонів S²⁻ неминуче повинно привести до збільшення електронної складової провідності стекол такого складу. Також викликає сумнів електрохімічна стабільність сульфідних ТЕЛ.

Багатолітійові галогенидні й оксигалогенидні стекла досить добре досліджені. Загальноприйняте - введення солей літію в склад літійовоборатних стекол помітно поліпшує їхню провідність. Зокрема в патенті США №4184015 описані стекла складу $1\text{B}_2\text{O}_3(0,57-0,85)\text{Li}_2\text{O}(0,21-0,57)\text{LiCl}$, провідність яких при 100°C складає $6,3 \cdot 10^{-6}$ - $1,1 \cdot 10^{-4}$ См см⁻¹. Однак, з огляду на той факт, що експлуатація батарей із твердим електролітом повинна здійснюватися при більш низьких температурах, можна зробити висновок, що скло зазначеного складу має недостатньо високу іонну провідність.

Найбільш широко досліджені тверді електроліти на основі оксидних стекол [2, 3]. Необхідно відзначити, що оксидні стекла в порівнянні з безкисневими мають незаперечну перевагу - хімічну й електрохімічну стабільність. Відповідно їх одержання здійснюють безпосередньо на повітрі. Більшість таких стекол у якості склаутворюючих оксидів містять B_2O_3 і P_2O_5 , тобто базуються на склаутворюючих системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ і $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Для збільшення іонної провідності таких стекол у їх склад вводять кисневмісні солі літію [3]. У літературі описане скло складу $0,4\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0,4\text{B}_2\text{O}_3$ [4], що застосовували як електроліт ХДС в композиціях з поліетиленоксидом. У патенті США № 4184015 наводяться дані про провідність скла складу $0,57\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,29\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3$, що при температурі 100°C яка складає $2 \cdot 10^{-5}$ См см⁻¹. Однак для нормальної роботи в якості твердого електроліту в ХДС при кімнатній температурі провідність цих стекол по іонах літію є недостатньою.

В основу даного винаходу була покладена задача одержання твердого склоподібного неорганічного електроліту в системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ з максимально можливою іонною провідністю, незначною електронною провідністю і високою технологічністю придатного для застосування в літєвих ХДС.

Вирішення поставленої задачі полягало в знаходженні компромісу: з одного боку - для збільшення іонної провідності ТЕЛ необхідно максимально збільшувати сумарний вміст оксиду літію (Li_2O), з іншого - для забезпечення стійкості склоподібного стану необхідно було підвищувати вміст склаутворюючого оксиду (B_2O_3).

Склаутворення в багатолітійовій межі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ мало вивчено. Відповідно до відомого принципу Роусона в полікомпонентних системах максимальну схильність до склаутворення виявляють сполуки, що лежать поблизу евтектичних крапок на відповідних діаграмах стану. Однак діаграма стану цієї системи також не вивчена. Для розрахунку сполуки евтектик, що лежать у багатолітєвій межі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$, і температур їхнього плавлення по формулі Шредера-Ле-Шательє були побудовані лінії ліквідусу в псевдобінарних системах " $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ " і " $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ ". Правомірність використання псевдокомпонентів $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ і $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ не викликає сумніву, тому що ці кристалічні сполуки лежать поблизу єдиної в багатолітєвій межі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ евтектики з температурою плавлення 650°C і характеризуються низькими температурами плавлення (650 і 715°C, відповідно). Псевдокомпонент Li_2SO_4 був обраний на підставі проведених термодинамічних розрахунків, що показали найбільшу імовірність його утворення при термообробці трикомпонентних сумішей у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$.

