

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH<sub>4</sub>Cl|MnO<sub>2</sub>

Li|LiClO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>

Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>|KOH|O<sub>2</sub>

ЭХЭ

**2020**

**ТОМ 20 № 4**

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 20 № 4 2020**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 20 No. 4 2020**

Founded in 2001  
4 issues per year

**Главный редактор**

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

**Заместитель главного редактора**

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

**Ответственный секретарь**

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

**Deputy Editors-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

**Executive Secretary**

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

**Editorial Board:**

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Vol'fkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

**Адрес учредителя, издателя  
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2020

© Национальный исследовательский  
университет «МЭИ», 2020

© Национальная ассоциация производителей  
источников тока «РУСБАТ», 2020

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2020

Том 20 № 4

Научный журнал

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал «Электрохимическая энергетика» включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки))

## СОДЕРЖАНИЕ

- |  |     |  |     |
|--|-----|--|-----|
| <i>Истомина А. С., Бушкова О. В.</i><br>Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 2. Синтетические и природные полимеры                      | 175 | <i>Избасарова А. А., Бурашиникова М. М.</i><br>Получение волокнистого полимерного материала из смеси поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного электроформования для сепаратора герметичного свинцово-кислотного аккумулятора | 219 |
| <i>Лукьянова В. О., Гоц И. Ю.</i><br>Анализ влияния величины катодной поляризации на количество сорбированного водорода Al-Sm сплавом из электрохимических измерений | 206 |  |     |
| <i>Абатуров М. А.</i><br>Применение метода двухвыборочных дисперсий для анализа электрохимических шумов  | 214 |  |     |

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:  
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Istomina A. S., Bushkova O. V.</i> The Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 2. Synthetic and Natural Polymers	<b>175</b>	<i>Abaturov M. A.</i> The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises	<b>214</b>
<i>Lukyanova V. O., Gots I. Yu.</i> Analysis of the Influence of the Cathodic Polarization Value on the Amount of Hydrogen Sorption of Al-Sm with the Alloy of Electrochemical Measurements	<b>206</b>	<i>Izbasarova A. A., Burashnikova M. M.</i> Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator	<b>219</b>

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

The electronic version of the journal available at:  
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission  
instructions, subscription conditions, tables of contents  
with abstracts in Russian and English

УДК 544.6.076.32

**ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ  
ЧАСТЬ 2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

**А. С. Истомина<sup>1</sup>, О. В. Бушкова<sup>1,2✉</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН  
620990, Россия, Екатеринбург, Первомайская, 91

<sup>2</sup>Центр компетенции НТИ при ФГБУН Институт проблем химической физики РАН  
142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. акад. Семёнова, 1

✉ E-mail : ovbushkova@rambler.ru

Поступила в редакцию: 29.04.2020 / Принята: 14.05.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

Во второй части обзора обсуждаются перспективы использования альтернативных полимерных связующих для композиционных электродов литиевых электрохимических систем. Среди возможных вариантов рассмотрены наиболее популярные коммерчески доступные синтетические полимеры с функциональными группами (преимущественно образующие водные растворы или дисперсии) и водорастворимые полимеры природного происхождения. Отличительной чертой таких материалов является их многофункциональность. Доступность солевых форм для природных и синтетических полимеров, многие из которых являются полиэлектролитами, позволяет оказывать значительное влияние на ионный перенос в композиционной электродной массе, снижая поляризацию электродов и улучшая мощностные характеристики аккумуляторов. Способность образовывать «искусственный SEI» и/или формировать трёхмерную сетку с самовосстанавливающимися поперечными связями между макромолекулами делает возможным длительное безопасное циклирование, что особенно важно для активных материалов с очень большими изменениями объёма при интеркаляции/деинтеркаляции лития (например, кремния).

*Ключевые слова:* полимерные связующие, полиэлектролиты, искусственный SEI, композиционные электроды, литий-ионные аккумуляторы.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**The Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries  
Part 2. Synthetic and Natural Polymers**

**Aigul S. Istomina<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>, [istominaaigul@gmail.com](mailto:istominaaigul@gmail.com)  
**Olga V. Bushkova<sup>1,2✉</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>, [ovbushkova@rambler.ru](mailto:ovbushkova@rambler.ru)

<sup>1</sup> *Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS  
91 Pervomaiskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia*

<sup>2</sup> *NTI Competence Center of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS  
1 Academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia*

Received: 29 April 2020 / Accepted: 14 May 2020 / Published: 21 December 2020

The second part of the review describes the prospects of using alternative polymer binders for composite electrodes of lithium electrochemical systems. Possible options having been taken into account, the most popular commercially-available synthetic polymers with functional group (the ones forming aqueous solutions or dispersions predominantly) and water-soluble polymers of natural origin are considered. The versatility of such materials is their distinctive feature. The availability of salt forms for natural and synthetic polymers, many of which are polyelectrolytes, makes it possible to significantly affect the ion transfer in the composite electrode mass, reducing the polarization of the electrodes and improving the power characteristics of batteries. The ability to form “artificial SEI” and / or form a three-dimensional network with self-healing cross-links between macromolecules allows long-term safe cycling, the latter being especially important for active materials with very large volume changes during lithium intercalation / deintercalation (e.g. silicon).

*Keywords:* polymer binders, polyelectrolytes, artificial SEI, composite electrodes, lithium-ion batteries.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**DOI:** <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-175-205>

*Продолжение (начало см.: 2020. Т. 20, № 3. С. 115–131).*

### 3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

В настоящее время промышленно производится целый ряд синтетических полимеров, пригодных для использования в качестве связующих при производстве литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов. Помимо указанных в табл. 2 и 3, это представленные на рис. 1 полиакриловая кислота (РАА), поливиниловый спирт (PVA), поливинилацетат (PVAc), полиэтиленоксид (PEO), полиэтиленимин (PEI), полиимиды (PI), полиакрилонитрил (PAN) и др., а также их сополимеры, смеси и другие полимеры. Такие связующие проявляют широкое разнообразие свойств при использовании в разных электрохимических системах [1–3]; некоторые из них (например, PEI, РАА и её соли) представляют собой полиэлектролиты, что накладывает свой отпечаток на их характеристики. Большая часть синтетических полимеров являются водорастворимыми или образуют водные дисперсии; некоторые из них растворяются только в органических растворителях (например, полиакрилонитрил). Очевидным преимуществом синтетических связующих перед натуральными полимерами является возможность задавать и контролировать их состав, варьируя тем самым целевые свойства и добываясь их воспроизводимости. Это крайне важно при массовом производстве [1]. Кроме того, синтез полимеров подразумевает широкие возможности создания специально сконструированных структур макромолекул, предназначенных для электродов с особыми, комплексными требованиями к связующему (например, кремниевых или серных). Синтетические связующие пригодны для отрицательных и положительных электродов литий-ионных аккумуляторов, для литий-серных и натрий-ионных электрохимических систем; они доминируют в массовом производстве ЛИА [1–3].

