

УДК 541.136

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВАНАДАТА СЕРЕБРА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА<sup>1</sup>

© 2019 г. С. А. Фатеев<sup>а, \*</sup>, И. А. Пуцылов<sup>б, \*\*</sup>, В. А. Жорин<sup>б</sup>, С. Е. Смирнов<sup>а</sup>, М. В. Негородов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”,  
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 117977 Россия

\*e-mail: serfat@list.ru

\*\*e-mail: Putsylov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.08.2018 г.

После доработки 24.09.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Разработан оригинальный метод синтеза ванадата серебра, включающий в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена, позволяющий добиться существенной экономии времени и энергозатрат. Показано, что добавка ванадата серебра к фторуглероду позволяет улучшить электрохимические характеристики электродов, особенно в импульсных режимах разряда.

*Ключевые слова:* литий, фтористый углерод, катод, элемент, пластическое деформирование

DOI: 10.1134/S0424857019060082

### ВВЕДЕНИЕ

Разработанные в начале 1970-х годов основные литиевые химические источники тока (ХИТ) являются наиболее энергоёмкими системами для многих областей техники, медицины и военных нужд. Электрохимическую систему литий–фторуглерод отличает стабильность по напряжению, наивысшие характеристики по удельной ёмкости и плотности энергии (861 А ч/кг и 2000 Вт ч/кг), высокая сохраняемость (до 20 лет), отсутствие газовыделения, малый саморазряд 0.5%/в год, высокая безопасность [1]. С фторуглеродным катодом выпускаются источники тока ёмкостью от 1000 А ч до 0.5 мА ч для оборонной, космической и медицинской промышленности. Кстати, все без исключения электрокардиостимуляторы, выпускаемые в России, используют в качестве источника питания литий–фторуглеродные источники тока [1, 2]. Использование фторированного углерода в качестве катодного материала диктуется следующими соображениями. Теоретическая удельная энергия элементов литий–фторированный углерод (2190 Вт ч/кг) заметно превосходит теоретическую удельную энергию известных эле-

ментов. Работоспособность литий–фторуглеродных источников тока в широком диапазоне температур позволяет использовать их в различных областях и любых условиях, особенно при длительной эксплуатации, не опасаясь за работу оборудования. Высокая надёжность и безопасность при длительном хранении и эксплуатации делает указанные источники тока весьма перспективными.

Применение фторуглерода в качестве положительного электрода и лития в качестве отрицательного электрода в неводных (апротонных) электролитах позволило получить источники тока одноразового действия с высокими удельными значениями ёмкости и энергии [1–4].

К недостаткам фторированного углеродного материала можно отнести достаточно низкую электропроводимость ( $\sigma \sim 5 \times 10^{-14}$  См/см). Это обстоятельство вызывает значительный провал напряжения в начале разряда и низкий уровень разрядного напряжения. Однако образующийся по мере разряда углерод ( $\sigma \sim 5 \times 10^{-4}$  См/см) повышает электрическую проводимость катодного материала, что способствует поддержанию плато на разрядной кривой. Несмотря на это, катоды на основе фторированного углерода используются в источниках с низким потреблением тока при ка-

<sup>1</sup> Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела”. (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

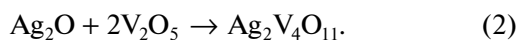
тодной плотности тока до 1 мА/см<sup>2</sup>. Эти ХИТ имеют срок годности более 15 лет. ХИТ системы Li–CF<sub>x</sub> по оценкам составляют ~9% от мирового рынка ХИТ, который в основном разделяют Panasonic (50%), Greatbatch Medical (20%), Spectrum Brands (20%) and Eagle-Picher [5].

Однако с развитием технического прогресса требуются источники тока с повышенной энергией, высокой емкостью и малого габарита. Использование различных добавок к фтористому углероду можно существенно улучшить электрохимические характеристики ХИТ без значительного снижения емкости. Так использование ванадата серебра Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> в качестве добавки способно существенно поднять импульсные токи источника [6].

Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (SVO) – интересный катодный материал для литиевых первичных элементов, используется в качестве источника питания для имплантируемых сердечных дефибрилляторов (ICDs) [6]. В структуре SVO слои оксида ванадия чередуются с серебром. Li–SVO-элементы имеют отличительные кривые разряда с двумя плато, одно на 3.24 В и второе на 2.6 В. В полностью разряженном состоянии состав катода соответствует Li<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> [7]. Указанный материал обеспечивает высокую плотность энергии электрохимического элемента, имеющего увеличенный импульс напряжения.

Улучшение характеристик литиевых элементов, содержащих первый катодный активный материал с относительно высокой плотностью энергии, но с относительно низкой скоростью разряда, например CF<sub>x</sub>, и второй катодный активный материал, имеющий относительно низкую плотность энергии, но с относительно высокой скоростью разряда, например SVO, является весьма существенным [8].

SVO можно синтезировать с использованием различных методов [9–12] и в широком диапазоне температур в течение нескольких десятков часов. Исходными компонентами являются пентаксид ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и нитрат серебра или оксид серебра:



Проведенные ранее в НИУ “МЭИ” исследования показали, что использование высокого давления и сдвиговых деформаций в процессе изготовления катодов литиевых источников тока приводит к существенному улучшению их электрохимических характеристик [3]. Одним из наиболее эффективных способов воздействия на структуру твердых тел является их механоактивация на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. При пластическом деформировании многокомпонентных гетерогенных

смесей происходит интенсивное уменьшение размеров гетерогенных образований, составляющих исходные смеси. Ранее было показано, что механическая активация прекурсора на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена может быть успешно использована для синтеза высокодисперсных катодных материалов литиевых аккумуляторов [13–15]. Поэтому в настоящей работе было исследовано влияние механоактивации на синтез ванадата серебра, а также на электрохимические характеристики композитных катодов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления ванадата серебра были выбраны азотнокислое серебро и пентаксид ванадия квалификации “х. ч.”. Исходные смеси порошкообразных компонентов в соотношении 1 : 1 готовили перемешиванием в ступке. Механоактивацию прекурсоров проводили на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Обработку осуществляли под давлением 1.7 ГПа при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей наковален 15 мм; угол поворота наковален составлял 300°. Полученные смеси отжигали при температурах от 385 до 700°C в течение 5–10 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере.

Тепловые эффекты в исследуемых материалах изучали в диапазоне температур от комнатной до 800°C на дифференциальном сканирующем калориметре Q100 TA Instrument при скорости подъема температуры 20 град/мин; массу образцов варьировали от 1 до 3 мг. Термогравиметрию проводили на термовесах Q500 TA Instrument при скорости подъема температуры 20 град/мин; масса образцов составляла 2–4 мг. Рентгеновские дифракционные измерения проведены на дифрактометре EMPYREAN (CuK<sub>α</sub>-излучение, при расчетах учитывали две длины волны – 1.5406 и 1.5444 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2 : 1) в области углов 2θ 5°–100°. Для подтверждения найденного фазового состава проводили уточнение методом Ритвельда по программе MRIA [16].

Для изготовления композитного электрода использовали фтористый углерод марки ИТГ-124 (изготовитель – ОАО “Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова”) и ванадат серебра. В качестве электропроводящей добавки в работе использовали технический углерод “Термокс” (производитель – Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). Процесс смешения проводили в фарфоровой ступке в течение 30 мин, затем в полученную систему добавляли раствор поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне, который являлся связующим веществом в данной системе, и продолжали пе-

