

УДК 541.136

DOI: 10.24160/1993-6982-2018-2-102-113

Тенденции развития источников тока для имплантируемых медицинских приборов

С.А. Фатеев

Медицинское оборудование с питанием от электрохимических источников энергии играет жизненно важную роль при лечении больных пациентов. Источники тока в подобных приборах должны обеспечивать высокий уровень безопасности и надежности и обладать долговечностью, чтобы избежать частых замен. Последние достижения электроники позволили резко снизить внутреннее потребление тока с одновременным уменьшением размера и повышением функциональности, надежности и долговечности медицинского устройства, в частности электрокардиостимулятора. Около 600.000 кардиостимуляторов имплантируются каждый год во всем мире, а общее число людей с различными типами кардиостимуляторов уже превысило 3 млн человек.

Литиевые электрохимические элементы в настоящее время широко распространены в различных военных и гражданских изделиях с высокой энергетической мощностью. Исходя из тенденции к миниатюризации портативных электронных устройств, требуется разработка еще меньших по размеру литиевых источников тока с повышенными допустимой мощностью и сроком службы. Применение катодных материалов с более высокой энергией — один из способов создания маленьких источников тока с повышенным сроком службы. Ярким примером подобного материала является фторированный углерод (CFx), часто использующийся с литиевым анодом в первичных источниках тока для военных устройств и имплантируемых медицинских устройств.

Представлены успехи в разработке элементов электрохимической системы литий–фторированный углерод для имплантируемых медицинских приборов. Показаны их значительные преимущества перед традиционными элементами литий–йод для электрокардиостимуляторов. Дан краткий обзор по различным разработкам технологий источников питания для кардиостимуляторов и представлена альтернатива литий–йодным батареям на ближайшее будущее с анализом разрядных характеристик, сохраняемости, надежности, использования различных добавок во фторуглеродный катод для улучшения разрядных характеристик и условий контроля состояния элемента.

Ключевые слова: фторуглеродно-литиевый элемент, фуллерены, электрокардиостимулятор.

Для цитирования: Фатеев С.А. Тенденции развития источников тока для имплантируемых медицинских приборов // Вестник МЭИ. 2018. № 2. С. 102—113. DOI: 10.24160/1993-6982-2018-2-102-113.

Development Trends of Power Sources for Implantable Medical Devices

S.A. Fateev

Medical equipment powered from electrochemical sources of energy plays a vital role in treating illnesses of patients. The power sources used in such devices shall ensure a high level of safety and reliability. In addition, these power sources shall have a long service life to avoid the need of frequently replacing them. Recent advances in electronics have made it possible to drastically reduce the internal power consumed by medical devices, in particular, a heart pacemaker, with simultaneously making them more compact, durable and reliable, and with extending their functionality. Around 600 000 heart pacemakers are implanted every year around the world, and the total number of people bearing different types of heart pacemakers implanted in them has already exceeded 3 million persons.

Lithium electrochemical cells are now widely used in various military and civilian products with high power output. The overall tendency toward making portable electronic devices more compact generates the need to develop still more compact lithium current sources with increased permissible power and lifetime. One possible way to develop small current sources with a longer service life lies in using cathode materials with higher energy. Fluorinated carbon (CFx), which is often used with a lithium anode in primary current sources for military devices and in implantable medical devices, is a salient example of such material.

The advances made in the development of elements for the lithium-fluorinated carbon electrochemical system for implantable medical devices are presented, and significant advantages of these devices over the lithium-iodine elements routinely used in heart pacemakers are shown. Different developments of power supply technologies for heart pacemakers are briefly reviewed, and an alternative to lithium-iodine batteries for the nearest future is presented with an analysis of the discharge characteristics, longevity, and reliability. In addition, the use of various additives in the fluorocarbon cathode for improving the cell's discharge characteristics and the conditions for monitoring the cell state are considered.

Key words: fluorocarbon-lithium cell, fullerenes, heart pacemaker.

For citation: Fateev S.A. Development Trends of Power Sources for Implantable Medical Devices. MPEI Vestnik. 2018;2:102—113. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2018-2-102-113.

Введение

Технический прогресс способствует проникновению достижений науки и техники в электрохимию в различные области здравоохранения, в частности, в кардиоэлектронику.

В связи с ростом сердечно-сосудистых заболеваний актуален вопрос разработки и создания имплантируемых электрокардиостимуляторов (ЭКС) (рис. 1) [1]. Кроме того имеются специальные (диагностические) наружные кардиостимуляторы для проведения нагрузочных функциональных проб. Установка ЭКС — один из вариантов восстановления нарушений работы сердца и утраченной функции. Остановка сердца, желудочковая тахикардия, фибрилляция желудочков, либо существование высокой степени риска возникновения подобных состояний являются показаниями к имплантации кардиовертера-дефибриллятора (ИКД) (рис. 2). Лекарственные препараты не всегда могут защитить пациента от внезапного возникновения жизнеугрожающих аритмий.



Рис. 1. Имплантируемые электрокардиостимуляторы: однокамерный (а), двухкамерный (б) и трехкамерный (в)



Рис. 2. Имплантируемые кардиовертеры-дефибрилляторы VITALITY 2 и TELIGEN

Современный ЭКС — сложное устройство в герметичном корпусе из особого инертного медицинского титанового сплава с небольшими размерами. В корпусе находятся батарейка и микропроцессорный блок (рис. 3) [2]. Основная задача кардиостимулятора заключается в поддержании или навязывании частоты сердечных сокращений пациенту, у которого или сердце бьется недостаточно часто, или имеется электрофизиологическое разобщение между предсердиями и желудочками (атриовентрикулярная блокада).

Имплантируемое устройство — маленький компьютер, который надежно изолирован внутри корпуса аппарата. Устройство постоянно следит за работой сердца и подает через электрод небольшое количество энергии для выполнения терапии.

Имплантация специальных устройств пациентам, соответствующим определенным критериям, получила наивысший рекомендательный уровень от Американской коллегии кардиологов и ассоциации сердца — организаций, формирующих директивы по лечению некоторых сердечных болезней. Наряду с лекарственными препаратами, имплантация ИКД является стандартом лечения многих больных с жизнеугрожающими аритмиями.

Прогресс в технологии электрохимических источников питания сыграл столь же важную роль в совершенствовании имплантируемых электрокардиостимуляторов, что и полупроводниковая микроэлектроника. Имплантируемые устройства, снабженные батареями, уже послужили более чем пяти миллионам больных. В США в год устанавливается более 2000 кардиостимуляторов на миллион населения, т. е. ежегодно каждый пятисотый американец предпочитает не испытывать судьбу. В нашей стране в год устанавливается порядка 18000 стимуляторов и наблюдается тенденция дальнейшего роста.