Поливинилацетат (PVAc) (см. рис. 1) – это доступный, дешёвый, стабильный, нетоксичный и нетоксичный полимер многотоннажного производства, растворимый в воде и обладающий высокими адгезионными свойствами. Он обратил на себя внимание авторов цикла работ [4–6]. При использовании PVAc для электрода на основе  $\text{LiFePO}_4$  были получены мощностные характеристики, превосходящие таковые для электрода с PVdF-HFP в качестве связующего [4]. Разрядная ёмкость электрода с поливинилацетатом составила  $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  в режиме  $C/10$ ; при увеличении скорости разряда удельная ёмкость уменьшалась, но даже при  $5C$  оставалось доступным не менее 30% ёмкости [4]. Высоковольтный положительный электрод на основе шпинели  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с PVAc в качестве связующего также показал более высокие характеристики по сравнению с тефлоном (PTFE) [5]. При разряде небольшим током  $C/10$  удельная ёмкость электродов с обоими связующими была близка к теоретическому значению  $147 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и составляла  $141 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  для поливинилацетата и  $138 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  для тефлона. Однако для электрода с тефлоном увеличение разрядного тока приводило к быстрому падению ёмкости, тогда как электрод с поливинилацетатом был способен это выдерживать. Так, в режиме  $5C$  он сохранил около 75% начальной ёмкости, тогда как электрод с тефлоном – менее 10%. Несмотря на некоторую нестабильность во время заряда в потенциостатическом режиме, электрод с PVAc выдержал 500 циклов, демонстрируя хорошую сохранность ёмкости [5]. Чтобы исключить нестабильность, гомополимер PVAc был заменён на промышленно выпускаемый статистический сополимер винилацетата с этиленом – этиленвинилацетат (EVAc), состоящий из полярных и неполярных звеньев [6] (см. рис. 1). Процентное содержание винилацетата определяет механические свойства этого широко используемого в разнообразных производствах сополимера, а также его тип (эластомер или термопласт). Чаще всего использу-

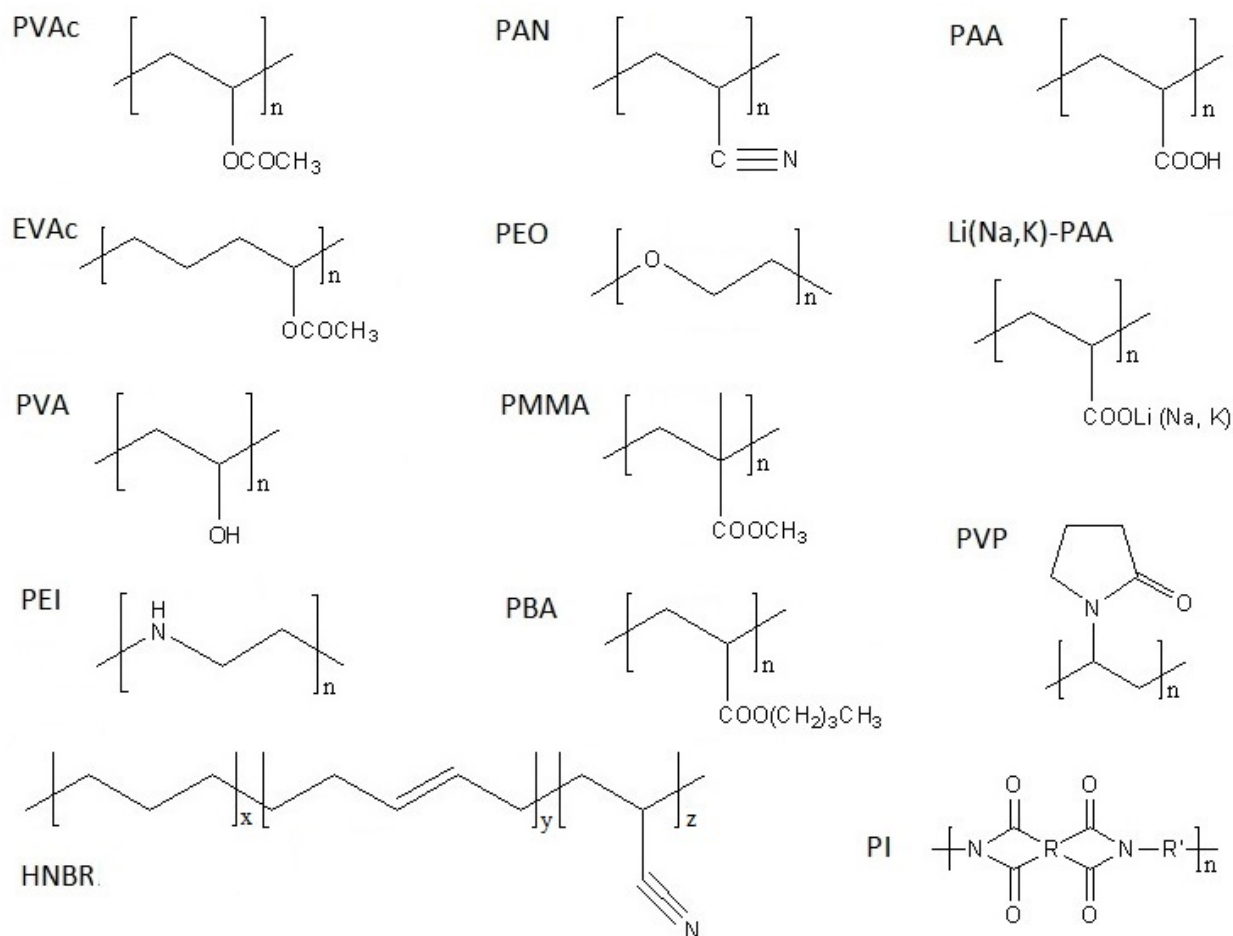


Рис. 1. Структурные формулы нефторированных синтетических полимерных связующих: поливинилацетат (PVAc), полиакрилонитрил (PAN), полиакриловая кислота (PAA), этиленвинилацетат (EVAc), полиэтиленоксид (PEO), литиевая (натриевая, калиевая) соль полиакриловой кислоты (Li (Na, K)-PAA), поливиниловый спирт (PVA), полиметилметакрилат (PMMA), поливинилпирролидон (PVP), полиэтиленимин (PEI), полибутилакрилат (PBA), гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (HNBR), полиимид (PI)

Fig. 1. The chemical structures of non-fluorinated synthetic polymer binders: poly(vinyl acetate) (PVAc), polyacrylonitrile (PAN), poly(acrylic acid) (PAA), ethylene vinyl acetate (EVAc), poly(ethylene oxide) (PEO), lithium (sodium, potassium) polyacrylate (Li (Na, K)-PAA), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), poly(ethylene imine) (PEI), poly(butyl-acrylate) (PBA), hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR), polyimide (PI)

ют EVAc с содержанием винилацетата 10–50%. При большом содержании винилацетата EVAc приобретает высокую устойчивость к маслам, растворителям, озону и высокой температуре. Сополимеры с низким содержанием винилацетата по своим характеристикам близки к полиэтилену низкой плотности. Этиленвинилацетат – это лёгкий и упругий материал, обладающий хорошими амортизирующими свойствами и повышенной адгезией к различным материалам [7]. Для тестирования свойств EVAc

в качестве связующего для LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> авторы [6] выбрали марку VINAVIL LIC 06 P (Vinavil American. Corp., USA), образующую водную дисперсию. Было показано, что EVAc обладает высокой электрохимической стабильностью, позволяющей использовать его в электродах на основе высоковольтной шпинели. Пористость электрода составила 58%, что обеспечивает необходимый уровень проникновения электролита в электрод. При разряде в режиме C/10 удельная ёмкость электрода составила

около  $128 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ; электрод сохранил 94% ёмкости при токе разряда  $5C$ . В этом режиме электрод был способен выдать удельную энергию больше  $500 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  при удельной мощности около  $3000 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$  (в расчёте на массу активного вещества). Такие высокие значения авторы объясняют низким сопротивлением электрода с этиленвинилацетатом – полимером, обеспечивающим хорошую адгезию в тройной системе активный материал – сажа – токовый коллектор. Электрод очень хорошо циклировался при различных значениях нормированного тока, продемонстрировав высокую сохранность ёмкости и обратимость: даже после 1600 циклов глубокого разряда было получено 85% от начальной разрядной ёмкости с кулоновской эффективностью 99.5%. Повышенная циклируемость связана с высокой гибкостью цепи EVAc, что позволяет выдерживать значительные механические нагрузки со стороны изменяющих свой объём гранул активного материала без разрыва адгезионных связей с проводящей добавкой или с токовым коллектором. Следует подчеркнуть также экономическую эффективность использования доступного и недорогого этиленвинилацетата в производстве ЛИА [6].