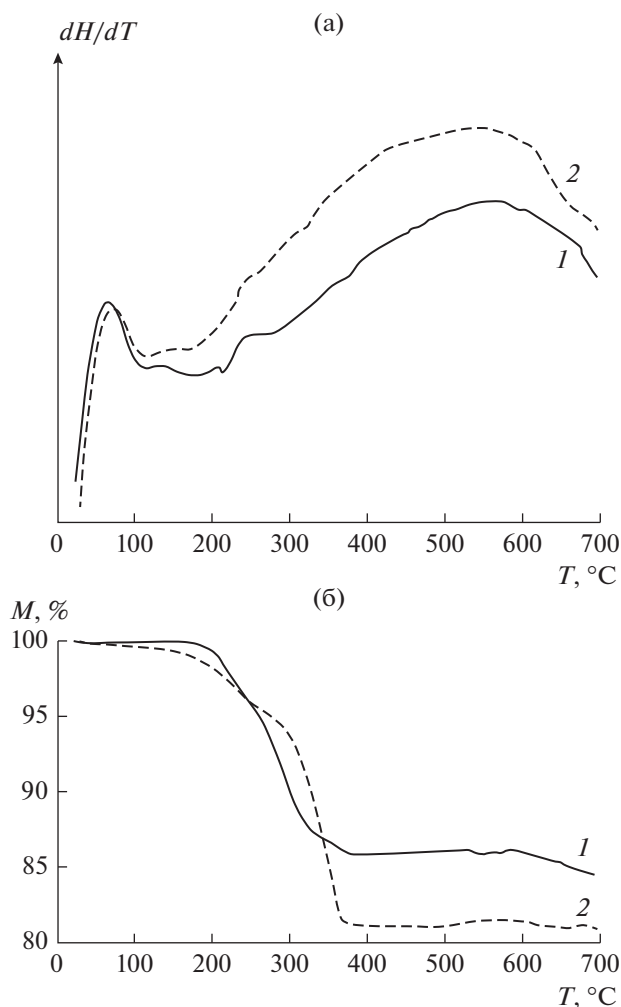


Рис. 1. Термограмма (а) и дериватограмма (б) образца  $V_2O_5 + AgNO_3$ : 1 – исходная смесь, 2 – после пластической деформации.

ремешивание еще 30 мин. При изготовлении катодов была применена методика намазывания, которая заключалась в следующем: поверхность алюминиевого токоотвода очищалась при помощи спирта и высушивалась в сушильном шкафу при температуре  $90^\circ C$  в течение 10 мин. Токоотводы взвешивались, после чего на их поверхность наносился слой активной массы при помощи специальной кисти. Далее осуществлялось удаление N-метилпирролидона в сушильном шкафу при температуре  $90^\circ C$  в течение 30 мин, по истечению которых полученный образец подпрессовывали давлением  $2.5 \text{ т/см}^2$  и взвешивали. На финальном этапе сушку проводили в вакуумном шкафу при температуре  $130^\circ C$  в течение 8 ч. Полученный образец имел толщину около 40 мкм.

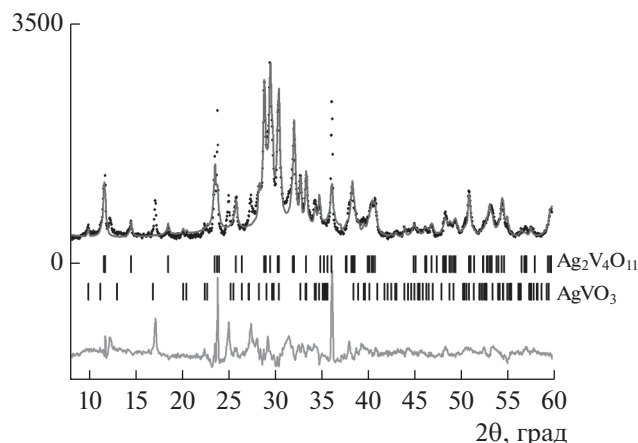
Изучение электрохимических характеристик электродов проводилось в трехэлектродной полипропиленовой ячейке при комнатной темпера-