Источниками энергии для большинства кардиостимуляторов служат литиевые батареи, срок службы которых зависит от выходной мощности стимулятора, необходимой для навязывания ритма, режима работы стимулятора (постоянного или периодического), а также от числа стимулируемых полостей сердца. Срок службы обычного желудочкового ждущего кардиости-

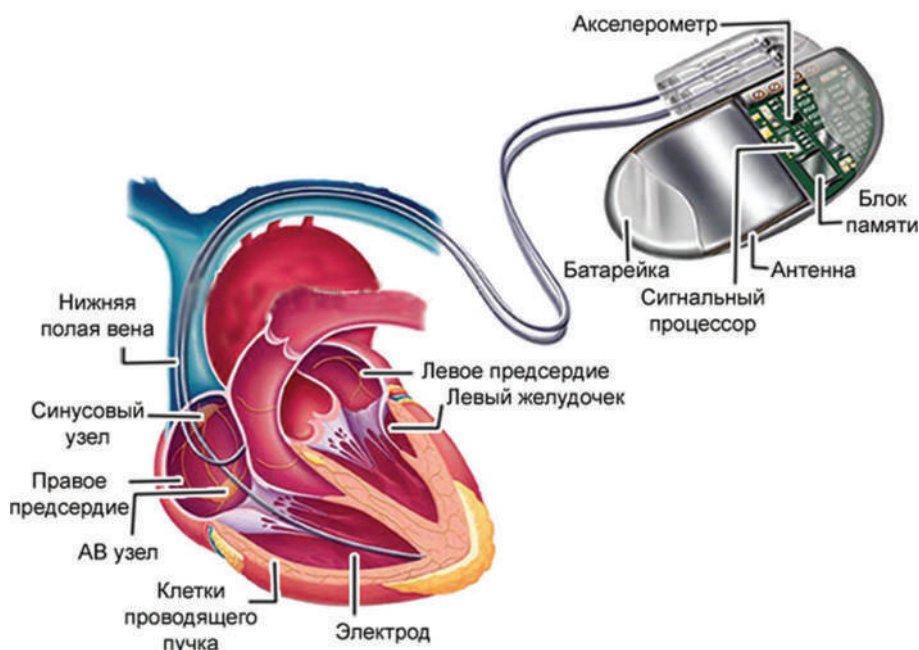


Рис. 3. Устройство кардиостимулятора

мулятора более 10 лет. Дело в том, что блок электроники связан с синусовым узлом — источником ритма сердца и подает электрический импульс только в случае отсутствия собственного сокращения сердца через нормальный интервал после появления зубца *P* электрокардиограммы, т. е. при нормальном сердцебиении ЭКС находится в ждущем режиме и работает не на полную мощность, увеличивая срок службы.

Электроды, идущие от кардиостимулятора, не только доставляют энергию к сердцу, но и служат источником информации о работе кардиостимулятора. Если используется два электрода, то аппарат называется двухкамерным, если используется один электрод — однокамерным. Однокамерный стимулятор может «ощущать» и стимулировать только желудочек или только предсердие. Двухкамерный электрокардиостимулятор последовательно «чувствует» и стимулирует обе камеры сердца. Кроме того, во многих устройствах имеется функция частотной адаптации (или сенсор), позволяющая оценить уровень физической нагрузки, выполняемой человеком и ускорить частоту сердечных сокращений.

Кардиостимулятор — маленькое устройство (вес стимулятора от 25 до 60 гр), помещающееся под кожей около сердца больного: в брюшной, правой или левой подключичной областях (рис. 4).

Первый кардиостимулятор был имплантирован в животное. Два года спустя, в 1960 г., первый успешный кардиостимулятор был имплантирован в человека [3]. Это событие открыло эпоху биомедицинских устройств, играющих все более важную роль для здоровья человека.

Развитие кардиостимуляции в последние десятилетия привело к решению многих проблем, связанных с



Рис.4. Вид имплантированного кардиостимулятора на теле пациента

нарушением ритма сердца (брадикардией). Как показывает многолетний опыт, у большинства пациентов после операции значительно улучшается самочувствие и качество жизни, благодаря тому, что электрические импульсы, вырабатываемые надежно работающим стимулятором, помогают сердцу в его работе. Существует не так много ведущих производителей имплантируемых электрокардиостимуляторов как в нашей стране, так и за рубежом. Наиболее известными крупными производителями электрокардиостимуляторов являются фирмы Medtronic, StJudeMedical, Guidant (США), Biotronic (Германия) и Vitatron (Нидерланды), которые были основаны в начале 1960-х гг. В России электрокардиостимуляторы выпускают фирмы «Кардиоэлектроника» (Москва), «Элестим-Кардио» (Москва) и Ижевский механический завод.

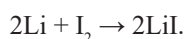
Источники энергии для кардиостимулятора

Совершенствование медицинской техники, особенно для имплантируемого использования, требует высокой надежности применяемого источника тока.

Химический источник тока (ХИТ) занимает большую часть объема стимулятора. Наиболее важным фактором для источника тока является его надежность. Он не может быть заменен, поскольку жестко и герметично закреплен в устройстве. В целом источник питания в имплантируемом устройстве является единственным компонентом, который имеет известный прогнозируемый срок службы, что в свою очередь определяет срок службы самого устройства.

Первыми источниками энергии для кардиостимуляторов, имплантированных человеку, были перезаряжаемые никель-кадмиевые элементы. Напряжение источника тока 1,25 В, емкость 190 мАч. Основные проблемы этих источников тока — очень короткий срок жизни и необходимость перезаряжать источник тока, за чем должен был следить сам пациент. Это создавало определенные неудобства, но все же они обеспечивали стимуляцию. Начиная с 1960 г. ЭКС оснащались ртутно-цинковыми источниками тока [4]. Кардиостимуляторы на ртутно-цинковых источниках тока работали от полутора до шести лет, а каждая реимплантация несла дополнительную угрозу здоровью пациента. Хотя этот источник тока был несколько усовершенствован, в настоящее время ни один стимулятор не использует этот тип источника тока. Были попытки использовать источники тока на основе плутония (^{238}Pu) [5], но он очень токсичен, излучает α -частицы и данные источники устарели с использованием литиевых источников тока.