Ещё одним примером доступного и недорогого водорастворимого связующего является поливиниловый спирт (PVA) (см. рис. 1). В недавней работе [8] авторы исследовали PVA в качестве связующего для отрицательного электрода на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в сравнении с PVdF и альгинатом натрия. Содержание связующего в электродной массе варьировалось от 3 до 5% (мас.). Наилучшие свойства продемонстрировал электрод, содержащий 3% (мас.) PVA: разрядная ёмкость после 500 циклов в режиме  $1C$  составила  $130 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что соответствует 96% от первоначальной. В то же время электрод с PVdF при его оптимальном содержании 4% (мас.) в тех же условиях сохранил лишь 77% ёмкости. Кроме того, при токе  $5C$  разрядная ёмкость электрода с 3% (мас.) PVA составляла  $80 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как для электрода с 4% (мас.) PVdF не превышала

$10 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Улучшенные характеристики электрода с PVA авторы объясняют более высоким коэффициентом диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и сниженной поляризацией [8].

В работе [9] авторы продемонстрировали использование коммерчески доступного водорастворимого линейного полимера – полиэтиленimina (PEI) (см. рис. 1) как превосходного бифункционального полимерного связующего для положительного электрода литий-серного аккумулятора. Как известно, промежуточные продукты преобразования серы в  $\text{Li}_2\text{S}$  – полисульфиды – очень хорошо растворяются в органических электролитах. В результате происходит их вымывание из электрода в объём ячейки, причем в цикле заряда назад в положительный электрод они уже не встраиваются. Это приводит к быстрому падению ёмкости серного электрода и снижению кулоновской эффективности. Будучи полиоснованием и обладая высокой плотностью полярных групп N–H, способных связывать полисульфиды, полиэтиленimin может улучшить его характеристики по сравнению с традиционным PVdF. Как показано авторами [9], при циклировании током  $1C$  основная деградация серного электрода с PEI в качестве связующего происходит в течение первых 20 циклов, тогда как с 20-го по 500-й цикл наблюдается лишь незначительное падение ёмкости. Это соответствует сохранению 75.0% ёмкости при общей скорости её снижения на 0.052% за цикл (относительно 20-го цикла). При разряде в режиме  $2C$  наблюдалось ещё более слабое снижение ёмкости на протяжении всех 500 циклов, а средняя скорость снижения ёмкости составила 0.042% за цикл (относительно 20-го цикла). Кулоновская эффективность при  $1C$  и  $2C$  оставалась практически неизменной в течение всех 500 циклов, и её значения составили соответственно 98.4% и 98.8% на 500-м цикле. Кроме того, было показано, что использование PEI даёт возможность изготавливать устойчивые к циклированию электроды с повышенной загрузкой серы



(до  $6.5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ), обладающие высокой разрядной ёмкостью (до  $696 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [9].

Для отрицательного электрода на основе наночастиц кремния было предложено новое обратимо деформируемое термически «сшитое» полимерное связующее на основе поливинилового спирта и полиэтиленimina PVA-PEI [10]. Эти полимеры содержат функциональные группы N–H и O–H (см. рис. 1), которые в условиях вакуумной сушки при повышенной температуре вступают в реакцию поликонденсации, образуя химически «сшитую» полимерную сетку. Одновременно гидроксильная группа PVA взаимодействует с гидроксильными группами на поверхности наночастиц кремния, прочно связывая полимер с частицами активного материала за счёт реакции этерификации, а группы N–H образуют с ними водородные связи. В результате этих взаимодействий на поверхности наночастиц кремния формируется относительно стабильный SEI, что подтверждено атомно-силовой микроскопией. Кремниевый электрод со связующим PVA-PEI обладает высокой удельной ёмкостью в первом цикле ( $3072.9 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), высокой начальной кулоновской эффективностью (83.8%) и отличной стабильностью при длительном циклировании –  $1063.1 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 300 циклов. Кроме того, такой электрод демонстрирует очень хорошую циклируемость и при высоких плотностях тока. Авторы [10] считают, что высокие электрохимические свойства электрода обеспечивает предложенное ими двухкомпонентное полимерное связующее, формирующее обратимо деформируемую пространственную «сетку» и обладающее сильной адгезией к поверхности наночастиц кремния благодаря химическому связыванию.

Полиакрилонитрил (PAN) (см. рис. 1), широко используемый для производства синтетических волокон, давно исследуется в качестве матрицы для полимерных электролитов с литий-ионной проводимостью. Этот негорючий полимер с сильнополярными нитрильными группами в бо-

ковых заместителях характеризуется высокой стабильностью, механической прочностью и хорошей электрохимической устойчивостью [3, 11, 12]. Многочисленные электронодонорные нитрильные группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  в макромолекулах способны взаимодействовать с катионами  $\text{Li}^+$  и активными материалами за счёт ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий, обеспечивая перенос ионов лития и эффективный контакт на межфазной границе [3, 13]. Исследование электродов на основе наночастиц кремния с низкомолекулярным полиакрилонитрилом с различными значениями молекулярной массы показало, что PAN обеспечивает намного более низкое сопротивление переноса заряда по сравнению с PVdF благодаря высокой ионной проводимости с участием нитрильных групп, формированию каналов диффузии ионов лития и наличию электрохимически активных позиций [14]. Тестирование высокомолекулярного PAN в качестве связующего для электродов из  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , графита или высокоёмкого композита кремний/графит продемонстрировало преимущество этого полимера перед PVdF и Na-CMC во всех случаях [12]. Сильнополярные нитрильные группы обеспечивают хорошую адгезию к поверхности активного материала, что приводит к эффективной защите поверхности и снижению необратимой ёмкости. При этом PAN подходит как для высокомоощных ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), так и для высокоёмких (кремний/графит) электродов [12]. Авторы отмечают снижение сопротивления переноса заряда при использовании PAN вместо PVdF или Na-CMC. Блестящие результаты были получены при использовании PAN в качестве связующего электродной массы положительного электрода на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [15]. Такой электрод при длительном циклировании продемонстрировал очевидные преимущества перед электродом с PVdF, PVA и полиакриловой кислотой.

Помимо гомополимера PAN, было предложено использовать в качестве связующих целый ряд сополимеров акрилонитри-

ла различного состава и структуры. Введение второго компонента сополимеризации облегчает процесс растворения связующего в органических растворителях или даже позволяет получить водную дисперсию (см., например, [16]), а также положительно сказывается на адгезионных свойствах.

Органорастворимый блок-сополимер полиэтиленоксида с полиакрилонитрилом (PEO-*b*-PAN) был использован в качестве связующего для положительного электрода из  $\text{LiFePO}_4$  [13]. Как и PAN, полиэтиленоксид (см. рис. 1) широко используется для получения полимерных электролитов благодаря своей способности к координации с катионами металлов из-за присутствия в основной цепи электронодонорных эфирных атомов кислорода [17]. В промышленности водорастворимый полиэтиленоксид нашёл применение как эффективное поверхностно-активное вещество, обладающее сродством к полярным поверхностям или средам; он может выполнять роль диспергирующего агента. Благодаря сочетанию свойств полиакрилонитрила и полиэтиленоксида сополимер PEO-*b*-PAN способен обеспечить литий-ионную проводимость и одновременно стабилизировать электродную суспензию, содержащую  $\text{LiFePO}_4$ . Такое связующее существенно увеличивает разрядную ёмкость электрода в режиме от 2 до 10С, снимая ограничения по мощности. Благодаря сочетанию поверхностно-активных свойств PAN и PEO увеличивается эффективная площадь контакта и снижается электронное сопротивление электродной массы; при этом обеспечивается перенос ионов  $\text{Li}^+$ . Как следствие, снижается поляризация электрода, уменьшается межфазное сопротивление и облегчается протекание электрохимической реакции. Даже при токе 10С связующее PEO-*b*-PAN способно обеспечить разрядную ёмкость  $101 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как PVdF – только  $32 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [13].