туре. Процесс сборки ячейки проводили в боксе 6БП1-ОС в атмосфере осушенного аргона. Дно ячейки покрывали тонким слоем раствора жидкого апротонного электролита, затем укладывали на него катод, пропитывали его жидким электролитом, затем накладывали лист высокопористого сепаратора марки 7Б (изготовитель – ООО Научно-производственная компания “УФИМ”) с геометрическими размерами  $2 \times 2 \text{ см}$  и толщиной 100 мкм и снова осуществляли пропитку системы электролитом. Сверху на сепаратор накладывали литиевый отрицательный электрод. В качестве электролита использовали раствор 1 М  $LiClO_4$  в смеси пропиленкарбоната (70%) и диметоксиэтана (30%). Равномерность поджатия электродов обеспечивалась посредством полипропиленового куба и пружины. Токосъем осуществлялся с помощью стержней из нержавеющей стали, плотно прижатых к ушкам токоотводов электродов. Рабочая поверхность электродов составляла  $1 \text{ см}^2$ . Герметичность собранной ячейки обеспечивалась резиновой прокладкой и тремя шпильками. После сборки осуществляли выдержку ячейки не менее 12 ч для равномерного распределения электролита в порах положительного электрода и сепаратора. Электрохимические измерения проводили на многоканальном потенциостате-гальваностате Elins P-20X8 в автоматическом режиме по заранее записанной в его память программе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термограммы исходной смеси  $V_2O_5 + AgNO_3$  и после пластической деформации практически совпадали по виду и различались лишь по абсолютным значениям энтальпий тепловых процессов, которые описываются экзотермическим пиком в диапазоне температур  $200\text{--}700^\circ C$  (рис. 1а). Оценка энтальпии экзотермического пика в исходной смеси дает  $3316 \text{ Дж г}^{-1}$ , а после обработки под давлением –  $2897 \text{ Дж г}^{-1}$ . Нагревание образцов сопровождалось уменьшением массы: в исходной смеси основные потери происходили в диапазоне от 200 до  $700^\circ C$ , в образце после пластической деформации потери массы происходили в диапазоне от 150 до  $700^\circ C$ . Суммарные потери массы составляли порядка 15.58 и 19.12% соответственно (рис. 1б). Таким образом, механоактивация расширяла температурный диапазон, в котором происходило уменьшение массы образцов, и увеличивала суммарные потери. Как следует из полученных результатов, процесс синтеза начинается при температуре  $385^\circ C$ .

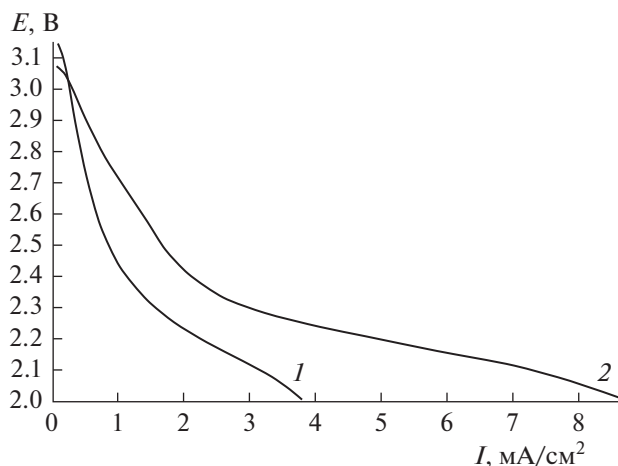
На дифрактограмме смеси  $V_2O_5 + AgNO_3$  после пластической деформации, прогретой до  $385^\circ C$  в течение 5 ч, удалось идентифицировать линии кристаллических фаз  $AgVO_3$  и  $Ag_2V_4O_{11}$ , которые находятся в соотношении  $\sim 1 : 1$  и составляют



