

# КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА СЕРЕБРА (I) В СИСТЕМЕ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА С ГЕЛЕВЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Зубцова К.С.  
кафедра Химии

Из соединений серебра, используемых в качестве катодного материала, известны хромат серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , иодат серебра  $\text{AgIO}_3$ , селенат серебра  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ , вольфрамат серебра  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  и ряд других<sup>1</sup>.

Элемент  $\text{Li||Ag}_2\text{CrO}_4$  отличается высокой удельной энергией по объему и длительным сроком хранения (до 10 лет и более). Удельная емкость элемента  $331\text{A}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  или  $1860\text{A}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ . Удельная энергия  $774\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  или  $4350\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ . Напряжение разряда составляет  $2,34\text{В}$ . Фирма SAFT (Франция) выпускает элементы с напряжением  $3,1\text{В}$ . Глубина разряда этих элементов может достигать  $82\%$ . Особенностью этих элементов являются высокая надежность и длительный срок службы.

Из числа других катодов на основе соединений серебра заслуживает внимания вольфрамат серебра  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ . Для него удельная емкость составляет  $115\text{A}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ , удельная энергия  $370\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ , напряжение разомкнутой цепи –  $3,2\text{В}$ , процент использования равен  $98\%$ .

В патенте США<sup>2</sup> приводится система на основе гексацианоферрата серебра, обладающая высокими электрохимическими параметрами, здесь же упоминается система с окисносеребряным электродом  $\text{Li||Ag}_2\text{O}$ , которая показала аналогичные свойства.

Для эффективной циклируемости окисносеребряных электродов актуальное значение имеет выбор оптимального электролита в литиевом ХИТ. Одной из причин снижения разрядной емкости в электролитных системах с растворителями ПК (пропиленкарбонат), ДМЭ (диметоксиэтан) является сильная сольватация иона  $\text{Li}^+$  молекулами растворителя. Эффективность циклирования системы  $\text{Li||Ag}_2\text{O}$  можно повысить, используя гелевые полимерные электролиты (ГПЭ).

ГПЭ представляют собой многокомпонентные системы, включающие пленкообразующий полимер, апротонный диполярный растворитель (АДР) и литиевую соль. Пространственная сетка ГПЭ, в которой распределен раствор соли в АДР, образована макромолекулами или их агрегатами. Эти электролитные системы имеют достаточно высокую ионную проводимость (до  $10^{-3}$ - $10^{-4}\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и в ряде случаев довольно хорошие механические свойства. Как показали исследования, в качестве пленкообразующего полимера для ГПЭ с успехом могут быть использованы различные сополимеры полиакрилонитрила (ПАН), содержащие электродонорные группы  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Использование не гомополимера ПАН, а его сополимера предпочтительнее, так как присутствие полярных групп  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  в сополимере ПАН повышает сегментальную подвижность цепей и увеличивает свободный объем системы, что препятствует укладке полимерной цепи в кристаллические структуры и тем самым обеспечивают высокую степень аморфности пленки.

К числу достоинств сополимеров акрилонитрила следует отнести такие показатели, как разнообразие их марок, выпускаемых российской промышленностью (от сополимеров для производства волокон до бутадиен-нитрильных каучуков), доступность, а также хорошие механические свойства (прочность, гибкость, эластичность и т.д.), позволяющие получать на их основе материалы в виде тонких (порядка нескольких десятков мкм) пленок<sup>3</sup>.

В силу повышенной безопасности, связанной с утечкой электролита, ГПЭ для тонкослойных литиевых ХИТ предпочтительнее жидкофазных. В данной работе система  $\text{Li||Ag}_2\text{O}$  исследовалась при комнатной температуре в макетах литиевого ХИТ с гелевым электролитом на основе полиакрилонитрила.

Окисносеребряные электроды были изготовлены по серийной технологии на предприятии ЗАО «Электроисточник», г.Саратов. Перед сборкой макета литиевого ХИТ

электроды сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 3 ч.

Гелевый электролит готовили в следующей последовательности. Навеску ПАН растворяли в заданном количестве растворителя диметилформамида, затем вводили навеску литиевой соли  $\text{LiClO}_4$ , предварительно осушенной по методике<sup>4</sup>. В полученный прозрачный раствор погружали исследуемые окисносеребряные электроды на 2-3 мин, и завешивали их на штангу для стека излишков электролита. Сушку осуществляли сначала в атмосфере аргона в течение 24 ч, и затем в вакууме при 120 °С. Толщина пленки ГПЭ составила 70-100 мкм. На Рис. 1 показана электронная фотография поверхности полученной пленки.

Электрохимические характеристики системы  $\text{Li}|\text{Ag}_2\text{O}$  исследовали в макетах литиевого

источника тока с гелевым электролитом при комнатной температуре. В качестве анода использовали металлический литий марки ЛЭ-1 толщиной 200 мкм. Сборку макетов проводили в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе. Разряд макетов проводили на потенциостате P-250SM фирмы «Элинс» в гальваностатическом режиме, при плотностях тока от 5 до 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Результаты испытаний приведены на Рис.2.

Рис.2.

Из Рис.2 видно, что при уменьшении плотности тока до 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  разрядная емкость 2-кагода возрастает до 0,1 А·ч, что говорит о целесообразности медленного разрядения для твердотельных источников тока, где сопротивление на границах возрастает.

Таким образом, в результате проведенных исследований, были сконструированы макеты первичных литиевых ХИТ на основе оксида серебра (I). Посредством гальваностатического разряда оценены их разрядные параметры.