Проведені розрахунки показали, що в системі " $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ " присутня евтектична сполука з температурою плавлення всього 508°C, що включає 65,4мол.% $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ і 34,6мол.% Li_2SO_4 . У системі " $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ " температура плавлення евтектичної суміші, з 63,9мол.% $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ і 36,1мол.% Li_2SO_4 , складає 516°C. При перерахуванні на компоненти в потрійній системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ евтектичні сполуки містять, мол. %: Li_2O -66,2; Li_2SO_4 -11,6; B_2O_3 -22,1 і Li_2O -56,1; Li_2SO_4 -15,8; B_2O_3 -28,1 відповідно. Виходячи з результатів проведених розрахунків, думали, що в багатолітєвій частині системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ межа сполук, що виявляють максимальну схильність до склаутворення, обмежена усередненою сполукою евтектичних сумішей ± 5 -10мол.% по кожній компоненті, тобто Li_2O -50-60мол.%; Li_2SO_4 -10-30мол.%; B_2O_3 -20-30мол.%. Результати дослідження склаутворення (температура варіння 900-950°C, час витримки - 0,5 години) представлені на Фіг.1 і досить точно підтверджені розрахунками.

Зокрема, відхилення по вмісту компонентів в експериментально встановленій межі найбільш стійкого склаутворення від розрахункових не перевищували 5мол.%.

На підставі результатів, отриманих Бикенкампом при вивченні структури лужноборатних стекол методом ЯМР, можна припустити, що в стеклах з настільки низьким вмістом борного ангідриду практично всі катіони бору знаходяться в трьохкоординатному стані. При цьому аніонний каркас стекол утворюють неполярні структурні групи $[\text{BO}_3]$ і $[\text{SO}_4]$, з якими катіони літію зв'язані тільки через немісткові аніони кисню (дисоційовані катіони літію). Очевидно, що присутність катіонів літію в структурі стекол переважно в дисоційованому стані поряд з підвищеними значеннями вільного обсягу стекол з такою структурою повинні визначати високі значення провідності останніх по іонах літію. Результати виміру провідності стекол, що заявляються, методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 1-100кГц підтвердили висловлені припущення (табл.1).

Введення MoO_3 у кількості до 2мас.% (0,75мол.%) до складу склоподібного твердого електроліту зі вмістом оксиду літію 66,7мол.%, поліпшує його зчеплення з різними підкладками. Цікаво, що при цьому помітно

підвищується його рентгеноаморфність, знижується кристалізаційна здатність, збільшується іонна провідність, знижується рівень електронної провідності. Близькі значення термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) склоподібного електроліту зазначеного складу ($\alpha = 211 \cdot 10^{-7} 1/град$) і алюмінію

($\alpha = 220...230 \cdot 10^{-7} 1/град$) дозволяють одержувати погоджені спаї цих матеріалів, що при використанні металевого алюмінію як несущого елементу ХДС дозволить уникнути розтріскування і сколів в тонких плівках твердого електроліту.

Таблиця 1		
Хімічний склад склоподібних твердих електролітів у системі $Li_2O-Li_2SO_4-B_2O_3$ і їх електропровідність		
№ п/п(*)	Хімічний склад твердого електроліту (брутто-формула)	$\chi \cdot 10^{-6}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C)
1	$60Li_2O \cdot 15Li_2SO_4 \cdot 25B_2O_3$	1,43
2	$65Li_2O \cdot 10Li_2SO_4 \cdot 25B_2O_3$	2,79
3	$60Li_2O \cdot 20Li_2SO_4 \cdot 20B_2O_3$	3,10
4	$65Li_2O \cdot 15Li_2SO_4 \cdot 20B_2O_3$	4,90
5	$59,55Li_2O \cdot 19,85Li_2SO_4 \cdot 19,85B_2O_3 \cdot 0,75MoO_3$	4,30

*Склад 1-4 відповідно до Фіг.1

Сполуки склоподібних твердих електролітів, що заявляються, являють собою оптимальний варіант вирішення задачі підвищення іонної провідності стеклов у системі $Li_2O-Li_2SO_4-B_2O_3$ при збереженні їхньої технологічності. Тобто, до складу таких стеклов входить мінімальна кількість традиційного склоутворювача (B_2O_3 -20-25мол.%), що забезпечує хороші їх варильні і робочі характеристики, але значною мірою знижуючого провідності стеклов по іонах літію. Зміна межі вмісту компонентів для стеклов, що заявляються, приводить до різкого підвищення їх кристалізаційної здатності (і) погіршенню провідності по іонах літію.