В 1972 г. был имплантирован первый электрокардиостимулятор с литиевым источником питания. В последние годы было использовано множество различных литиевых химических систем: Li/SOCl_2 , $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, Li/CuS , Li/I_2 -поливинилпиридин (ПВП). Значительно реже применялись батареи на литий-йодных солях с использованием серебра, ртути и цинка $\text{Li}/\text{LiI}(\text{Al}_2)_3/\text{PbI}_2$, PbS , Pb . В современных ЭКС в основном используется батарея Li/I_2 -ПВП [1, 6]. Элементы системы Li/I_2 отличаются от прочих литиевых элементов тем, что они не содержат жидкого электролита и не требуют применения специального сепаратора. Работа источника тока Li/I_2 основана на реакции



При прямом контакте йодсодержащего катода и лития в результате прямой химической реакции образуется твердый иодид лития LiI , который является электролитом и в то же время играет роль сепаратора, разделяющего два активных материала. Напряжение разомкнутой цепи элемента — 2,8 В. Напряжение определяется сопротивлением слоя иодида лития, который по мере разряда постепенно накапливается в меж-

электродном пространстве и вызывает линейное снижение напряжения до 2,2...2,4 В. Когда весь запас йода заканчивается, напряжение резко падает. Элементы обеспечивают сохранность в течение 10...15 лет при саморазряде около 10 % за весь срок службы. Саморазряд определяется реакцией лития и йода, который диффундирует через слой иодида лития. Потери на саморазряд зависят от толщины слоя LiI и, поэтому, в наибольшей степени имеют место на начальной фазе работы. Все потери на саморазряд проявляются при разряде не более чем на 25...30 %. Источники тока литий-йод имеют один существенный недостаток, связанный с использованием твердого электролита. Одним из важнейших факторов источника тока является внутреннее сопротивление, которое для такого источника тока весьма высокое и увеличивается с потерей емкости. На начало эксплуатации импеданс составляет от 50 до 100 Ом. По мере разряда сопротивление увеличивается от 20 000 до 30 000 Ом [7]. Известно, что Li-I_2 работает на твердом йодном электролите и образующийся в результате реакции LiI растет в объеме увеличивая сопротивление источника тока.

В настоящее время почти во всех элетрокардиостимуляторах используется литий-йодная система [8]. Однако постоянно делаются попытки создания более совершенного источника питания. Работы, проведенные с йодными батареями, позволили накопить большой объем информации по работе не только ЭКС, но и по поведению источников тока за весь период эксплуатации кардиостимулятора.

История развития кардиостимуляции в нашей стране ведет отсчет с 1960 г., когда академик А.Н. Бакулев обратился к ведущим конструкторам страны с предложением о разработке медицинских аппаратов для стимуляции работы сердца. Первые разработки имплантируемых ЭКС начались в конструкторском бюро точного машиностроения — ведущем предприятии оборонной отрасли, возглавляемом А.Э. Нудельманом. Основными источниками питания ЭКС в 1960-х гг. в СССР были ртутно-цинковые элементы [1]. Эти элементы отличались необычайно стабильным разрядным напряжением и высокой удельной энергией, но в то же время для них было характерно резкое падение напряжения в конце разряда, что затрудняло определение срока замены ЭКС. Кроме того, эти элементы имели довольно высокий саморазряд, сопряженный с газовыделением и возможным вздутием. Были также попытки использовать радиоизотопные источники питания. На заводе «Тензор» (г. Дубна) в 1982 г. было выпущено около 1000 ЭКС с радиоизотопным источником питания, но из-за повышенной опасности при их эксплуатации производство было прекращено [9].

Элементы с литиевым анодом пришли на смену ртутно-цинковым элементам в конце 1960-х гг. Литий-йодные элементы были первыми и наиболее подходящими источниками тока для ЭКС начиная с 1972 г., а

источники тока литий-ванадат серебра использовались для питания кардиоверторов-дефибрилляторов [3, 4].

Начиная с 1995 г. с интенсивным развитием медико-электронной техники потребовались более энергоёмкие источники тока для замены традиционных литиевых элементов (Li-I₂, Li-Silver Vanadium Oxide) на более энергоёмкие элементы с высокой плотностью энергии, обеспечивающие пульсирующий разрядный ток в несколько десятков мА [10 — 12].

Электрокардиостимуляторы с элементами системы «литий-фторированный углерод»

Замена традиционных литий-йодных элементов на источники тока с более высокой удельной емкостью позволит увеличить гарантированный срок службы электрокардиостимулятора, расширить функции, которые наблюдают за активностью сердца и автоматически выбирают тип терапии, выполняемой кардиостимулятором, уменьшая число визитов к врачу, что имело бы значительный медико-экономический эффект. Первым предприятием в России, заменившим литий-йодные источники питания на литий-фторуглеродные, была фирма ЗАО «Элестим-кардио». Следует отметить, что средняя цена отечественного ЭКС в 2,5 раза ниже, чем аналогичного импортного.

Начиная с 2000 г. и по настоящее время на ЗАО «Элестим-кардио» ведутся работы по разработке и выпуску источников тока на основе электрохимической системы литий-фторированный углерод для имплантируемых ЭКС [13, 14]. За это время был налажен серийный выпуск различных моделей источников тока (BP-3256, BP-3270, BP-3756, BP-4580, BP-5056 емкостью 1000...2200 мАч и сроком службы 10 лет), ха-

рактеристики которых приведены в таблице (рис. 5). Разработанные и выпускаемые литий-фторуглеродные источники тока заменяют в настоящее время аналогичные литий-йодные элементы и являются универсальными для электрокардиостимуляторов, кардиопластики, нейростимуляторов.

Литий-фторуглеродные и литий-йодные элементы взаимозаменяемы. Напряжение разомкнутой цепи литий-фторуглеродных элементов составляет 3,3 В, а рабочее напряжение в режиме ЭКС на уровне 2,9...3,0 В. Фактическая удельная энергия превышает удельную энергию, достигнутую для литий-йодных элементов, но их самое главное преимущество — возможность разряда существенно более высокими токами, что обеспечивает более высокую удельную мощность, чем у литий-йодных элементов. Токообразующая реакция в источнике тока $CF + Li \rightarrow C + LiF$.

Совершающиеся во фторированном углероде в процессе разряда превращения приводят к росту электропроводности положительного фторуглеродного электрода за счет образования аморфного углерода и условия разряда улучшаются. Внутреннее сопротивление элементов в течение разряда практически не меняется, поэтому их мощность в течение срока службы не снижается. Разрядное напряжение литий-фторуглеродных элементов также не меняется на протяжении всего разряда в широком интервале температур (от -40 до +85 °С). На рис. 6 сравниваются зависимости изменения внутреннего сопротивления в процессе разряда источников тока литий-йод (ИЛ-2А производства ОАО «Литий-элемент», г. Саратов) и фторуглеродного источника тока BP-4580, собранных в корпусах одного габарита, разрядные кривые этих источников тока на нагрузке 120 кОм.



