

Исследование свойств композиционных электродных материалов на основе фторуглерода

**И. А. Пуцылов, М. В. Негородов, П. Д. Иванов,
В. А. Жорин, С. Е. Смирнов**

Исследовано влияние состава композиционного электрода (фторуглерод – ванадат серебра) на его электрохимические характеристики. Установлено оптимальное соотношение между компонентами твердофазного катода: (86 % CF_x : $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$): 7 % электропроводящая добавка (ЭД): 7 % твердополимерный электролит (ТПЭ). Проведен сопоставительный анализ характеристик твердофазных электродов на основе фторуглерода и композиционных составов. Показано, что у композиционного электрода увеличение среднего разрядного потенциала по сравнению с обычным фторуглеродным электродом составляет примерно 0,1 В, удельная энергия возрастает на 11,2 %, прирост удельной емкости — 7,6 %. Макеты источников тока с полимерным электролитом имеют более пологую и продолжительную разрядную кривую, а также меньший саморазряд в процессе хранения по сравнению с макетами с жидким электролитом. Так при хранении в течение четырех месяцев при температуре 90 °С падение емкости макетов элементов с полимерным электролитом находилось на уровне погрешности измерений, в то время как падение емкости макетов с жидким электролитом составило около 15 %. Проведены испытания макетов видеокапсулы системы видеокапсульной эндоскопии с энергоприводом от твердофазных элементов и традиционных литий-фторуглеродных элементов с жидким электролитом. Установлено, что твердофазные элементы по емкости и стабильности превосходят известные аналоги с жидким электролитом.

Ключевые слова: литий, фтористый углерод, ванадат серебра, катод, элемент.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-12-51-58

Введение

Среди наиболее эффективных и безопасных систем с литиевым отрицательным электродом выделяется система литий – фторированный углерод. Фторированный углерод обладает наибольшей среди твердофазных активных веществ удельной энергией, но невысокой электропроводимостью и диффузией катиона лития в твердой фазе, что обуславливает не всегда удовлетворительную мощность элементов на его основе и ограничивает их применение [1 – 3]. В свою очередь традиционное использование литий-фторуглеродных элементов, например в кардиостимуляторах не стоит на месте [4]. У данных устройств помимо основных функций появляются дополнительные: запись кардиограмм, сбор статистики работы сердца, передача

информации лечащему врачу и т.п. Все перечисленные функции требуют не только увеличения энергоемкости источника тока, но и его мощности. Кроме того, сегодня появляются новые медицинские устройства, требующие высокоэнергоемких и мощных миниатюрных источников тока, к таким устройствам относят кардиовертеры — дефибрилляторы и эндоскопические видеокапсулы, работающие в жестких импульсных режимах разряда [5 – 7]. Решение этих проблем возможно, с одной стороны, путем модификации фторуглеродов, а с другой стороны, с созданием новых углеродных материалов. В настоящее время проводятся исследования по использованию фторированных наноматериалов (фуллеренов, углеродных нанотрубок) в качестве катодных материалов [5]. С другой стороны применение различных добавок к фторуглероду позво-

ляет значительно улучшить его электрохимические характеристики: использование ванадата серебра ($\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$) в качестве добавки способно существенно поднять импульсные токи разряда [8 – 11]. Установлено, что композитные электроды (фторуглерод – ванадат серебра) имеют существенные преимущества по разрядному потенциалу, емкости и стабильности по сравнению с фторуглеродными [9, 11]. В [12] было показано, что наилучшими характеристиками обладают электроды на основе $\text{CF}_x:\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ с массовым соотношением 82,5:7,5. В настоящее время актуально создание высокоэнергетических и мощных источников тока, надежных и безопасных в эксплуатации. Одним из подходов в этом направлении является полный отказ от традиционных систем с жидким электролитом, разработка эффективных полимерных электролитов и создание на их основе твердофазных источников тока [13, 14]. В настоящее время синтезирован твердодополитерный электролит (ТПЭ), обладающий при 298 К электропроводностью $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, высокими адгезионными и механическими свойствами, инертностью по отношению к компонентам литиевых систем [15]. Это позволило создать твердофазные аноды литиевых источников тока, в которых твердодополитерный электролит выполняет одновременно роль связующего и ионного проводника в порах анода [16].

Цель настоящей работы — создание высокоэнергетических твердофазных катодов на основе композита фторуглерод – ванадат серебра.