Модификация полиакрилонитрила путём привитой сополимеризации с поливиниловым спиртом, обладающим высокой адгезионной способностью благодаря проч-

ным водородным связям гидроксильных групп, позволила получить новое устойчивое к электрохимическому окислению связующее с разветвлённой структурой для высоковольтного материала положительного электрода  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  [18]. Привитой сополимер PAN-*g*-PVA более равномерно покрывает поверхность активного материала, чем простая смесь двух линейных полимеров PAN и PVA или PVdF. Как известно, электроды на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  быстро деградируют в условиях высокого рабочего напряжения, особенно при повышенных температурах, вследствие разрушения электродной массы [18]. Замена PVdF на PAN-*g*-PVA существенно улучшила циклируемость электрода на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  при повышенных температурах (50°C) благодаря высокой химической устойчивости слоя полимера, прочно связанного с поверхностью активного материала и образованию защитного поверхностного слоя при циклировании [18].

Полиакрилонитрил, содержащий 6% звеньев метилметакрилата (см. рис. 1) (P(AN-MMA)), оказался хорошим связующим для графитового электрода. В отличие от PVdF, такой сополимер устойчив к Li и  $\text{Li}_x\text{C}_6$  даже при повышенных температурах. Кроме того, по сравнению с PVdF он обладает существенно более низкой растворимостью в жидких электролитах литий-ионных аккумуляторов при аналогичных связующих свойствах. Отмечается, что P(AN-MMA) облегчает формирование стабильного слоя SEI на поверхности графита [19]. Вполне пригоден для графитового электрода и сополимер акрилонитрила и бутилакрилата P(AN-BA) (структурные формулы звеньев приведены на рис. 1). Электрохимические характеристики электродов с таким связующим намного превосходили характеристики электродов с бутадиен-стирольным каучук (SBR). Стоит также отметить, что P(AN-BA) использовался в форме водной дисперсии [16].

Авторы недавней работы [20] впервые исследовали коммерческий эластомер –

гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (HNBR) марки 2020L (Zetpol) (Zeon Chemicals, Япония/США) с содержанием звеньев акрилонитрила 36% и остаточным количеством С=С связей 5% (см. рис. 1) в качестве связующего для положительного электрода из  $\text{LiFePO}_4$  и отрицательного электрода из  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Во избежание растворения данного полимера в электролите готовые электроды подвергали термообработке ( $240^\circ\text{C}$ , 90 мин) для «сшивки» макромолекул в пространственную «сетку» вследствие межмолекулярного взаимодействия нитрильных групп. Как было установлено, «сшитый» HNBR электрохимически стабилен в диапазоне потенциалов от 1 до 4.2 В [20]. Полная ячейка  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  с таким связующим сохраняет ёмкость  $128 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 200 зарядно-разрядных циклов в режиме 1С, тогда как аналогичная ячейка с PVdF даёт только  $117 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Авторы отмечают большое сходство в электрохимическом поведении HNBR и PVdF и подчёркивают превосходство механических и адгезионных свойств

предлагаемого связующего. Низкая стоимость, отсутствие фтора и широкие вариации состава делают HNBR интересным материалом, перспективным в качестве альтернативы PVdF в массовом производстве силовых аккумуляторов [20].

Среди синтетических водоразбавляемых полимеров, используемых в качестве электродного связующего, особый интерес представляет полиакриловая кислота (PAA) (см. рис. 1). Равномерно распределяясь подобно клею по поверхности гранул активных материалов, она способна формировать так называемый «искусственный SEI», или пред-SEI, благодаря наличию карбоксильных групп, вступающих во взаимодействие с гидроксидными/оксидными группами на поверхности гранул активного вещества с образованием вторичных химических связей. На рис. 2 в качестве примера приведена схема взаимодействия PAA с поверхностью графита, иллюстрирующая образование химической связи в результате протекающей при термической обработке реакции этерификации между карбок-

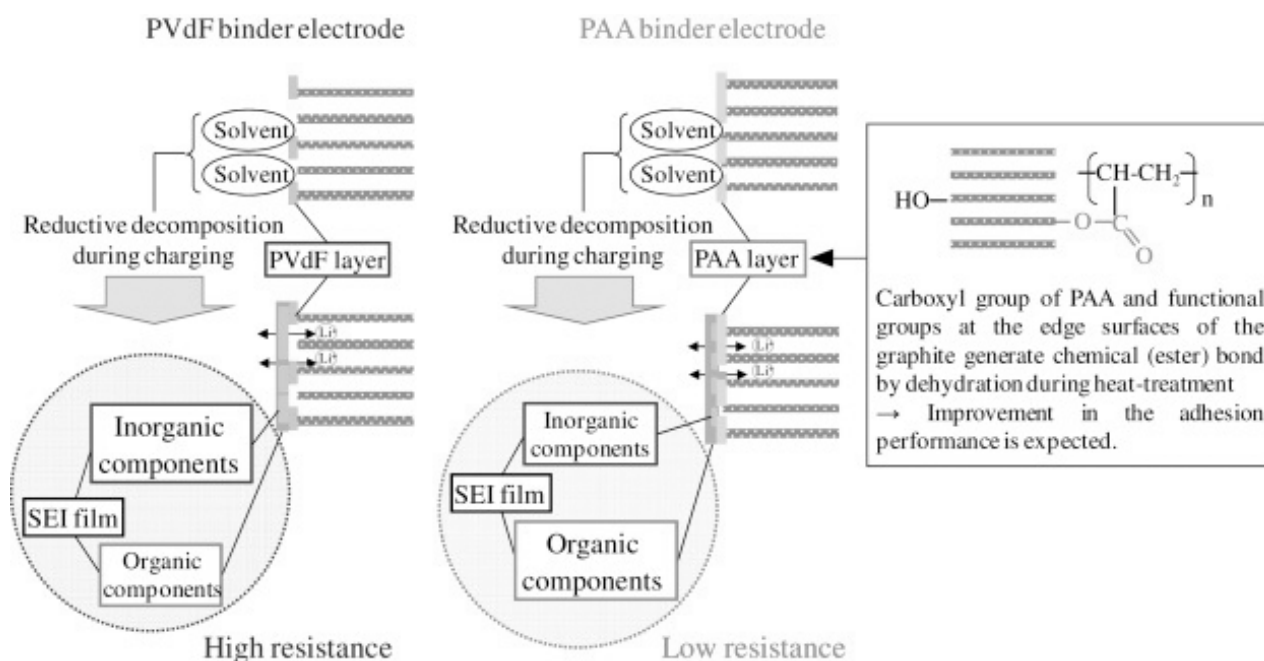


Рис. 2. Схематическая модель, описывающая влияние типов связующих на реакцию образования SEI и состав поверхностного слоя на отрицательном электроде из природного графита [21]

Fig. 2. The schematic model describing the influence of the binder types on the SEI formation reaction and the composition of the surface coat on the natural graphite negative electrode [21]

сильной группой полимера и гидроксильной группой на боковой поверхности гранулы графита [3, 21]. Отмечается, что такое взаимодействие усиливает адгезию полимера к поверхности графита. Далее неподелённая пара электронов у атома кислорода карбоксильной группы PAA взаимодействует с катионом лития в электролитном растворе, ускоряя его десольватацию и облегчая внедрение  $\text{Li}^+$  в межслоевое пространство графита (рис. 3) [3, 22]. Другими словами, равномерно осевший на поверхности слой PAA действует как электрохимическое «молекулярное сито», избирательно пропуская сквозь себя только несольватированные катионы. Он настолько эффективен, что графитовый электрод