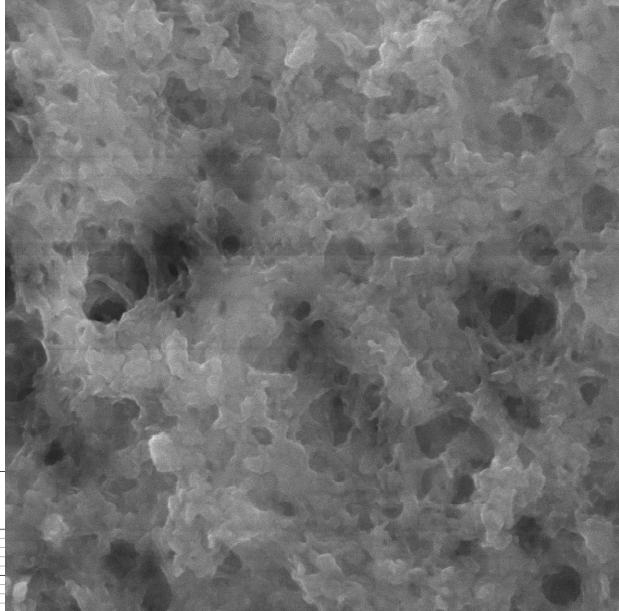
Полученные результаты дают основание для дальнейшего глубокого исследования электрохимических характеристик системы  $\text{Li}|\text{Ag}_2\text{O}$  содержащей в своем составе гелевый полимерным электролитом на основе полиакрилонитрила.

### Список литературы

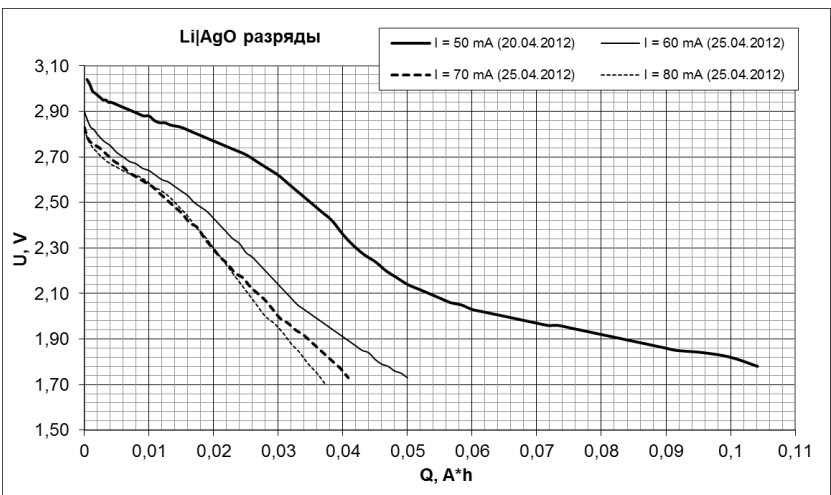
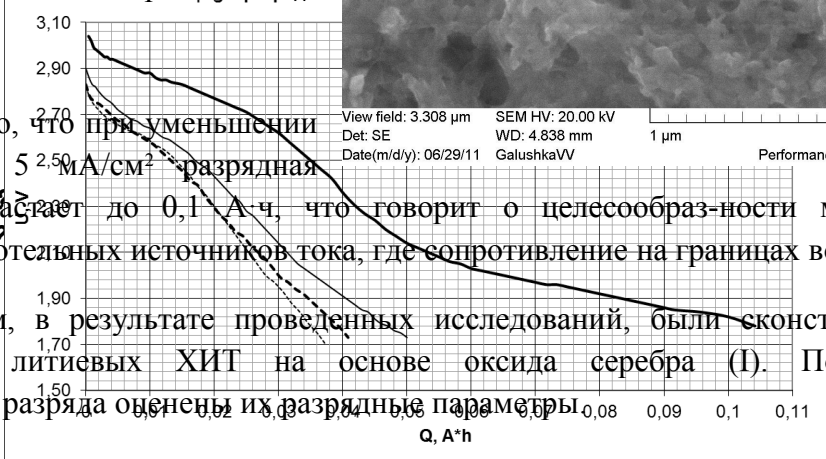
[1] Wang O., Sun J., Yao X., Chen C. // J. Electrochem. Soc.- 2006.-V.151.- P.329.  
 [2] Пат. США № 4069.374. Кл.Н01М 6/14. Кл. США 429/197. Электрические ячейки с высокой плотностью энергии. Авт. Жан-Поль Габано, г.Пуатье, Франция. Заявл.02.16.1977. Оpubл.01.17.1978.  
 [3] Е.А. Чудинов, С.В. Ткачук. Применение латексов в

View field: 3.308 μm  
 Det: SE  
 Date(m/d/y): 06/29/11

SEM HV: 20.00 kV  
 GalushkaVV  
 Performance in nanospace



View field: 3.308 μm  
 Det: SE  
 Date(m/d/y): 06/29/11  
 GalushkaVV  
 Performance in nanospace



производстве материалов литий-ионного аккумулятора//«Актуальные проблемы электрохимической технологии»: Сб. статей молодых ученых.- Саратов, 2011г.- С.151.

[4]Заявка на изобретение № 94018443/26. Способ обезвоживания тригидрата перхлората лития/ И.А. Вязенова, Н.А. Ершенко, Г.С. Нечаева, В.А. Таранушич. Заявл. 20.05.1994. Оpubл. 10.04.1996.