Методика эксперимента

Для синтеза ванадата серебра были использованы азотнокислородное серебро и пентаоксид ванадия квалификации х.ч. Исходную смесь порошкообразных компонентов в мольном соотношении 1:1 перемешивали в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Обработку осуществляли под давлением 1,7 ГПа при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 (карбид вольфрама — 94 масс. %, кобальт — 6 масс. %) с диаметром рабочих поверхностей наковален 15 мм; угол поворота наковален составлял 300° . Полученные смеси отжигали при температуре 700°C в течение 5 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере [11].

Изготовление твердофазных катодов проводили по оригинальным методикам, в соответствии с которыми порошок сополимера фторсодержащего полисульфона и полисульфидсульфона растворяли

в диметилацетомиде (ДМА), далее в полученную смесь вносили электропроводящую добавку (ЭД) и активные вещества. Соотношение компонентов в процессе эксперимента изменяли. Полученный раствор активной массы гомогенизировали ультразвуком на установке УЗ-1, разработанной ООО «Криамид». Электроды толщиной от 10 до 50 мкм готовили по намазной методике, включающей следующую последовательность действий: нанесение полученного раствора на поверхность алюминиевого токоотвода, покрытого слоем карбида титана, сушку активной массы на поверхности токоотвода в печи при температуре 100°C в течение 1,5 ч. Электроды толщиной более 150 мкм готовили методом прессования, в соответствии с которым раствор компонентов активной массы выливали на поверхность лабораторного стекла и выдерживали при температуре 100°C в течение 1,5 ч до получения твердофазного материала, который соскабливали с поверхности и напрессовывали на токоотвод. Подпрессовку активной массы к поверхности электрода проводили на гидравлическом прессе PRD 50 давлением 35 МПа. Перед сборкой электроды выдерживали в боксе 6БП1-ОС в атмосфере осушенного аргона в течение 24 ч.

Электрохимическое тестирование электродов проводили в экспериментальной трех-электродной ячейке из полипропилена при температуре 298 К. Исследуемый электрод помещали на дно ячейки; сверху его накрывали полимерным электролитом и литиевой фольгой. Электродом сравнения служил литиевый электрод, размещенный в специальном канале. Контакт между электродами электролитно-электродного блока и электродом сравнения обеспечивали посредством жидкого ионного проводника. Для этого на дно ячейки наносили тонкий слой электролита (1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (70 %) и диметоксиэтана (30 %)) и заполняли им канал электрода сравнения. Качественный контакт между компонентами электролитно-электродного блока обеспечивали поджатием полипропиленовым кубом с пружиной. Токосъем с электродов осуществляли тремя стержнями из нержавеющей стали, плотно прижатых к ушкам токоотводов. Герметичность собранной ячейки обеспечивали системой резиновых прокладок. Непосредственно перед сборкой ячейку выдерживали в боксе 6БП1-ОС в атмосфере осушенного аргона в течение 24 ч.

На следующем этапе исследований проводили сравнение макетов элементов с композиционными фторуглеродными электродами в традиционном исполнении с жидким электролитом (ЖЭ) и твер-

дофазных — с полимерным электролитом. Макет элемента в традиционном исполнении имел пористый катод с фторопластовым связующим, в его межэлектродном пространстве располагался сепаратор ПОРП-А1 (изготовитель ООО Научно-производственная компания “УФИМ”) [12]. Пористую структуру макета традиционного источника тока пропитывали раствором 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (70 %) и диметоксиэтана (30 %). Макет твердофазного источника тока имел непористый катод, в котором в качестве связующего и ионного проводника использовали твердый полимерный электролит [15], который также заполнял пространство между катодом и анодом.

Исследования электродов и макетов первичных элементов проводили по известной трех-электродной схеме на многоканальном потенциостате-гальваностате “Элинс Р-20Х8” (Россия) в автоматическом режиме по заранее записанной в его память программе. Результаты измерений через интерфейс выводили на компьютер. Измерительные цепи потенциостата-гальваностата подключали непосредственно к клеммам, экспериментальных ячеек. Испытания электродов проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 1 до 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в широком диапазоне потенциалов. Рабочая поверхность электродов составляла от 1 до 1,5 cm^2 . Для каждого режима испытаний исследовали не менее 3-х электродов.