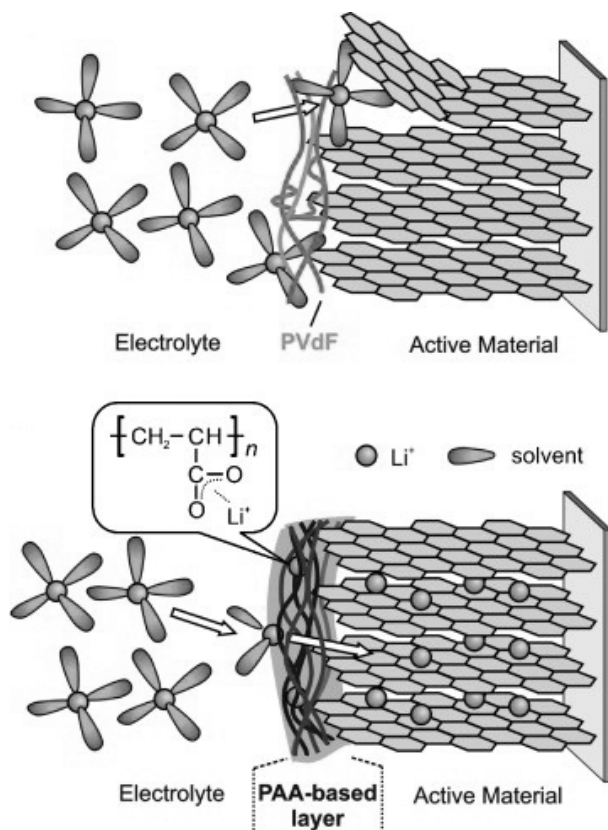


Рис. 3. Схематические изображения интерфейсного слоя между графитом и  $\text{Li}^+$ -содержащим пропиленкарбонатом в качестве электролита: PVdF (вверху) и PAA (внизу) [22]

Fig. 3. The schematic illustrations of the interface layer between graphite and  $\text{Li}^+$ -containing propylene carbonate as an electrolyte: PVdF (top) and PAA (bottom) [22]

циклируется даже в электролитных растворах на основе пропиленкарбоната (PC) или ионной жидкости 1-бутил-1-метилпиролидиния бис-(трифторметансульфонил) амида (BMP-TFSA) [22]. В противоположность PAA, PVdF лишь фрагментарно покрывает поверхность гранул активного материала и не облегчает десольватацию и перенос ионов лития. Именно этим обусловлено катастрофическое падение характеристик электродов с PVdF в тех же растворах. Способностью формировать искусственный SEI обладают также полиметакриловая кислота (PMAA) и поливиниловый спирт [3, 22].

Аналогичным образом PAA формирует искусственный SEI на поверхности кремния [23]. В идеальном случае макромолекулы связующего равномерно покрывают поверхность частиц Si, уменьшая площадь активного материала, непосредственно подвергающегося воздействию электролита, что препятствует необратимой потере ёмкости. Макромолекулы PAA частично «сшиты» водородной связью, обеспечивающей упругую деформацию без разрушения полимерной сетки и удерживающей частицы кремния в контакте. Полиакриловая кислота обеспечивает высокую адгезию электродного слоя к медной фольге, улучшая стабильность кремниевого электрода при циклировании [24]. Для уменьшения хрупкости электродов на основе PAA и, соответственно, увеличения эластичности авторы работы [25] предложили использовать канифоль – природный полимер, который химически связывается с PAA. Добавка канифоли, улучшая механические свойства, не ухудшает при этом адгезионную прочность PAA [25].

Молекулярная структура полиакриловой кислоты может быть изменена с помощью реакции этерификации, в результате которой формируется пространственная «сетка», существенно улучшающая электрические характеристики композиционного электрода. Примером может служить смесь PAA и поливинилового спирта. После

термической обработки в вакууме в электродной массе образуется деформируемый полимерный гель, содержащий как карбоксильные, так и гидроксильные группы, способные прочно связываться с поверхностью частиц кремния [26]. Пространственная «сетка» такого геля служит эффективным буфером для больших изменений объема частиц Si в процессе циклирования. Ёмкость кремниевого электрода после 300 циклов при плотности тока  $4.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  составила  $1663 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности 99.3% [26]. Пространственные «сетки» полимерного связующего для кремниевого и графитового электродов были получены также из смесей PAA с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы [27] и при «сшивании» макромолекул PAA диаллиловыми эфирами ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $n = 1-4$ )) [28].

Полиакриловая кислота, предназначенная для кремниевого электрода, может быть модифицирована путём введения в состав макромолекул звеньев глицинамида (рис. 4) [29]. Преимуществом полученного сополимера P(AA-GA) является образование водородных связей с гидратированной поверхностью частиц кремния за счет карбоксильных групп и одновременно водородных связей между макромолекулами за счет аминогрупп в звеньях GA. В результате формируется пространственная «сетка» макромолекул, прикреплённая к гранулам активного материала. Поскольку «сшивка» макромолекул и взаимодействие с поверхностью Si происходит благодаря водородным

связям, то при изменениях объёма частиц в ходе интеркаляции/деинтеркаляции лития связность электродной массы легко восстанавливается. Полимерные связующие с такими свойствами называют самовосстанавливающимися (self-healing); в настоящее время их разработка является магистральным направлением для активных материалов с большими изменениями объёма при циклировании [1, 3, 23, 30]. Кремниевые электроды со связующим P(AA-GA) продемонстрировали превосходную стабильность при длительном циклировании и высокую кулоновскую эффективность: даже после 700 циклов в режиме C/5 удельная ёмкость превысила  $2000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , а кулоновская эффективность после 50 циклов составила 99% [29].

Полиакриловая кислота с успехом используется как связующее и в положительных электродах. В работе [15], где сопоставлено электрохимическое поведение электродов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со связующими PAN, PVA, PVdF и PAA, она немного уступила лишь полиакрилонитрилу. Хорошую стабильность при циклировании с PAA в качестве связующего показали также электроды на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  [30] и  $\text{LiFePO}_4$  в полной ячейке с графитовым противoeлектродом [31] благодаря всё той же способности PAA связываться с поверхностью гранул активного материала. Авторы [31] обращают внимание на то, что PAA устраняет необходимость в операциях горячего прессования или каландрирования в процессе изготовления электродов. При использо-

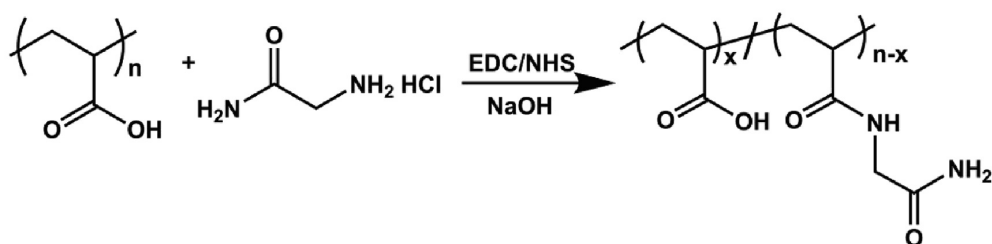


Рис. 4. Схема синтеза полимерного связующего PAA-GA; в качестве связывающих агентов использованы N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (EDC) и N-гидрохисукцинимид (NHS) [29]

Fig. 4. The synthesis diagram of polymer binder PAA-GA; N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) and N-hydroxysuccinimide (NHS) were used as coupling agents [29]

вании PAA в смеси с PVA в электродах на основе  $\text{LiFePO}_4$  с углеродным покрытием [32] формирование стабильной «сетки» водородных связей в результате взаимодействия функциональных групп полимеров способствует равномерному распределению активного материала и проводящей добавки (сажи) в электродной массе. Это создаёт улучшенные условия для транспорта ионов  $\text{Li}^+$  и электронов, снижает поляризацию электрода и уменьшает межфазное сопротивление, снимая тем самым кинетические ограничения. Оптимальные свойства показал электрод со смешанным связующим состава PAA (2%)/PVA (1%) (мас.): в режиме 5C его ёмкость составила  $130.1 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , и после 300 циклов он сохранил 100% от первоначальной ёмкости. Авторы [32] считают, что такое смешанное связующее имеет большой потенциал для использования в производстве литий-ионных аккумуляторов.