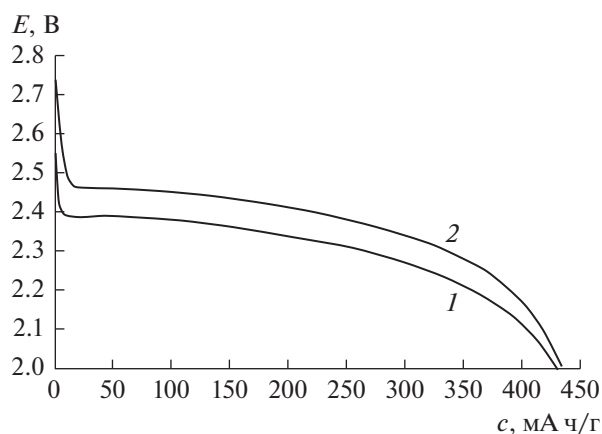
**Рис. 2.** Дифрактограмма образца после пластической деформации прекурсора ( $V_2O_5 + AgNO_3$ ) под давлением 1.7 ГПа с углом поворота  $300^\circ$  и последующей термообработки при  $500^\circ C$  в течение 5 ч. Вверху — эксперимент, внизу — результат уточнения методом Ритвельда дифрактограммы образца.

85%, оставшиеся 15% занимают фазы неустановленных составов. Увеличение температуры до  $500^\circ C$  позволило увеличить содержание ванадата серебра до 60% (рис. 2), причем увеличение времени отжига до 10 ч не влияет на выход продукта. Поэтому в дальнейшем увеличивали температуру отжига, а время было 5 ч. Как следует из полученных результатов, при  $600^\circ C$  выход  $Ag_2V_4O_{11}$  составляет 75%, а при  $700^\circ C$  — 90%. При термообработке исходной смеси  $V_2O_5 + AgNO_3$  в течение 5 ч при  $700^\circ C$  выход  $Ag_2V_4O_{11}$  составляет 35%, а 89% достигается при длительной термообработке в течение 50 ч. Такой же результат достигается в известном методе при отжиге в течение 45 ч [9]. Таким образом, разработана оригинальная методика синтеза с использованием пластического деформирования прекурсора и получены образцы  $Ag_2V_4O_{11}$  при существенной экономии времени и энергозатрат.

Далее был проведен сопоставительный анализ характеристик электродов, соответствующих данному соотношению компонентов:  $(CF_x)_n$  — 86%, технический углерод “Термокс” — 7%, PVDF — 7% и при введении дополнительной добавки  $Ag_2V_4O_{11}$ , где  $(CF_x)_n$  — 69%,  $Ag_2V_4O_{11}$  — 17%, технический углерод “Термокс” — 7%, PVDF — 7%. На рис. 3 и 4 приведены поляризационные и разрядные характеристики двух образцов электродов, которые позволяют сделать вывод о преимуществах композитного электрода. Добавки ванадата серебра позволяют существенно увеличить плотность разрядного тока: в 1.5–2 раза в зависимости от потенциала. Это является весьма существенным в импульсных режимах разряда, что особенно важно для современных медицинских приборов. Раз-



**Рис. 3.** Поляризационные характеристики тонкопленочных электродов с различным составом активной массы: 1 — фторуглеродный электрод, 2 — композитный электрод.



**Рис. 4.** Разрядные характеристики тонкопленочных электродов с различным составом активной массы при плотности разрядного тока  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ : 1 — фторуглеродный электрод, 2 — композитный электрод.

рядные характеристики композитного электрода также превосходят по разрядному потенциалу аналоги фторуглеродных электродов на 5–10%, что позволяет получить более высокие удельные мощность и энергию. Так, например, при разрядном потенциале 2.3 В композитный электрод превосходит фторуглеродный по мощности на 15%, а по энергии на 25%.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан оригинальный метод синтеза ванадата серебра, включающий в себя механическую активацию прекурсора на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена, что позволяет снизить продолжительность отжига

при достижении высокого выхода конечного продукта.