Конструкция источника тока для видеокапсулы рулонная. Активным веществом катода служит композиция фторированного углерода и ванадата серебра. В качестве связующего и ионопроводящего вещества положительный электрод содержит ТПЭ на основе сополимера фторсодержащего полисульфона и полисульфидсульфона. Активную массу катода наносили на поверхность алюминиевого токоотвода, покрытого карбидом титана, намазным способом. Ширина катода составляла 7 мм, а длина — 75 мм. Катод запаивали в ТПЭ толщиной 20 μm . Отрицательный литиевый электрод представляет собой литиевую фольгу толщиной 0,2 мм, нанесенную на плетеную нержавеющую сетку толщиной 30 μm и шириной 6 мм. Ширина анода — 7 мм, длину — 90 мм. Габаритные размеры реакторной части составляли 9×8 мм. Электролитно-электродный блок на специально изготовленной скруточной машине скручен в рулон с наружным слоем литиевого анода и токоотводами в противоположные стороны. Скрутку реакторной части помещали в корпус из нержавеющей стали с габаритами: диаметр — 9,6 мм, высота — 9 мм. Проведены испытания макетов видеокапсулы с

энергоприводом от твердофазных элементов и литий-фторуглеродных элементов с ЖЭ [7]. После апробирования на имитаторе нагрузки, элементы выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре и осуществляли контроль напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и тока короткого замыкания (КЗ), затем помещали в термостат с температурой 37 °С и проводили непрерывный разряд источников тока на имитатор нагрузки в течение 8 ч с фиксацией мерцания светодиодов и контролем минимального значения напряжения в импульсе с помощью потенциостата- гальваностата “Элинс Р-20Х8” (Россия).

Результаты эксперимента

Было исследовано влияние содержания ТПЭ в активной массе катода на его электрохимические характеристики. Из представленных на рис. 1 разрядных характеристик электродов с различным составом активной массы (табл. 1) можно сделать вывод, что оптимальное содержание ТПЭ составляет 7 % от общей массы электрода. Величина удельной емкости для данного электрода при конечном значении напряжения 2 В составила $710 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{g}^{-1}$. Установлено оптимальное соотношение между компонентами твердофазного катода: (86 % CF_x : $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$):7 % ЭД:7 % ТПЭ.

Проведен сопоставительный анализ характеристик твердофазных электродов на основе фторугле-

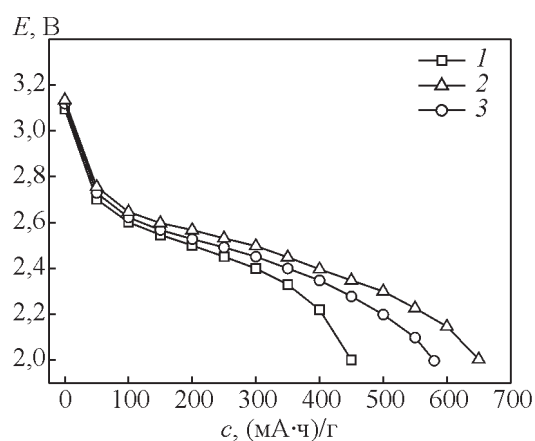


Рис. 1. Разрядные характеристики электродов с различным составом активной массы при плотности разрядного тока $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, толщина электродов 50 μm . 1 – 3 — электроды 1 – 3.

Fig. 1. Discharge characteristics of electrodes with different active mass composition at a discharge current density of $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, the thickness of the electrodes is 50 μm . 1 – 3 — electrode 1 – 3.

Состав электродов

Номер электрода	Активная масса, %	Электропроводящая добавка — технический углерод “Термокс”, %	Твердополимерный электролит, %
1	(CF _x :Ag ₂ V ₄ O ₁₁ 82,5:7,5) 88 %	7	5
2	(CF _x :Ag ₂ V ₄ O ₁₁ 82,5:7,5) 86 %	7	7
3	(CF _x :Ag ₂ V ₄ O ₁₁ 82,5:7,5) 83 %	7	10
4	(CF _x) 86 %	7	7

Composition of the electrodes

Table 1

рода (табл. 1) и композиционных составов (рис. 2). На рис. 2 видно, что у композиционного электрода увеличение среднего разрядного потенциала по сравнению с обычным фторуглеродным составляет примерно 0,1 В, удельная энергия возрастает на 11,2 %, прирост удельной емкости — 7,6 %. При этом разрядные характеристики электрода с добавкой ванадата серебра при токе 0,5 мА/см² практически не уступают характеристикам фторуглеродного электрода при плотности тока 0,25 мА/см², что является несомненным успехом.