Особливістю способу одержання стеклов, що заявляються, є синтез сульфату літію безпосередньо при низькотемпературній (140-160°C) термообробці шихти, що включає карбонат літію, сульфат амонію і борну кислоту. Як показали проведені термографічні дослідження, у процесі нагрівання нав'іщення ($m=0,2 \pm 0,3г$), що ефект плавлення при температурі 860-870°C (температура плавлення сульфату літію). При цьому стінки платинового тигля покриваються склом, тобто, у мікрокількостях така суміш навіть без борного ангідриду здатна до склоутворення. У процесі нагрівання реактивного сульфату літію будь-якої чистоти такого явища не спостерігається і на термограмі присутній виражений ендоефект плавлення Li_2SO_4 . Стекла, що заявляються, зварені із шихти такої якісної сполуки, характеризуються меншою кристалізаційною здатністю, зниженими значеннями щільності і у 1,5-2 рази більш високою провідністю по іонах літію.

В результаті визначення провідності стеклов в межах найбільш стійкого скло утворення було встановлено, що їх провідність змінюється в межах $10^{-7} \div 10^{-6} \text{См/см}^{-1}$. Однак, для вирішення поставленої задачі необхідно використовувати тільки скло видні тверді електроліти з провідністю не нижче 10^{-6}См/см .

Приклад 1. Скло складу $40Li_2O \cdot 30Li_2SO_4 \cdot 30B_2O_3$ (поза межний склад). При складанні шихти скла використовували карбонат літію, борну кислоту і сульфат амонію марки "ХЧ". Шихту складали з розрахунку на 20г скла і ретельно перемішували без зволоження. Варіння скла здійснювали при температурі 900-950°C, час витримки - 0,5 години. Перемішування скломаси з метою її гомогенізації здійснювали методом кавітаційного перемішування при частоті 22-44кГц. Готову скломасу виробляли у виді тонких лусочок методом прокату через масивні водоохолоджуємі валки. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий матеріал рентгеноаморфний.

Електропровідність синтезованого матеріалу при кімнатній температурі складала $(5-6) \cdot 10^{-6} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, ТКЛР $-193,3 \cdot 10^{-7} 1/град$.

Приклад 2. Скло складу $40Li_2O \cdot 40Li_2SO_4 \cdot 20B_2O_3$ (поза межний склад). Умови варіння і вироблення, спосіб виготовлення зразків для визначення електропровідності аналогічні наведеному в прикладі 1. Візуально структура синтезованого матеріалу грубокристалічна. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий матеріал сильно закристалізований.

Електропровідність синтезованого склокристалічного матеріалу при кімнатній температурі складала $(1-2) \cdot 10^{-7} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Через низьку технологічність матеріалу інші його властивості не досліджували.

Приклад 3. Скло складу $50Li_2O \cdot 40Li_2SO_4 \cdot 10B_2O_3$ (поза межний склад). Умови варіння і вироблення, спосіб виготовлення зразків для визначення електропровідності аналогічні наведеному в прикладі 1. Розплав виробляється у виді грубокристалічного матеріалу практично без скляного блиску. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий матеріал сильно закристалізований.

Електропровідність синтезованого склокристалічного матеріалу при кімнатній температурі складала $(3-4) \cdot 10^{-7} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Через низьку технологічність матеріалу інші його властивості не досліджували.

Приклад 4. Скло складу $60Li_2O \cdot 20Li_2SO_4 \cdot 20B_2O_3$ (склад, що заявляється фіг.1, кр.3). При складанні шихти скла використовували карбонат літію, борну кислоту і сульфат амонію марки "ХЧ". Шихту складали з розрахунку на 20г скла і ретельно перемішували без зволоження. Варіння скла здійснювали при температурі

900-950°C, час витримки - 0,5 години. Перемішування скломаси з метою її гомогенізації здійснювали методом кавітаційного перемішування при частоті 22-44кГц. Готову скломасу виробляли у виді тонких лусочок методом прокату через масивні водоохолоджуємі валки. За результатами РФА лусочки отриманого матеріалу рентгеноаморфні, у той час як фазовий склад зразків товщиною 1-2мм представлений в основному склофазою з невеликими включеннями кристалів $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Фіг.2[4]).