Рис. 5. Внешний вид литий-фторуглеродных источников тока для ЭКС производства ЗАО «Элестим-Кардио»

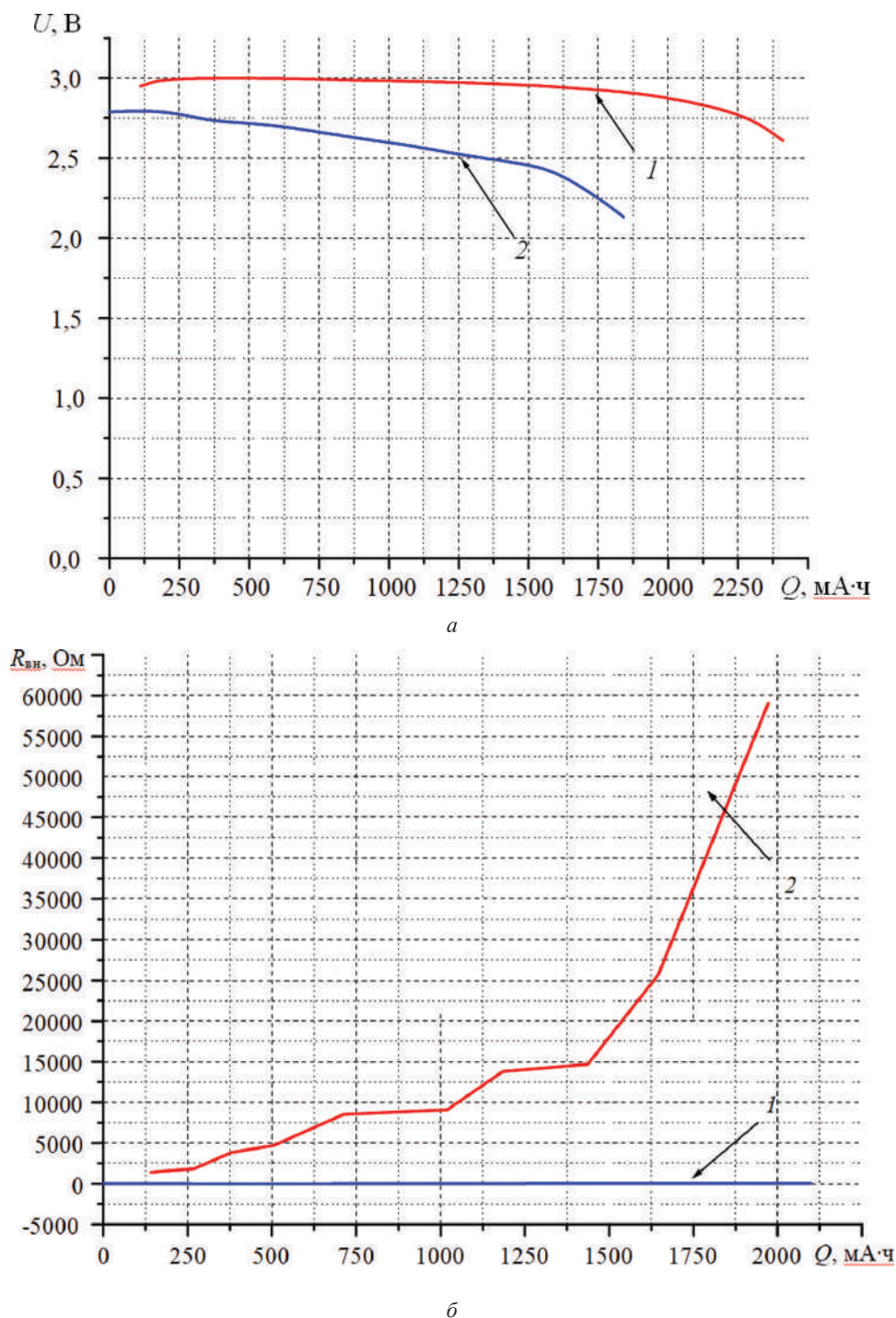


Рис. 6. Сравнение разрядных кривых источников тока литий-йод ИЛ-2А (1) и литий-фтористый углерод ВР-4580 (2) на нагрузке 120 кОм (а) и зависимости величины внутреннего сопротивления $Li-I_2$ и $Li-CF_x$ источников тока от реализованной емкости (б) [15]

Испытания электрокардиостимуляторов, проведенные с разгерметизированными источниками тока, показали, что ЭКС с негерметичным литий-йодным источником тока сильно раздувало, при попадании йода внутрь ЭКС наблюдалась значительная коррозия не только блока электроники, но и самого корпуса источника тока и корпуса ЭКС в течение короткого промежутка времени. Это приводило к выходу из строя ЭКС.

С литий-фторуглеродным источником тока разгерметизация не нарушает герметичности корпуса ЭКС, при этом толщина ЭКС увеличивается не более чем на 3 % за 8 месяцев хранения. При попадании электролита из разгерметизированного источника тока на блок электроники происходит замыкание проводников платы и отказ работы блока электроники через 6 месяцев.

В [14, 15] описана конструкция разработанных на ЗАО «Элестим-кардио» литий-фторуглеродных ис-

точников тока для ЭКС. Используются корпуса из нержавеющей стали, аналогичные для литий-йодных элементов. Единственное отличие состоит в том, что корпус источника тока находится под отрицательным потенциалом, а положительный вывод выходит через стеклянный изолятор.

Состояние и поведение стеклогермовывода во времени влияет на сохраняемость самого источника тока. В стеклогермовыводах, содержащих оксид кремния, коррозия стекла ограничивает срок службы литиевых ХИТ как при повышенной, так и при обычной температурах хранения. Металлический литий является источником коррозии стекла, находящимся в контакте с литиевым анодом. Литий, который осаждается на стекле, реагирует со стеклом замещая кремний. Коррозия стекла приводит к его растрескиванию, вызывая выделение летучих компонентов источника тока, а осевший металлический литий приводит к короткому замыканию. Существенно увеличить срок хранения элементов в любых условиях, улучшить их качество и надежность позволяет правильный выбор типа герметизирующего стекла и материала токовывода.

Разработанное герметизирующее стекло С62, содержащее композицию оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , BaO), используемое для изготовления изоляторов, позволило снизить коррозию стекла при длительном хранении ХИТ в 12...17 раз по сравнению со стеклом, содержащим оксид кремния, сохраняя при этом высокое сопротивление изоляции [16]. Применение изоляторов с разработанной композицией безкремниевое стекла С62 и с выводом из молибден-ренийевого сплава МР-40, обеспечивающим герметичный спай, позволило существенно увеличить надежность источников тока в медицинских приборах.

При разработке химических источников тока для медицинских приборов в ЗАО «Элестим-Кардио» были

решены принципиальные вопросы по конструкции источников тока, составу катода и способу его приготовления, обеспечивающего полную безопасность при длительной эксплуатации и хранении. Новые источники тока имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционно применяемыми литий-йодными элементами: удельная энергия в полтора раза выше, низкое внутреннее сопротивление элемента позволяет при проведении периодических испытаний проводить его ускоренный разряд и определять полную емкость элемента в сроки до одного месяца, работоспособность в широком диапазоне температур, что особенно важно при транспортировании собранных кардиостимуляторов, высокая надежность при длительном хранении и эксплуатации. Проведение короткого замыкания источников тока при $42\text{ }^\circ\text{C}$ показало, что ток короткого замыкания остается на уровне 25...40 мА, а перегрев источника тока при этом не превышает 8...10 $^\circ\text{C}$ и элемент не выходит из строя (рис. 7) [17]. В процессе разряда источника тока его внутреннее сопротивление остается на уровне 30... 50 Ом. Проведенные ускоренные испытания на сохраняемость источников тока [18, 19] показали, что после 100 дней хранения при $80\text{ }^\circ\text{C}$ потери емкости составляют не более 7,5 %, что соответствует 1 % в год в условиях натурального хранения (рис. 8).