Как показано на рис. 3, макеты источников тока с полимерным электролитом имеют более высокое

значение НРЦ и среднеразрядное напряжение, а также более пологую и продолжительную разрядную характеристику. Кроме того, как следует из представленных результатов, в процессе хранения они имеют меньший саморазряд. Так при хранении в течение четырех месяцев при температуре 90 °С падение емкости макетов элементов с полимерным электролитом находилось на уровне погрешности измерений, в то время как падение емкости макетов с ЖЭ составило около 15 %.

Результаты испытаний твердофазных элементов и литий-фторуглеродных элементов с жидким электролитом для гастрокapsулы сведены в табл. 2.

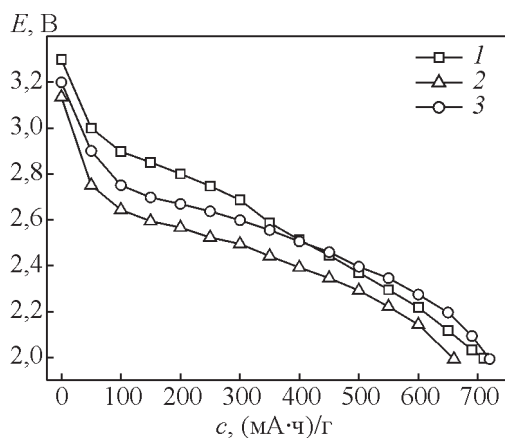


Рис. 2. Разрядные характеристики электродов с различным составом активной массы, толщина электродов 50 мкм. 1 — электрод 2, плотность тока разряда 0,5 мА/см², 2 — электрод 4, плотность тока разряда 0,5 мА/см², 3 — электрод 4, плотность тока разряда 0,25 мА/см².

Fig. 2. Discharge characteristics of electrodes with different active mass composition, the thickness of the electrodes is 50 microns. 1 — electrode 2, discharge current density 0.5 mA/cm², 2 — electrode 4, discharge current density 0.5 mA/cm², 3 — electrode 4, discharge current density 0.25 mA/cm².

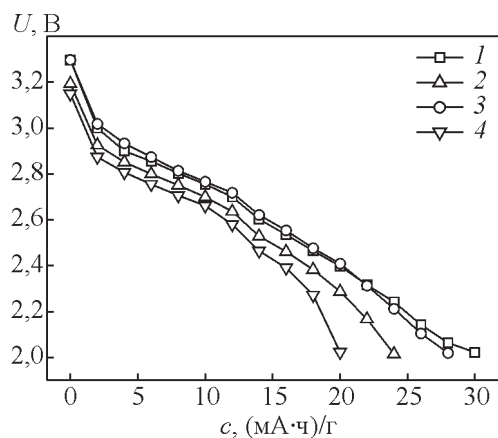


Рис. 3. Разрядные характеристики макетов элементов в процессе хранения: 1 — твердофазный элемент (свежеизготовленный); 2 — элемент с жидким электролитом (свежеизготовленный); 3 — твердофазный элемент (4 месяца хранения при $t = 90$ °С); 4 — элемент с жидким электролитом (4 месяца хранения при $t = 90$ °С). Толщина электродов 150 мкм.

Fig. 3. Bit characteristics of item layouts during storage: 1 — solid-phase element layout (freshly prepared); 2 — layout of a liquid electrolyte cell (freshly prepared); 3 — solid-phase element layout (4 months of storage at $t = 90$ °С); 4 — layout of a liquid electrolyte cell (4 months of storage at $t = 90$ °С). The thickness of the electrodes is 150 μ m.

Параметры элементов для видеокапсулы системы видеокапсульной эндоскопии

Table 2

Parameters of the elements for the video capsule of the video capsule endoscopy system.

Элементы	Напряжение разомкнутой цепи, НРЦ, В	Ток короткого замыкания, мА	Минимальное напряжение после 8 ч работы, В	Суммарная емкость, мА·ч
Li-(CF _x) с ЖЭ	3,30	160	2,541	172
Твердофазный	3,30	210	2,646	198

Следует отметить, что качественные снимки получаются при минимальном разрядном напряжении не ниже 2,4 В, поэтому можно констатировать, что все образцы элементов выдержали испытания. Однако нельзя не отметить, что параметры твердофазного источника тока значительно превосходят параметры аналога с ЖЭ.