Щільність скла вимірювали методом гідростатичного зважування лусочок у толуолі. При кімнатній температурі її значення складало $\sim 2,14\text{г/см}^3$.

Через схильність масивних зразків скла до кристалізації його теплове розширення вимірювали на зразках, приготовлених зі зволжених порошків стекл. За рахунок часткового руйнування часток скла на їхнє поверхні утворювалася плівка, що міцно склеює їх у міцний зразок у процесі висушування при температурі 250°C протягом 1 години. Температурний коефіцієнт лінійного розширення – $207 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$ (20-200°C), ділатометрична температура початку розм'якшення скла близько 290°C.

Для зразків ТЕЛ різної товщини електропровідність при кімнатній температурі, обмірювана методом імпедансної спектроскопії, складала $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$. Електронна провідність при 25°C складала $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ См см}^{-1}$.

Стійкість скла стосовно металевого літію визначали методом ДТА. Зразки для дослідження являли собою запаяні в боксі ампули із сумішшю порошку скла і металевого літію. При триразовому нагріванні ампул зі швидкістю 10град/хв форма і площа ендефекту при 170°C на кривих ДТА, що відповідає плавленню металевого літію не змінювалися, що свідчило про відсутність його взаємодії зі склом (Фіг.3). Таким чином, побічно можна укласти, що скло складу $0,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ стійко стосовно металевому літію.

Приклад 5. Скло складу $60\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ (склад, що заявляється фіг.1, кр.1). Умови варіння і вироблення, способи виготовлення зразків і методи визначення властивостей аналогічні приведеним у прикладі 4. За результатами рентгенофазового аналізу отримане скло абсолютне рентгеноаморфно.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу $221 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$.

Електропровідність твердого електроліту при 25°C складає $1,43 \cdot 10^{-7} \text{ См см}^{-1}$.

За результатами ДТА скло стійке стосовно металевому літію (див. приклад 4).

Приклад 6. Скло сполуки $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ (склад, відповідно фіг.1, кр.2). Умови варіння і вироблення, способи виготовлення зразків і методи визначення властивостей аналогічні приведеним у прикладі 4. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий твердий електроліт у цілому рентгеноаморфний.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу $228 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$.

Електропровідність твердого електроліту при кімнатній температурі - $2,79 \cdot 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$.

За результатами ДТА скло стійке стосовно металевому літію (див. приклад 4).

Приклад 7. Скло складу $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (склад, відповідно фіг.1, кр.4). Умови варіння і вироблення, способи виготовлення зразків і методи визначення властивостей аналогічні приведеним у прикладі 4. За результатами рентгенофазового аналізу отриманий ТЕЛ в основному рентгеноаморфний.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу $214 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$.

Електропровідність такого ТЕЛ при температурі 25°C складає $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$.

За результатами ДТА скло стійке стосовно металевому літію (див. приклад 4).

Приклад 8. Скло $59,55\text{Li}_2\text{O} \cdot 19,85\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 19,85\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,75\text{MoO}_3$ (склад, що заявляється). При складанні шихти скла використовували карбонат літію, борну кислоту, сульфат амонію марки й оксид молібдену (VI) "ХЧ". Шихту складали з розрахунку на 20м стекла і ретельно перемішували без зволоження. Варіння скла здійснювали при температурі 900-950°C, час витримки - 0,5 години. Перемішування скломаси з метою її гомогенізації здійснювали методом кавітаційного перемішування при частоті 22-44кГц. Готову скломасу виробляли у виді тонких лусочок методом прокату через масивні водоохолоджуємі валки. За результатами рентгенофазового аналізу і лусочка, і зразки товщиною 1-2мм рентгеноаморфні.

Щільність скла вимірювали методом гідростатичного зважування лусочок у толуолі. При кімнатній температурі її значення складало $\sim 2,17\text{г/см}^3$.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення скла складає $211 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$, ділатометрична температура початку розм'якшення - близько 285°C.

Для зразків ТЕЛ різної товщини електропровідність при кімнатній температурі, обмірювана методом імпедансної спектроскопії, складала $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$. Електронна провідність при 25°C складала $3,0 \cdot 10^{-13} \text{ См см}^{-1}$.