С увеличением тока разряда емкость разработанных источников тока линейно снижается, что позволяет проводить ее ускоренные измерения [13]. Увеличение тока разряда приводит к снижению доступной емкости, причем этот эффект проявляется лишь при разряде токами, значительно превышающими номинальные, т. е. в условиях, допускающих ускоренные испытания. Зависимость доступной емкости от тока разряда показана на рис. 9, из которого следует, что между током разряда и доступной емкостью существует линейная зависимость, позволяющая определять реальную ем-

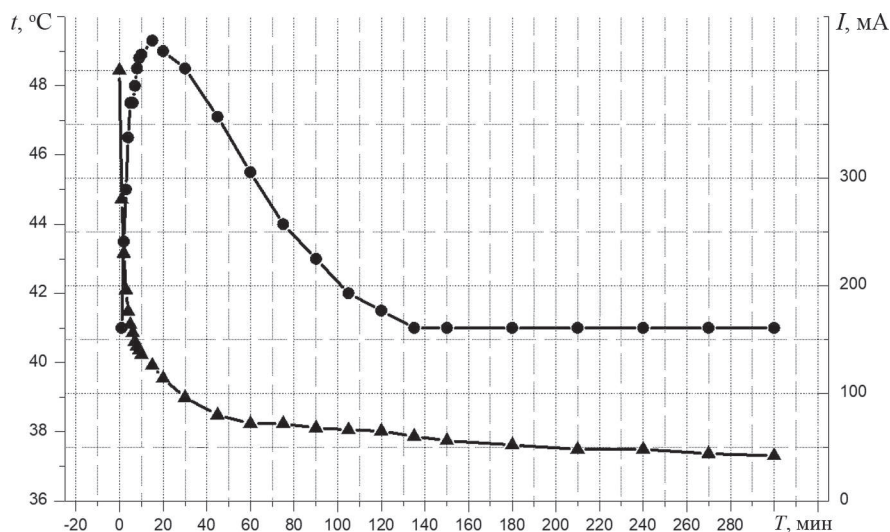


Рис. 7. Изменение тока короткого замыкания (-▲-) и температуры корпуса источника тока ВР-5056 (-●-) в режиме внешнего короткого замыкания [17]

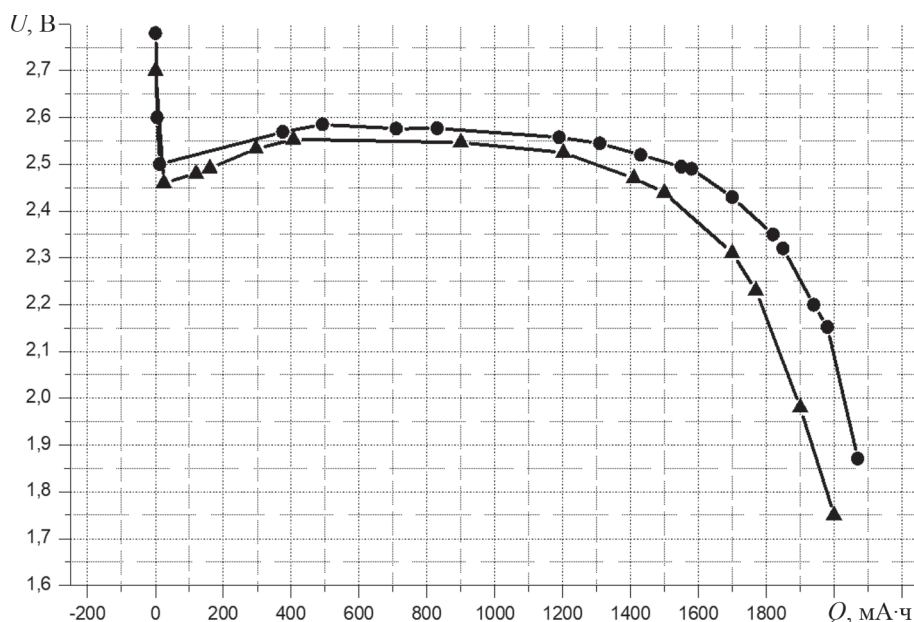


Рис. 8. Разрядные кривые источника тока ВР-5056 на нагрузку 470 Ом до (-●-) и после (-▲-) 100 дней хранения при 80 °С [18]

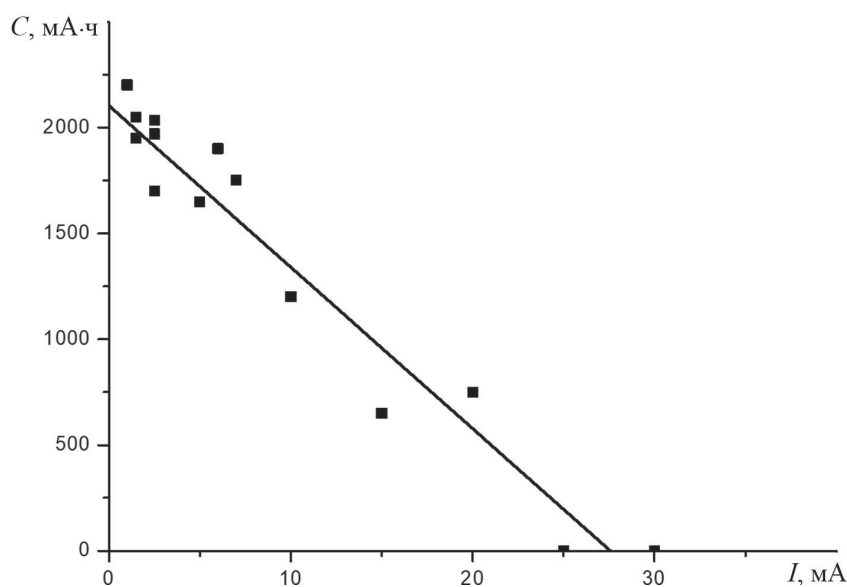


Рис. 9. Зависимость доступной емкости элементов ВР-5056 от тока разряда [13]

кость элементов (емкость, которую они отдали бы в номинальном режиме примерно за 10 лет) путем ускоренных испытаний в течение нескольких суток.

При разработке источников тока огромное внимание уделялось вопросам надежности и безопасности, связанным с герметичностью источников тока. Впервые была разработана и внедрена оригинальная методика контроля герметичности изготовленных источников тока для кардиостимуляторов, основанная на улавливании паров электролита на основе гамма-бутиролактона (ГБЛ) при нагревании и обладающая высокой чувствительностью по ГБЛ (до 10^{-3} мг/л) [12]. Данная методика рекомендована для контроля герметичности аналогичных источников тока с бутиролактоном.