Обсуждение результатов эксперимента

Влияние содержания твердополимерного электролита можно объяснить следующим образом. При содержании полимерного электролита 5 масс. % адгезия компонентов системы недостаточна, что, вероятно, приводит к увеличению внутреннего сопротивления всей системы. В свою очередь, при избыточном содержании полимерного электролита ~ 10 масс. %, наблюдается уменьшение емкости, связанное с замещением фазы активного вещества вспомогательным компонентом, не участвующим в электрохимическом процессе.

Повысить параметры литиевых элементов удалось за счет синергетического эффекта от использования композитных катодов, содержащих один активный материал с высокой плотностью энергии, но с относительно низкой скоростью разряда (фторуглерод), и другой катодный активный материал, имеющий относительно низкую плотность энергии, но с высокой скоростью разряда (ванадат серебра).

Превосходство твердофазного элемента над аналогами с жидким электролитом объясняется несколькими факторами: во-первых, полимерный электролит в отличие от сепаратора и фторопласта, используемых в элементе с жидким электролитом в качестве связующего и изолятора является проводящим по ионам лития и поэтому не экранирует и не блокирует часть поверхности электрода и активных частиц; во-вторых, полимерный электролит в отличие от жидкого является полностью инертным по отношению к электродам и не вызывает саморазряда; в-третьих, макет элемента с полимерным

электролитом является более компактным, так как его использование позволяет уменьшить межэлектродное пространство источника тока от десятков и сотен до единиц микрометров, а также сделать слой активного материала электрода более компактным за счет использования высокого давления прессования, недопустимого при формировании пористой структуры традиционного катода. Замена жидкого электролита на полимерный существенно упрощает и удешевляет процесс изготовления литиевого источника тока и его конечную стоимость, так как позволяет минимизировать использование дорогостоящих растворителей.

Выводы

На основе методик и материалов, предложенных в работе, разработан и исследован источник тока в твердофазном исполнении для видеокапсулы системы видеокапсульной эндоскопии. Активным веществом катода служит композиция фторированного углерода и ванадата серебра. В качестве связующего и ионопроводящего вещества положительный электрод содержит твердый полимерный электролит на основе сополимера фторсодержащего полсульфона и полисульфидсульфона.

В результате проведенной оптимизации соотношения компонентов композиционного электрода показано, что максимальные характеристики электрода достигаются при следующем соотношении между его компонентами: 86 % (CF_x:Ag₂V₄O₁₁) : 7 % ЭД : 7 % ТПЭ.

Твердофазные электроды на основе композиции фторуглерод – ванадат серебра и твердофазные элементы на их основе по емкости, стабильности и сохраняемости превосходят известные аналоги с жидким электролитом.

Литература

1. Нижниковский Е.А. Современные электрохимические источники тока. М.: Радиотехника, 2015, 296 с.

- Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Опра Д.П., Сергиенко В.И. Перспективные катодные материалы на основе новых фторуглеродных соединений. Вестник ДВО РАН, 2010, № 5, с. 5 – 11.
- Zhang S.S., Foster D., Wolfenstine J., Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF_x cell. J. Power Sources, 2009, vol. 187, no. 1, pp. 233 – 237.
- Chen K., Merritt D.R., Howard W.G., Schmidt C.L., Skarstad P.M. Hybrid cathode lithium batteries for implantable medical applications. J. Power Sources, 2006, vol. 162, pp. 837 – 840.
- Фатеев С.А. Тенденции развития источников тока для медицинских приборов. Вестник МЭИ, 2018, № 2, с. 102 – 113.
- Liangpunsakul S., Maglinte D.D., Rex D.K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease. Gastrointest. Endosc. Clin. N. Am., 2004, vol. 14, pp. 43 – 50.
- 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. 23 – 29.
- West K, Crespi A.M. Lithium insertion into silver vanadium oxide Ag₂V₄O₁₁. J. Power Sources, 1995, vol. 54, pp. 334 – 338.
- Meduri P., Chen H., Chen X., Xiao J., Gross M.E., Carlson T.J., Zhang J.-G., Deng Z.D. Hybrid CF_x-Ag₂V₄O₁₁ as a high-energy, power density cathode for application in an underwater acoustic microtransmitter. Electrochemistry Communications, 2011, vol. 13, pp. 1344 – 1351.
- Sauvage F., Bodenez V., Vezin H., Morcrette M., Tarascon J.-M., Poeppelmeier K.R. Structural and transport evolution in the Li_xAg₂V₄O₁₁ system. J. Power Sources, 2010, vol. 195, pp. 1195 – 1202.
- Фатеев С.А., Пуцылов И.А., Жорин В.А., Смирнов С.Е., Негородов М.В. Влияние добавок ванадата серебра на электрохимические характеристики фторуглеродного электрода. Электрохимия, 2019, т. 55, № 6, с. 696 – 700.
- Пуцылов И.А., Негородов М.В., Иванов П.Д., Смирнов С.Е., Фатеев С.А. Повышение энергоотдачи фторуглеродного катода. Электрохимическая энергетика, 2020, т. 20, № 2, с. 61 – 67.
- Ignatova A.A., Yarmolenko O.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Fateev S.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, vol. 309, pp. 116 – 121.
- Игнатова А.А., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Фатеев С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур. Электрохимия, 2017, т. 53, № 3, с. 330 – 339.
- Пуцылов И.А., Чеботарев В.П., Смирнов С.Е., Негородов М.В. Электролит для новых литиевых источников тока. Пластические массы, 2017, № 3 – 4, с. 59 – 63.
- Смирнов С.Е., Жорин В.А., Киселев М.Р., Смирнов С.С., Яштулов Н.А. Синтез и электрохимические свойства титаната лития. Перспективные материалы, 2018, № 3, с. 5 – 11.