За результатами ДТА скло стійке стосовно металевому літію (див. приклад 4).

Результати підтверджуються приведеними графіками.

Фіг.1. Склад ТЕЛ в багатолітійовій межі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ провідністю більше 10^{-6} См/см .

Фіг.2. Рентгенограми зразків твердих склоподібних електролітів товщиною 1-2мм в системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$, отриманих по розробленій схемі. Вміст оксиду літію 66,7мол.%; * - $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (кр.)

Фіг.3. Диференційні криві системи "Твердий електроліт (приклад 4) - металевий літій". 1, 2 - перше, третє нагрівання; 3, 4 - перше, третє охолодження.

Список використаної патентної і науково-технічної літератури.

1. J. Desilvestro, O. Haas. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage // J. Electrochem. Soc. - 1990. - 137. - с.5С-22С.

2. Е.И. Бурмакин. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. - М.: Наука, 1992.

- 264с.

3. Solid-state batteries: materials design and optimization. / Под ред. Julien C. і Nazri G.A. - Kluwer Academic publishers, 1994. - 625с.

5 4. R.C. Acrawal, R.K. Gupta. Review supersonic solids: composite electrolyte phase - an overview // J. of Material Science. -1999. -34. - с.1131-1162.

5. Nemeč L. O strukture boritych skel. - Silikaty, 1971, sv. 15, №1, s.75-97.

Формула винаходу

10

1. Твердий склоподібний електроліт для літєвих джерел струму, що включає компоненти Li_2O , Li_2SO_4 , B_2O_3 , який відрізняється тим, що твердий склоподібний електроліт містить зазначені компоненти при наступному їх співвідношенні, мол. %: Li_2O - 55^{50+60} 60; Li_2SO_4 - 10^{50+60} 25; B_2O_3 - 20^{50+60} 25 і MoO_3 - 0^{50+60} 2 мас. % і характеризується величиною іонної провідності при температурі 25°C ($1,4^{50+60}$ 4,3) $\cdot 10^{-6}$ См/см⁻¹ і температурним коефіцієнтом лінійного розширення $(210 \pm 20) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, при цьому шихту для їх синтезу складають з карбонату літію, сульфату амонію, борної кислоти й оксиду молібдену (VI).

15

2. Спосіб отримання твердого склоподібного електроліту для літєвих джерел струму, який відрізняється тим, що шихту попередньо витримують при температурі $140-160^\circ\text{C}$ протягом 0,5-1 год.

20

3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що варіння твердих склоподібних електролітів проводять при температурі $900-950^\circ\text{C}$ в умовах кавітаційного перемішування протягом 20^{50+60} 40 хвилин.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що кавітаційне перемішування здійснюють при частоті 22-44 кГц.

25

30

35

40

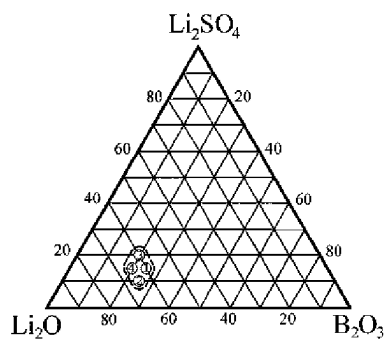
45

50

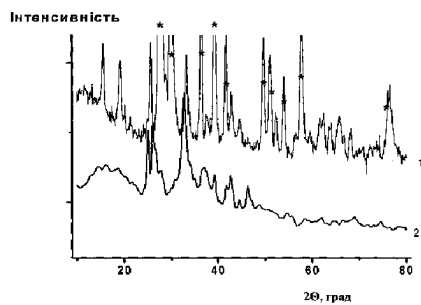
55

60

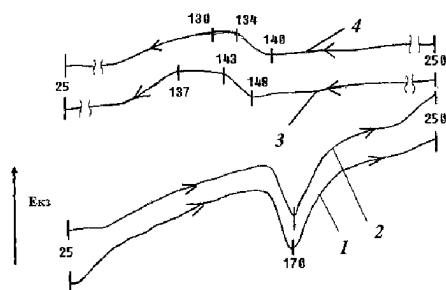
65



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 7, 15.07.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.