Контроль качества источника тока перед установкой в ЭКС является важной задачей. Для определения разряженности химического источника тока, т.е. потери первоначально заложенной емкости за время хранения, разработан запатентованный метод, при котором тестируемый элемент разряжают импульсом постоянного тока специальной формы и измеряют напряжение на элементе до и в момент воздействия импульса [20]. По величине этих напряжений и другим вычисленным электрическим параметрам определяют разряженность элемента. Предлагаемый способ представляет собой неразрушающий метод контроля состояния источника тока. Спроектирован и изготовлен переносной тестер «ОСА», в котором заложен разработанный алгоритм

определения потери емкости источника тока. На одно измерение расходуется менее 0,005 % от номинальной емкости, а время измерения на источник тока составляет не более 15 с.

В последнее время разработчиков ХИТ привлекают новые фторированные материалы (фторированные фуллерены) с целью улучшения характеристик источников тока (повышения напряжения запуска, разрядного напряжения, удельной энергии). В качестве катодного материала были испытаны фторированные фуллерены, а также отходы фуллеренового производства (фуллереновая сажа) [21]. Величина напряжения разомкнутой цепи для литиевого источника тока с фторфуллереном составляет 3,9...4,3 В (против 3,3 В для обычного фтористого углерода). Электрохимические характеристики катодов на основе различных фторфуллеренов существенно отличаются от аналогичных для фторированного углерода. Вольтамперная кривая не экспоненциальная, а имеет линейный характер с некоторой задержкой напряжения в области 2...6 мА/см². В принципе катоды из фторфуллерена позволяют работать с плотностью тока до 10 мА/см² при уровне разрядного напряжения 2,4...3,8 В [22].

Использование обычного для фтористого углерода электролита гамма-бутиролактона не позволило авторам [22] провести длительные испытания на разряд поскольку наблюдалась растворимость фторфуллерена в электролите ГБЛ, поэтому была испытана добавка фторфуллерена в катод на основе фторированного углерода ИТГ-124. С этой целью собраны литиевые источники тока ВР-3756 с различными катодами. Сравнение разрядных кривых с различными вариантами катодов представлено на рис. 10. Как видно из разрядных характеристик, источник тока с добавкой

6 % фторфуллерена в катодный материал на основе фторированного углерода (кривая 2) имеет более высокое разрядное напряжение на начальном участке разряда. Полученный результат устраняет проблему литиевых источников тока по задержке напряжения в начальный период разряда. Кроме того, такая добавка также очень полезна для источников тока, работающих при отрицательных температурах, поскольку поднимет уровень разрядного напряжения. Учитывая то обстоятельство, что эффект можно получить используя не чистый фуллерен, а фактически отходы фуллеренового производства (фуллереновую сажу), то предлагаемое решение весьма перспективно [22].

Полезными оказались результаты по использованию фторированных нанотрубок и наноматериалов [23 — 25], показавших повышенные энергетические характеристики по сравнению со стандартным фтористым углеродом CF_x. Элементы Li/CF_x обеспечивают гораздо более высокую мощность, чем элементы системы Li/I₂, и успешно используются для их замены в кардиостимуляторах нового поколения и имплантируемых дефибрилляторах. В источниках тока с катодами с пониженным содержанием фтористого углерода разрядная кривая имеет более крутую форму на участке спада и время достижения контрольного напряжения 2,4 В сокращается в 1,5...2 раза. Аналогичный результат имеет место и в случае использования фтористого углерода с содержанием фтора 30...40 масс. % вместо обычного 60 %. На время спада разрядного напряжения оказывает влияние как содержание фтора во фторуглероде, так и содержание фтористого углерода в катодной массе. Сотрудники компании Medtronic проводят работы по использованию смешанного катода для элементов с фтористым углеродом для сглажива-

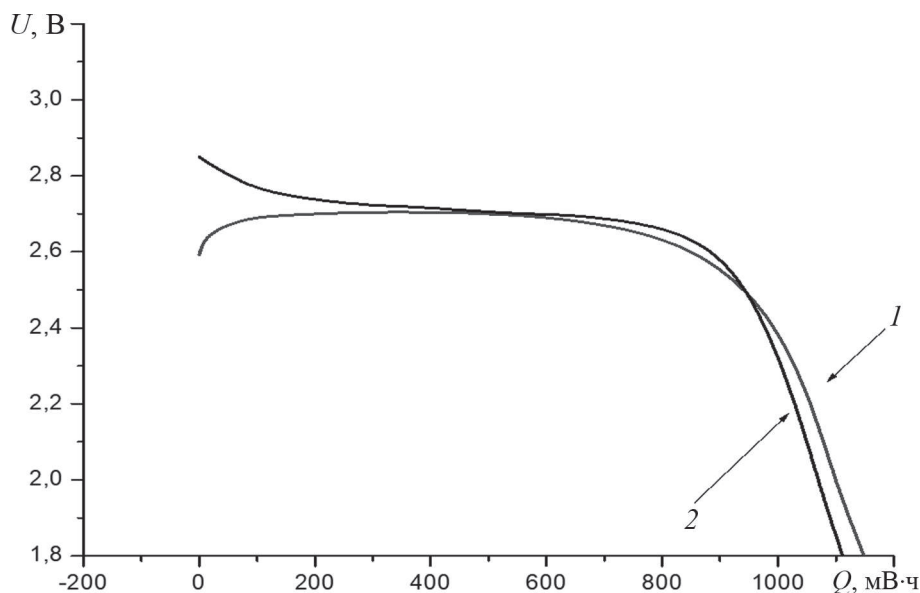


Рис. 10. Сравнение разрядных кривых источников тока ВР-3756 с различными вариантами исполнения катода. Нагрузка 120 кОм [21]:

1 — фторуглерод; 2 — фторуглерод + 6 % фторфуллерена

ния резкого падения напряжения в конце срока службы источника тока [26]. В качестве добавки используется ванадат серебра $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ в количестве 15...20 %. Элементы с таким катодом применяют в кардиовертерах-дефибрилляторах для увеличения разрядной мощности. Фирма Wilson Greatbatch с этой же целью работает со фторуглеродным катодом с добавкой оксидов меди и марганца для контроля конца жизни источника тока на более слаженной разрядной характеристике источника [27].

В последнее время для источников тока с фторуглеродным катодом разработаны электролиты, обеспечивающие работу в диапазоне температур от -50 до $+60$ °C [28 — 30]. Это делает литий-фторуглеродные источники тока универсальными и способными работать в различных областях техники.