2. Установлено, что электрохимические характеристики композитного электрода существенно превосходят характеристики фторуглеродных электродов, что является весьма важным в импульсных режимах разряда источника тока.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 13.2052.2017/4.6.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатеев, С.А. Тенденции развития источников тока для имплантируемых медицинских приборов. *Вестн. Московского энергетического института*. 2018. № 2. С. 102. [Fateev, S.A., Trends in the development of current sources for implantable medical devices, *Bulletin of the Moscow energy Institute* (in Russian), 2018, no. 2, p. 102.]
2. Фатеев, С.А., Пуцылов, И.А., Смирнов, С.Е., Фомин, Д.В. Литий-фторуглеродный источник тока для гастроскопии. *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17. № 3. С. 135. [Fateev, S.A., Putsylov, I.A., Smirnov, S.E., and Fomin, D.V., Lithium-fluorocarbon current source for gastroscopy, *Electrochem. energy* (in Russian), 2017, vol. 17, no. 3, p. 135.]
3. Егоров, А.М., Пуцылов, И.А., Смирнов, С.Е., Фатеев, С.А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе фторированных углеродных нанотрубок. *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 3. С. 400. [Egorov, A.M., Putsylov, I.A., Smirnov, S.E., and Fateev, S.A., Effect of Mechanical Activation on Characteristics of Electrodes Based on Fluorinated Carbon Nanotubes, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 3, p. 451.]
4. Егоров, А.М., Пуцылов, И.А., Смирнов, С.Е., Фатеев, С.А. Исследование электродов на основе фторированной фуллереновой сажи. *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. № 11. С. 1785. [Egorov, A.M., Putsylov, I.A., Smirnov, S.E., and Fateev, S.A., A study of electrodes based on fluorinated fullerene black, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, p. 1695.]
5. Shmuel De-Leon (2011) Li/CF<sub>x</sub> batteries the renaissance. <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/li-cfx%20-%20the%20renaissance.pdf>. Accessed 8 June 2011.
6. West, K. and Crespi, A.M., Lithium insertion into silver vanadium oxide Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 334.
7. Sauvage, F., Bodenez, V., Vezin, H., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., and Poeppelmeier, K.R., Structural and transport evolution in the Li<sub>x</sub>Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> system, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1195.
8. Praveen, Meduri, Honghao, Chen, Xilin, Chen, Jie Xiao, Mark E., Gross, Thomas J., Carlson, Ji-Guang, Zhang, and Z. Daniel, Deng, Hybrid CF<sub>x</sub>-Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> as a high-energy, power density cathode for application in an underwater acoustic microtransmitter, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 1344.
9. Esther, S. Takeuchi and Randolph, A. Leising, Synthetic method for preparation of a low surface area, single phase silver vanadium oxide. U.S., Pat. 6566007, may 20, 2003.
10. Ann, M. Crespi and Kaimin, Chen, Heat-treated silver vanadium oxide for use in batteries for implantable medical devices. U.S. Pat. 5.955.218, sep. 21, 1999.
11. Marcus, Palazzo and Esther S., Takeuchi, Silver vanadium oxide having low internal resistance and method of manufacture. EP1220342 A3, 17 sep. 2003.
12. Takeuchi, Esther S. and Palazzo, Marcus, Silver vanadium oxide having low internal resistance and method of manufacture. US6803147 B2, 12 oct. 2004.
13. Смирнов, С.С., Жорин, В.А., Киселев, М.Р. Синтез и электрохимические свойства литий-ванадиевой бронзы. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. С. 1109. [Smirnov, S.S., Zhorin, V.A., and Kiselev, M.R., Synthesis and electrochemical properties of lithium-vanadium bronze, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, p. 1215.]
14. Воробьев, И.С., Смирнов, С.С., Смирнов, С.Е., Жорин, В.А. Синтез и электрохимические свойства двойного фосфата лития-титана. *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. С. 742. [Vorob'ev, I.S., Smirnov, S.S., Smirnov, S.E., and Zhorin, V.A., Synthesis and Electrochemical Properties of Double Lithium-Titanium Phosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 734.]
15. Воробьев, И.С., Жорин, В.А., Смирнов, К.С., Смирнов, С.Е. Синтез и электрохимические свойства композиционных катодных материалов. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. С. 387. [Vorob'ev, I.S., Zhorin, V.A., Smirnov, K.S., and Smirnov, S.E., Synthesis and Electrochemical Properties of Composite Cathode Materials, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, p. 394.]
16. Zlokazov, V.B. and Chernyshev, V.V., MRSA—a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra, *J. Appl. Cryst.*, 1992, vol. 25, p. 447.