References

- Nizhnikovskiy E.A. Sovremennye electrochimicheskije istochniki toka [Modern electrochemical sources of current]. Moscow, Radiotekhnika, 2015, 296 p.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Opra D.P., Sergienko V.I. Perspektivnie katodnye materiali na osnove novykh ftoruglerodnykh soedineniy [Promising cathode materials based on new fluorocarbon compounds]. Vestnik DVO RAN — Vestnik of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 2010, no. 5, pp. 5 – 11.
- Zhang S.S., Foster D., Wolfenstine J., Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF_x cell. J. Power Sources, 2009, vol. 187, no. 1, pp. 233 – 237.
- Chen K., Merritt D.R., Howard W.G., Schmidt C.L., Skarstad P.M. Hybrid cathode lithium batteries for implantable medical applications. J. Power Sources, 2006, vol. 162, pp. 837 – 840.
- Fateev S.A. Tendencii razvitiya istochnikov toka dlya medicinskih priborov [Trends in the development of current sources for medical devices]. Vestnik Moskovskogo Energeticheskogo Instituta — Vestnik MEI/ Bulletin of MPEI, 2018, no. 2, pp. 102 – 113.
- Liangpunsakul S., Maglinte D.D., Rex D.K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease. Gastrointest. Endosc. Clin. N. Am., 2004, vol. 14, pp. 43 – 50.
- Fateev, S.A., Putsylov I.A., Smirnov S.E., Fomin D.V. Litij-ftoruglerodnyj istochnik toka dlya gastroskopii [Li-fluorocarbon current source for gastroscopy]. Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 23 – 29.
- West K, Crespi A.M. Lithium insertion into silver vanadium oxide Ag₂V₄O₁₁. J. Power Sources, 1995, vol. 54, pp. 334 – 338.
- Meduri P., Chen H., Chen X., Xiao J., Gross M.E., Carlson T.J., Zhang J.-G., Deng Z.D. Hybrid CF_x-Ag₂V₄O₁₁ as a high-energy, power density cathode for application in an underwater acoustic microtransmitter. Electrochemistry Communications, 2011, vol. 3, pp. 1344 – 1351.
- Sauvage F., Bodenez V., Vezin H., Morcrette M., Tarascon J.-M., Poeppelmeier K.R. Structural and transport evolution in the Li_xAg₂V₄O₁₁ system. J. Power Sources, 2010, vol. 195, pp. 1195 – 1202.
- Fateev S.A., Putsylov I.A., Zhorin V.A., Smirnov S.E., Negorodov M.V. Effect of silver vanadate additions on the electrochemical characteristics of the fluorocarbon

- electrode. Russian Journal of Electrochemistry, 2019, vol. 55, no. 6, pp. 524 – 528.
12. Putsylov I.A., Nevorodov M.V., Ivanov P.D., Smirnov S.E., Fateev S.A. Povyshenie energootdachi fluoruglerodnogo katoda [Improving the energy efficiency fluorocarbon cathode]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 61 – 67.
 13. Ignatova A.A., Yarmolenko O.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Fateev S.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. Polwer Sources*, 2016, vol. 309, pp. 116 – 121.
 14. 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 Journal of Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 292 – 301.
 15. Putsylov I.A., Chebotarev V.P., Smirnov S.E., Nevorotov M.V. Electlit dlya novykh litievych istochnikov toka [In a new electrolyte for lithium power sources]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2017, no. 3 – 4, pp. 59 – 63.
 16. Smirnov S.E., Zhorin V.A., Kiselev M.R., Smirnov S.S., Yashtulov N.A. Synthesis and electrochemical properties of lithium titanate. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, no. 5, pp. 803 – 806.