Следует отметить, что интерес к фторированному углероду, как перспективному катодному материалу, не ослабевает. Достаточно сказать, что в самый разгар кризиса в США под руководством нобелевского лауреата 2005 г. доктора Роберта Граббса создана новая фирма CFx-Battery по инновационным разработкам в области создания энергоёмких литий-фторуглеродных источников тока [31].

Заключение

Рассмотрены успехи в разработке элементов электрохимической системы литий-фторированный углерод для имплантируемых медицинских приборов. Показаны их преимущества перед традиционными элементами литий-йод для электрокардиостимуляторов. Фторуглеродный катод сочетает в себе лучшие показатели для источника тока в ЭКС. В случае использования смешанного катода источники тока могут предложить конкурентоспособные мощности и плотности энергии. Высокая стабильность и надежность таких источников делает их весьма перспективными для имплантируемых медицинских приборов.

Литература

1. Шальдах М. Электрокардиотерапия. СПб.: Изд-во Северо-Запад, 1992.
2. Holmes C.F. The Bournier Lecture: Electrochemical Power Sources — an Important Contributor to Modern Health Care // *J. Power Sources*. 1997. V. 1 — 2. Pp. 15—20.
3. Greatbatch W. Origins of Implantable Cardiac Pacemaker // *J. Cardiovasc Nurs*. 1991. V. 5. Pp. 80—85.
4. Holmes C.F. The Role of Electrochemical Power Sources in Modern Health Care // *Interface*. 1999. V. 8. No. 3. Pp. 32—34.
5. Love C.J. Handbook of Cardiac Pacing. Austin (USA): Landes Bioscience, 1999.
6. Crompton T.R. Small Batteries. London: The Macmillan Press Ltd., 1982.
7. Holmes C.F. The Role of Chemical Power Sources in Modern Health Care // *The Electrochemical Soc. Interface*. 1999. Pp. 32—34.
8. SarmaMallela V., Pankumar V., Srinivasa N. Trends in Cardiac Pacemaker Batteries // *Indian Pacing and Electrophysiology J*. 2004. V. 4 (4). Pp. 201—212.
9. Материалы II Всерос. съезда аритмологов. М.:Изд-во НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН, 2007.
10. Holmes C.F. Electrochemical Power sources and the treatment of Human Illness // *The Electrochemical Soc. Interface*. 2003. Pp. 26—29.
11. Skundin A.M., Fateev S.A., Kulova T.L. Battery for Pacemaker: an Alternative to Lithium-iodine System // *Proc. 2nd ABA Advanced Batteries and Accumulators Intern. Conf. Brno*, 2001.
12. Rudakov V.M., Skundin A.M, Fateev S.A. Reliability Checking of Li/CFx Cells for Medical Applications // *Proc. 3rd Baltic Conf. Electrochemistry. Gdansk*, 2003. P. 133.
13. Фатеев С.А., Кулова Т.В., Скундин А.М. Литий-фторуглеродные источники питания для имплантируемых электрокардиостимуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2002. Т. 2. № 2. С. 9.
14. Пат. 33 000 РФ. Источник тока для имплантируемых медицинских приборов / С.А. Фатеев // *Бюлл. изобрет.* 2003. № 28.
15. Фатеев С.А., Рынсков Е.В., Ясюкевич Д.О. Источники тока для имплантируемых медицинских приборов // *Вестник РАЕН*. 2007. Т. 7. № 3. С. 33—36.
16. А.с. СССР № 1829726. Электроизоляционная композиция / Фатеев С.А. и др. 1986.
17. Можаров В.М. и др. Опыт исследования, разработки и производства литий-фторуглеродных источников тока для имплантируемых электрокардиостимуляторов // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы VII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та*, 2002. С. 114.
18. Фатеев С.А., Штолина Н.В. Исследование сохранности Li-CFx источников тока для кардиостимуляторов // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XII Междунар. конф. Краснодар*, 2012. С. 99—102.
19. Фатеев С.А., Полякова Н.В., Кондратов В.П. Испытание литий-фторуглеродных источников тока для кардиостимуляторов в условиях длительного разряда // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12. № 3. С. 88—96.
20. Фатеев С.А. и др. Определение остаточной емкости литий-фторуглеродных источников тока для кардиоэлектроники // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8. № 1. С. 40—45.
21. Фатеев С.А., Полякова Н.В., Ефимов О.Н. Современные неорганические фториды // *Intersibfluorine — 2006: Сб. трудов II Междунар. сибирского семинара по химии и технологии современных неорганических фторидов*. Томск, 2006. С. 309.

22. **Egorov A.M., Smirnov S.E., Putsylov I.A., Fateev S.A.** A study of Electrodes Based on Fluorinated Fullerene Black // *Russian J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. No. 11. Pp. 1695—1698.

23. **Пуцылов И.А. и др.** Исследование свойств катодных материалов на основе фторированных углеродных нанотрубок // *Перспективные материалы.* 2013. № 11. С. 29—34.

24. **Егоров А.М., Смирнов С.Е.** Литий-фторуглеродные источники тока на основе наноматериалов // *Вестник МЭИ.* 2015. № 3. С. 53—57.

25. **Egorov A.M., Smirnov S.E., Putsylov I.A., Fateev S.A.** Effect of Mechanical Activation on Characteristics of Electrodes Based on Fluorinated Carbon Nanotubes // *Russian J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. No. 3. Pp. 448—451.

26. **Chen K. e. a.** Hybrid Cathode Lithium Batteries for Implantable Medical Applications // *J. Power Sources.* 2006. V. 162. Pp. 837—840.

27. **Pat. 027612 USA.** Non-aqueous Electrochemical Cell Having a Mixture of at Least Three Cathode Materials Therein. 2009.

28. **Ignatova, A.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., Fateev, S.A.** Electrolyte Systems for Primary Lithium-fluorocarbon Power Sources and Their Working Efficiency in a Wide Temperature Range // *Russian J. Electrochemistry.* 2017. V. 53. No. 3. Pp. 292—301.

29. **Ignatova A.A. e. a.** Influence of 15-crown-5 Additive to a Liquid Electrolyte on the Performance of Li/CF_x — Systems at Temperatures up to -50 °C // *J. Power Sources.* 2016. V. 309. Pp. 116—122.

30. **Пат. № 2592646 РФ.** Низкотемпературный литий-фторуглеродный элемент / С.А. Фатеев и др. // *Бюлл. изобрет.* 2016. № 21.

31. **Grubbs R.H.** *Handbook of Metathesis.* Wiley, 2003.

References

1. **Shal'dakh M.** *Elektrokardioterapiya.* SPb.: Izd-vo Severo-zapad, 1992. (in Russian).

2. **Holmes C.F.** The Bourner Lecture: Electrochemical Power Sources — an Important Contributor to Modern Health Care. *J. Power Sources.* 1997;1 — 2:15—20.

3. **Greatbatch W.** Origins of Implantable Cardiac Pacemaker. *J. Cardiovasc Nurs.* 1991;5:80—85.