В настоящее время установлено, что пассивирующий слой CEI (cathode electrolyte interface) на поверхности гранул активного материала положительного электрода может ограничивать реакции окислительного разложения электролита и препятствовать образованию побочных продуктов, дополнительно подавляя паразитные реакции на электродах и уменьшая расход ионов  $\text{Li}^+$  на их протекание. В отличие от образования SEI в анодном полуэлементе, высоковольтная окислительная среда в катодном полуэлементе не способствует образованию CEI. Поэтому поиск путей целенаправленного формирования стабильного пассивирующего слоя крайне важен для разработки высоковольтных литий-ионных аккумуляторов с большей плотностью энергии [33]. Как показали исследования последнего времени, создание искусственного CEI или пред-CEI из макромолекул полимерного связующего является очень перспективным подходом. В этом качестве более эффективным оказалось использование солей полиакриловой кислоты (см. рис. 1), чем самой кислоты, склонной к агрегированию из-за

образования межмолекулярных водородных связей [2, 34–36]. Как отмечено в [36], в результате диссоциации полиакрилатов Li, Na и K образуются полианионы с химически пришитыми отрицательными зарядами, что подавляет агрегацию полимера благодаря электростатическому отталкиванию и позволяет получить более равномерный слой полимерного покрытия. Литиевая соль полиакриловой кислоты (Li-PAA), обладающая собственной литий-ионной проводимостью, показала высочайшую эффективность в качестве полимерного связующего в электродах на основе высоковольтной шпинели  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO). Положительный эффект был достигнут за счёт образования стабильного слоя искусственного CEI, прочно связанного и с частицами активного вещества, и с сажей, и с алюминиевым токовым коллектором вследствие координации с участием карбоксилатных групп [3, 34] (рис. 5). Благодаря формированию сравнительно равномерного физического барьера сохраняет свою структурную целостность перколяционная сеть из частиц сажи в композиционном электроде и успешно ингибируются побочные реакции, такие как растворение ионов переходных металлов в электролите и электрохимическое окисление электролита [3, 34]. Более того, было обнаружено, что Li-PAA выполняет ещё одну важную функцию дополнительного резервуара ионов  $\text{Li}^+$ , компенсирующего потерю лития в результате побочных реакций и одновременно играет роль «сборщика протонов» без потери своей выдающейся связывающей способности и без ущерба переносу катионов  $\text{Li}^+$ , превращаясь в  $(\text{Li}_{1-x}\text{H}_x)\text{-PAA}$  [34]. Сопоставление результатов циклирования электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с Li-PAA и PVdF в качестве связующего в режиме C/2 при повышенных температурах показало, что после 80 циклов литиевая соль полиакриловой кислоты обеспечивает сохранность 90% от первоначальной ёмкости против 50% для PVdF при 30°C и 77% против 44% при 45°C [34].

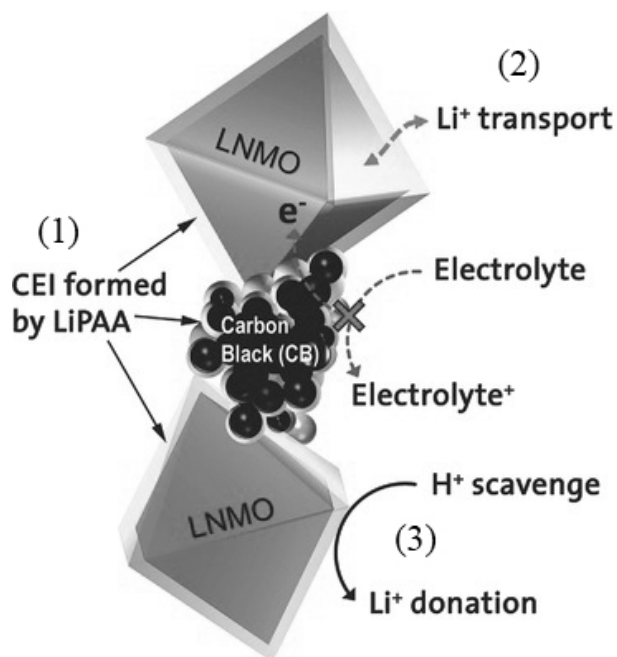


Рис. 5. Комплексная роль связующего Li-PAA в качестве интерфейса на границе раздела катодный материал/электролит: (1) – пассивация поверхности сажи и  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , предотвращающая окисление раствора электролита; (2) – облегчение переноса  $\text{Li}^+$  через границу раздела фаз; (3) – удаление протонов и восполнение ионов  $\text{Li}^+$  [34]

Fig. 5. The complex role of Li-PAA binder as the interface dividing cathode material/electrolyte: (1) passivation of carbon black and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  surface preventing electrolyte solution oxidation, (2) facilitation of  $\text{Li}^+$  transport through the phase boundary, and (3) proton scavenge and  $\text{Li}^+$  ion donation [34]

Авторы [31] отмечают, что электроды на основе  $\text{LiFePO}_4$  с Li-PAA получаются хрупкими и при высыхании на них обнаруживаются макротрещины. Этот недостаток удалось исправить благодаря добавке гибкоцепного SBR в количестве 0.5–3%. В результате полная ячейка с  $\text{LiFePO}_4$  и отрицательным электродом из сферического природного графита с Li-PAA/SBR в качестве связующего выдерживает в три раза больше циклов, чем при использовании PVdF, с сохранением 70% ёмкости [31].

Сравнение PAA и акрилатов Li, Na, K показало, что кулоновская эффективность графитовых электродов со связующими Li-PAA и Na-PAA выше, чем кулоновская эффективность электродов с PAA, K-PAA и PVdF. Удельная ёмкость электродов с ак-

рилатами Li, Na и K с добавкой SBR составила  $340 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как с PAA – только  $315 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что чуть меньше, чем для электрода с PVdF ( $320 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). По-видимому, это связано с лучшей адгезией к поверхности графита полимерных связующих в солевых формах [31]. При использовании Li-PAA в качестве связующего анодной массы из  $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$  было зафиксировано, что слой SEI на отрицательном электроде образуется за меньшее число циклов, чем с PVdF [35]. Натриевая соль полиакриловой кислоты оказалась более эффективным связующим для композита кремний/графит по сравнению с Na-CMC и PVdF [37].

Еще одним полиэлектролитом, перспективным для использования в качестве связующего в литиевых электрохимических системах, является литированная форма Нафциона (Li-Nafion) [1, 3, 38]. Макромолекула Li-Nafion имеет гребнеобразную структуру и представляет собой разветвленную фторуглеродную цепочку, оканчивающуюся отрицательно заряженной сульфогруппой и электростатически связанной с ней катионом лития (рис. 6). Как полиэлектролит, Li-Nafion отличается от рассмотренного выше

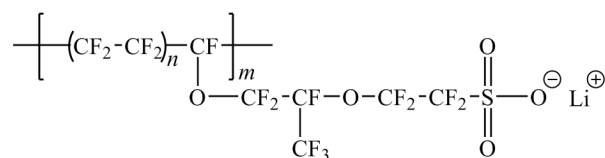


Рис. 6. Структурная формула литированной формы Нафциона

Fig. 6. The chemical structure of the lithiated Nafion

Li-PAA значительно более высокой способностью к электролитической диссоциации в неводных растворах [17]. Li-Nafion является электрохимически стабильным, химически инертным (по отношению к компонентам ячейки) и гибким материалом, пригодным для использования в качестве связующего; он легко может быть получен путём нейтрализации с использованием LiOH коммерчески доступной водной дисперсии протонированной формы Nafion [38]. Первоначально Li-Nafion был предложен как связу-