*Статья поступила в редакцию — 12.03.2021 г.
после доработки — 7.04.2021 г.
принята к публикации — 8.04.2021 г.*

Пуцылов Иван Александрович — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (Москва 111250, Красноказарменная ул., 14), кандидат технических наук, доцент, специалист в области электрохимии. E-mail: Putsylov@yandex.ru.

Негородов Михаил Викторович — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (Москва 111250, Красноказарменная ул., 14), аспирант, специалист в области химических источников тока. E-mail: mnegorodov@mail.ru.

Иванов Павел Дмитриевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (Москва 111250, Красноказарменная ул., 14), аспирант, специалист в области химических источников тока. E-mail: pa1995@mail.ru.

Жорин Владимир Александрович — Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва, 119991, ул. Косыгина 4), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области обработки материалов. E-mail: vzhorin@mail.ru.

Смирнов Сергей Евгеньевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (Москва 111250, Красноказарменная ул., 14), доктор технических наук, профессор, специалист в области химических источников тока. E-mail: sesmirnov53@mail.ru.

Investigation of properties of composite electrode materials based on fluorocarbon

I. A. Putsylov, M. V. Negorodov, P. D. Ivanov, V. A. Zhorin, S. E. Smirnov

The influence of the composition of the composite electrode on its electrochemical characteristics is investigated. The optimal ratio between the components of the solid-phase cathode is established: (86 % CF_x : $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$): 7 % ECA : 7 % SPE. A comparative analysis of the characteristics of solid-phase electrodes based on fluorocarbon and composite compositions ones is carried out. It is shown that the composite electrode has an increase in the average discharge potential compared to a conventional fluorocarbon one of about 0.1 V, the specific energy increases by 11.2 %, and the specific capacity increases by 7.6 %. Models of current sources with polymer electrolyte have a flatter and longer discharge curve, as well as a smaller self-discharge during storage compared to models with liquid electrolyte. Thus, when stored for four months at a temperature of 90°C, the drop in the capacity of models of cells with polymer electrolyte was at the level of measurement error, while the drop in the capacity of models with liquid electrolyte was about 15 %. Tests of models of a video capsule of a video capsule endoscopy system with an energy drive from solid-phase cells and traditional lithium-fluorocarbon cells with a liquid electrolyte were carried out. It is established that solid-phase cells are superior in capacity and stability to known analogues with a liquid electrolyte.

Keywords: lithium, carbon fluoride, silver vanadate, cathode, element.

Putsylov Ivan — National Research University Moscow Power Engineering Institute (Moscow 111250, Krasnokazarmennaya ul., 14), PhD (Eng), associated professor, department of Chemistry and electrochemical energetic, specialist in the field of electrochemistry. E-mail: Putsylov@yandex.ru.

Negorodov Mikhail — National Research University Moscow Power Engineering Institute (Moscow 111250, Krasnokazarmennaya ul., 14), post-graduate student, college Chemistry and electrochemical energetic department, specialist in the field of chemical current sources. E-mail: mnegorodov@mail.ru.

Ivanov Pavel — National Research University Moscow Power Engineering Institute (Moscow 111250, Krasnokazarmennaya ul., 14), post-graduate student, college Chemistry and electrochemical energetic department, specialist in the field of chemical current sources. E-mail: pa1995@mail.ru.

Zhorin Vladimir — Semenov Institute of Chemical Physics (4 Kosygina Street, Building 1, Moscow, Russian Federation 119991) Dr Sci (Phys-Math), senior research worker, specialist in the field of chemical current sources. E-mail: vzhorin@mail.ru.

Smirnov Sergey — National Research University Moscow Power Engineering Institute (Moscow 111250, Krasnokazarmennaya ul., 14), Dr Sci (Eng), professor, specialist in the field of chemical current sources. E-mail: sesmirnov53@mail.ru.