4. **Holmes C.F.** The Role of Electrochemical Power Sources in Modern Health Care. *Interface.* 1999;8;3:32—34.

5. **Love C.J.** *Handbook of Cardiac Pacing.* Austin (USA): Landes Bioscience, 1999.

6. **Crompton T.R.** *Small Batteries.* London: The Macmillan Press Ltd., 1982.

7. **Holmes C.F.** The Role of Chemical Power Sources in Modern Health Care. *The Electrochemical Soc. Interface.* 1999;32—34.

8. **SarmaMallela V., Pankumaran V., Srinivasa N.** Trends in Cardiac Pacemaker Batteries. *Indian Pacing and Electrophysiology J.* 2004;4 (4):201—212.

9. **Materialy II Vseros. S' Ezda Aritmologov. M.:Izd-vo NTSSSKH im. A.N. Bakuleva RAMN,** 2007. (in Russian).

10. **Holmes C.F.** Electrochemical Power sources and the treatment of Human Illness. *The Electrochemical Soc. Interface.* 2003;26—29.

11. **Skundin A.M., Fateev S.A., Kulova T.L.** Battery for Pacemaker: an Alternative to Lithium-Iodine System. *Proc. 2nd ABA Advanced Batteries and Accumulators Intern. Conf. Brno,* 2001.

12. **Rudakov V.M., Skundin A.M, Fateev S.A.** Reliability Checking of Li/CF_x Cells for Medical Applications. *Proc. 3rd Baltic Conf. Electrochemistry. Gdansk,* 2003. P. 133.

13. **Fateev S.A., Kulova T.V., Skundin A.M.** Litiy-ftoruglerodnye Istochniki Pitaniya dlya Implantiruemykh Elektrokardiostimulyatorov. *Elektrokhimicheskaya Energetika.* 2002;2; 2:9. (in Russian).

14. **Pat. 33 000 RF.** Istochnik Toka dlya Implantiruemykh Meditsinskikh Priborov / S.A. Fateev. *Byull. Izobret.* 2003;28. (in Russian).

15. **Fateev S.A., Rynskov E.V., Yasyukevich D.O.** Istochniki Toka dlya Implantiruemykh Meditsinskikh Priborov. *Vestnik RAEN.* 2007;7;3:33—36. (in Russian).

16. **A.s. SSSR № 1829726.** Elektroizolyatsionnaya Kompozitsiya / Fateev S.A. i dr. 1986. (in Russian).

17. **Mozharov V.M. i dr.** Opyt Issledovaniya, Razrabotki i Proizvodstva Litiy-ftoruglerodnykh Istochnikov Toka dlya Implantiruemykh Elektrokardiostimulyatorov. *Fundamental'nye Problemy Preobrazovaniya Energii v Litiyvykh Elektrokhimicheskikh Sistemakh: Materialy VII Mezhdunar. Konf. Saratov: Izd-vo Saratovskogo Unta,* 2002:114. (in Russian).

18. **Fateev S.A., Shtolina N.V.** Issledovanie Sokhranyaemosti Li-CF_x Istochnikov Toka dlya Kardiostimulyatorov. *Fundamental'nye Problemy Preobrazovaniya Energii v Litiyvykh Elektrokhimicheskikh Sistemakh: Materialy XII Mezhdunar. Konf. Krasnodar,* 2012:99—102. (in Russian).

19. **Fateev S.A., Polyakova N.V., Kondratov V.P.** Ispytanie Litiy-ftoruglerodnykh Istochnikov Toka dlya Kardiostimulyatorov v Usloviyakh Dlitel'nogo Razryada. *Elektrokhimicheskaya Energetika.* 2012;12;3:88—96. (in Russian).

20. **Fateev S.A. i dr.** Opredelenie Ostatochnoy Emkosti Litiy-ftoruglerodnykh Istochnikov Toka dlya Kardioelektroniki. *Elektrokhimicheskaya Energetika.* 2008;8;1:40—45. (in Russian).

21. **Fateev S.A., Polyakova N.V., Efimov O.N.** Sovremennye Neorganicheskie Ftorigidy. *Intersibfluorine — 2006: Sb. Trudov II Mezhdunar. Sibirskogo Seminara po Khimii i Tekhnologii Sovremennykh Neorganicheskikh Ftorigidov. Tomsk,* 2006:309. (in Russian).

22. **Egorov A.M., Smirnov S.E., Putsylov I.A., Fateev S.A.** A study of Electrodes Based on Fluorinated Fullerene Black. *Russian J. Appl. Chem.* 2012;85;11:1695—1698.

23. **Putylov I.A. i dr.** Issledovanie Svoystv Katodnykh Materialov na Osnove Ftirovannykh Uglerodnykh Nanotrubok. *Perspektivnye Materialy*. 2013;11:29—34. (in Russian).

24. **Egorov A.M., Smirnov S.E.** Litiy-ftoruglerodnye Istochniki Toka na Osnove Nanomaterialov. *Vestnik MPEI*. 2015;3:53—57. (in Russian).

25. **Egorov A.M., Smirnov S.E., Putylov I.A., Fateev S.A.** Effect of Mechanical Activation on Characteristics of Electrodes Based on Fluorinated Carbon Nanotubes. *Russian J. Appl. Chem.* 2016;89;3:448—451.

26. **Chen K. e. a.** Hybrid Cathode Lithium Batteries for Implantable Medical Applications. *J. Power Sources*. 2006;162:837—840.

27. **Pat. 027612 USA.** Non-aqueous Electrochemical Cell Having a Mixture of at Least Three Cathode Materials Therein. 2009.

28. **Ignatova, A.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., Fateev, S.A.** Electrolyte Systems for Primary Lithium-fluorocarbon Power Sources and Their Working Efficiency in a Wide Temperature Range. *Russian J. Electrochemistry*. 2017;53;3:292—301.

29. **Ignatova A.A. e. a.** Influence of 15-crown-5 additive to a Liquid Electrolyte on the Performance of

Li/CFx — Systems at Temperatures up to -50 °C. *J. Power Sources*. 2016;309:116—122. (in Russian).

30. **Pat. 2592646 RF.** Nizkotemperaturnyy Litiy-ftoruglerodnyy Element / S.A. Fateev i dr. *Byull. Izobret.* 2016;21. (in Russian).

31. **Grubbs R.H.** *Handbook of Metathesis*. Wiley, 2003.

Сведения об авторе

Фатеев Сергей Анатольевич — доктор технических наук, академик Российской академии естественных наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «МЭИ», e-mail: serfat@list.ru

Information about author

Fateev Sergey A. — Dr. Sci. (Techn.), Academic of Russian Academy of Natural Sciences, Leading Researcher Chemistry and Electric-Chemical Energetic Dept., NRU MPEI, e-mail: serfat@list.ru

Статья поступила в редакцию 24.05.2017