ющее для кремниевых электродов [38] и показал свою эффективность для Si с различной морфологией [39, 40]. В работе [41] слой Li-Nafion наносили как искусственный SEI на поверхность частиц пористого кремния перед изготовлением композиционных отрицательных электродов с другим связующим для ячейки Si/S и получили удвоение плотности энергии и удвоение удельной ёмкости при длительном циклировании. Авторы [42] использовали Li-Nafion в смеси с поливинилпирролидоном (PVP) (рис. 1) в соотношении 1 : 1 (мас.); такое многофункциональное связующее регулирует диффузию и миграцию полисульфидных анионов за счёт электростатических взаимодействий и подавляет «челночный эффект». В результате удалось снизить скорость деградации ячейки Li/S до 0.08% за цикл при циклировании в режиме 1С. Положительный эффект от использования Li-Nafion в качестве связующего наблюдался и для электродов на основе литий-марганцевой шпинели [43]. При форсированных режимах (5–20С) и повышенной температуре (60°C) электроды из LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с иономерным связующим продемонстрировали более высокую удельную ёмкость по сравнению с PVdF и повышенную устойчивость к циклированию. Исследования показали, что Li-Nafion образует ионпроводящие интерфейсные слои на частицах LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что снижает сопротивление на межфазной границе. Благодаря этому достигается более высокая ёмкость и улучшается стабильность катодного полуэлемента даже в условиях повышенной температуры [43]. Авторы [44] в качестве связующего для LiFePO<sub>4</sub> использовали литированный нафионоподобный иономер с более короткой боковой цепочкой (–OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li). Такое связующее значительно улучшает мощностные характеристики ячейки по сравнению с PVdF за счёт двух преимуществ: 1) иономер обладает высокой катионообменной ёмкостью (приблизительно 1.10 мэкв·г<sup>-1</sup>); 2) его перфторированные макромолекулы проявляют высокую устойчивость в жёстких окислитель-

ных условиях [44]. Примеры использования полиэлектrolитов в форме литиевых солей для электродов из LiFePO<sub>4</sub> можно найти также в работах [45, 46]; во всех случаях достигался заметный положительный эффект.

Литированные полиэлектrolиты часто выделяют в отдельную группу литий-проводящих связующих (см., например, обзор [3]).

#### 4. ПОЛИМЕРЫ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СВЯЗУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОДНОЙ МАССЫ

Возрастающий интерес к полимерам природного происхождения, в первую очередь, к водорастворимым, обусловлен необходимостью снижать производственные издержки, повышать безопасность производства аккумуляторов и минимизировать вред для окружающей среды. Как оказалось, многие выделяемые из биомассы вещества обладают хорошими клеящими свойствами и при этом негорючи и достаточно пластичны. Высокая концентрация функциональных групп –ОН, –COOH, –О–, –NH<sub>2</sub>, –NH– обеспечивает образование многочисленных водородных связей между связующим и электродными материалами, создаёт условия для образования пространственной «сетки» водородных связей между макромолекулами и способствует получению хороших электрохимических характеристик [3]. Подавляющее большинство полимерных связующих природного происхождения относится к полисахаридам; кроме них используют белки. Практически все эти материалы являются полиэлектrolитами, так как некоторые функциональные группы в растворах могут ионизироваться; кроме того, такие полимеры часто используют не в протонированной, а в солевой форме, которая легко диссоциирует на ионы в водном растворе. Благодаря полиэлектrolитной природе эти связующие являются хорошими стабилизаторами электродных суспензий, что играет важную роль в технологии изготовления электродов при производстве аккумуляторов.



Карбоксиметилцеллюлоза (СМС) (целлюлозогликолевая кислота, гликолевокислый эфир целлюлозы) – это продукт переработки природного полимера, простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты общей формулы  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$ ; этот полимер относится к полисахаридам. Карбоксиметилцеллюлоза в протонированной форме нерастворима в воде, низкомолекулярных спиртах и кетонах, поэтому чаще используют уже упоминавшуюся выше её водорастворимую натриевую соль  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n$  (Na-СМС) [47]. Структурная формула Na-СМС приведена на рис. 7. Наиболее важные для промышленности водорастворимые

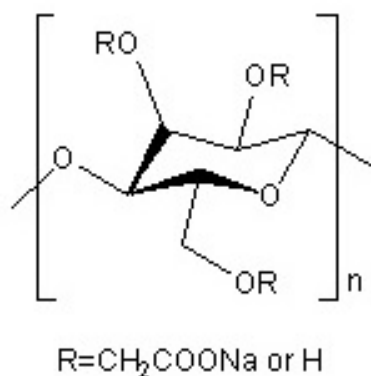


Рис. 7. Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы (СМС) [3]

Fig. 7. The chemical structure of carboxymethyl cellulose (CMC) [3]

образцы Na-СМС имеют степень замещения гидроксильных групп на карбоксилатные  $0.4 \leq x \leq 1.2$  (в расчете на одно элементарное звено) и степень полимеризации 200–1500. Следует иметь в виду, что из-за неполного замещения в научной литературе по химическим источникам тока натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы часто обозначают аббревиатурой СМС, что создаёт определённую путаницу. Если протонированная форма СМС специально не оговаривается, то речь идёт обычно о Na-СМС. Карбоксиметилцеллюлоза и её натриевая соль обладают хорошими клеящими свойствами и образуют довольно прочные,

но жёсткие плёнки с относительным удлинением 8–14% [47]. Na-СМС устойчива к различным химическим реагентам, не токсична, набухает в холодной и горячей воде с последующим растворением, а также легко растворяется в 50%-ном растворе этилового спирта [48]. Водные растворы Na-СМС характеризуются высокой вязкостью (благодаря чему этот полимер используют как загуститель в электродных суспензиях в паре с другими связующими, см. раздел 1); величина вязкости зависит как от степени замещения гидроксильных групп, так и от степени полимеризации [47].

Na-СМС является первым водорастворимым связующим, которое нашло применение в производстве ЛИА в паре с латексом SBR для изготовления графитовых электродов (см. раздел 1). Впервые возможность использования Na-СМС в качестве самостоятельного связующего для графита была показана в работе [49]. В настоящее время Na-СМС в первую очередь исследуется как потенциальное связующее для электродов на основе кремния или кремний-углеродных композитов (более детальную информацию можно найти в специализированных обзорах [23, 50]). Интересно, что повышенная жёсткость Na-СМС по сравнению с PVdF или смесью Na-СМС – SBR совсем не мешает кремниевым электродам с таким связующим демонстрировать намного более высокую разрядную ёмкость при длительном циклировании [51, 52]. Было установлено, что причины эффективности Na-СМС заключаются в следующем: 1) это связующее обеспечивает равномерное распределение частиц сажи в композите, так как является очень хорошим диспергирующим агентом; 2) Na-СМС «сшивает» частицы сажи и кремния в электродной дисперсии в единую «сетку», образуя между ними «мостики» благодаря развёрнутым конформациям полиэлектролитных макромолекул в растворе. Особая архитектура композиционного электрода с Na-СМС обеспечила четырёхкратное повышение разрядной ёмкости кремниевого электрода по сравнению

с PVdF [53]. С «мостиковой» моделью согласны и авторы работы [54], установившие корреляцию между сохранностью ёмкости в ходе длительного циклирования и длиной цепи макромолекул Na-CMC: чем она выше, тем выше способность к формированию «мостиков». Недавнее исследование влияния молекулярной структуры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на её эффективность как связующего для кремниевого электрода показало, что оптимальным является использование полимера со степенью замещения 0.38 и степенью полимеризации 215 [56]. В ряде работ [52, 56–58] изучены механизмы взаимодействия свободных карбоксильных групп Na-CMC с поверхностью частиц Si при разных значениях pH и показано, что связывание макромолекул с гранулами активного материала возможно лишь при наличии поверхностного слоя оксида кремния [58]. Такое связывание может происходить за счёт образования как водородных связей, так и химических, в зависимости от pH электродной суспензии [59]. Было установлено, что именно водородные связи между карбоксильными группами макромолекул и гидроксильными группами на поверхности частиц кремния отвечают за поведение Na-CMC как самовосстанавливающегося связующего, обеспечивающего стабильность кремниевого электрода при циклировании [54]. Кроме того, было показано, что макромолекулы Na-CMC, адсорбированные на поверхности кремния, формируют искусственный SEI и обеспечивают тем самым значительное снижение необратимой ёмкости кремниевого электрода [58, 60, 61].

Модификация Na-CMC путём добавления окисленного крахмала и сшивающего агента  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  позволила получить пространственную «сетку» с улучшенными механическими свойствами, способную выдерживать большие изменения объёма и сохранять целостность кремниевого электрода при циклировании. В результате было достигнуто резкое увеличение ёмкости (по сравнению с немодифицированным Na-

CMC) при форсированных режимах разряда [62]. Использование трёхкомпонентного связующего, состоящего из сшитого гидрогеля на основе Na-CMC и полиакриловой кислоты с добавлением SBR, также сделало возможным существенно улучшить механические свойства (за счёт повышения адгезии в 2–2.5 раза) и электрохимические характеристики толстого (80 мкм) графитового электрода [63]. В работе [64] Na-CMC использовали как связующее в высоковольтном положительном электроде на основе композита  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ ; такое связующее обеспечивает работоспособность электрода по меньшей мере до 4.8 В. Помимо экономического и экологического аспектов, оказалось, что электрод с Na-CMC более стабильно циклируется, показывая потерю ёмкости за цикл менее 0.1%, тогда как для PVdF эта величина вдвое больше. В режиме 5C ёмкость электрода составила  $174 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что позволяет варьировать режимы работы аккумулятора с высоковольтным электродом в широких пределах [64].

Авторы [65] перевели натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы в литиевую форму (Li-CMC) и исследовали такой полимер в качестве связующего для графитового электрода, варьируя его толщину (24 мкм и 67 мкм). Было показано, что при использовании Li-CMC ёмкость электродов при токе разряда C/20 была заметно выше, чем в случае Na-CMC, и не сильно зависела от толщины. Напротив, электроды с Na-CMC показали снижение ёмкости с увеличением толщины, и эти потери оказались значительными: для электродов толщиной 67 мкм после 50 зарядно-разрядных циклов остаточная разрядная ёмкость составила 84.8% в случае Li-CMC и только 67.3% в случае Na-CMC. Сохранность ёмкости для электродов с Li-CMC оказалась выше, чем в случае Na-CMC, даже при увеличении тока разряда до 2C [65]. При использовании Li-CMC как связующего для положительного электрода из  $\text{LiFePO}_4$  были зафиксированы минимальные потери удельной ёмкости после 200 зарядно-разрядных циклов, составившие все-

го 4.49% [66]. Полимерное связующее Li-СМС увеличивает содержание ионов лития в электрохимической ячейке и повышает эффективность процессов интеркаляции/деинтеркаляции  $\text{Li}^+$ . Кроме того, Li-СМС, являясь гидрофильным полимером, не растворяется в органическом электролите и не набухает в ячейке, что предотвращает его разрушение при длительном циклировании [66].

Еще одним полимером природного происхождения, пригодным для использования в качестве связующего, является хитозан (СТС) – продукт переработки хитина, добываемого из панцирей креветок и других ракообразных, второго по распространённости биополимера после целлюлозы. Хитозан, получаемый из хитина путём отщепления от N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группы, представляет собой линейный полисахарид, состоящий из случайно распределённых звеньев D-глюкозамина (деаце-

тилированного) и N-ацетил-D-глюкозамина (ацетилированного), соединённых  $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Степень деацетилирования хитина в коммерчески доступных продуктах варьируется от 60 до 100% [67]. Хитин и хитозан по своему строению близки к целлюлозе (рис. 8) – одному из основных волокнообразующих природных полимеров. Поэтому, как и целлюлоза, эти полимеры и их производные обладают волокно- и пленкообразующими свойствами. Молекула хитозана содержит большое количество свободных аминогрупп, что позволяет ей связывать протоны и приобретать избыточный положительный заряд, проявляя свойства хорошего анионита. Этим же обусловлена способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы различных металлов. Строение макромолекулы хитозана благоприятствует образованию большого количества водородных свя-

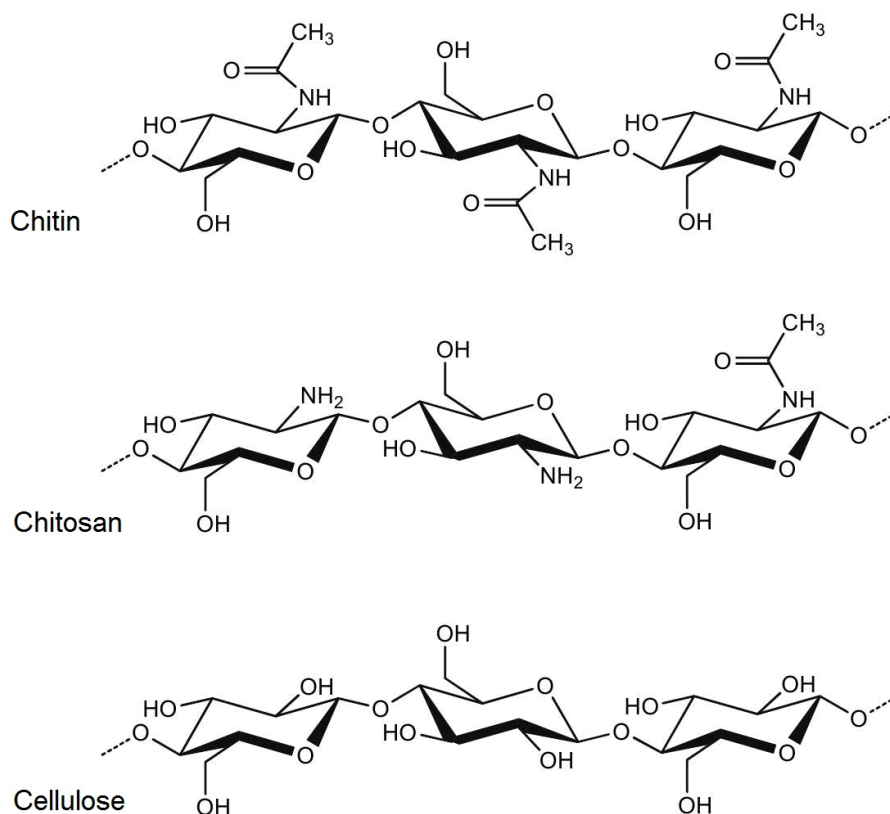


Рис. 8. Структурная формула хитина, хитозана и целлюлозы [67]

Fig. 8. The chemical structure of chitin, chitosan and cellulose [67]

зей и позволяет легко получить пространственную «сетку» путём химической «сшивки». В работе [68] авторы исследовали кремниевый электрод со связующим на основе хитозана, «сшитого» глутаровым альдегидом ( $\text{OCH}(\text{CH}_2)_3\text{HCO}$ ) с целью ограничения подвижности частиц Si, улучшения электрического контакта и уменьшения деформации электрода при циклировании. Полученный пространственный полимер обладал высокой механической прочностью и продемонстрировал сильное взаимодействие с наночастицами Si за счёт образования водородных связей между  $\text{NH}_2$ -группами макромолекул и поверхностными гидроксильными группами кремния. Кремниевый электрод с таким связующим показал высокую разрядную ёмкость  $2782 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и высокую кулоновскую эффективность (89%) в первом цикле; после 100 циклов при плотности тока  $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  удельная ёмкость составляла  $1969 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Резко увеличилась разрядная ёмкость при высоких плотностях тока по сравнению с Si электродом на основе PVdF [68]. По мнению авторов данной работы, сшитый хитозан очень перспективен для использования в высокоёмких кремниевых электродах следующего поколения литий-ионных аккумуляторов и может быть рекомендован и для других активных материалов с большими изменениями объёма гранул при циклировании.

Однако хитозан плохо растворим в воде при значениях pH близких к 7; для получения водных растворов этого полимера приходится использовать слабые растворы кислот, что не всегда приемлемо в технологии ЛИА. Для повышения растворимости хитозан модифицируют, вводя в макромолекулы повышающие растворимость функциональные группы. Синтез водорастворимых производных хитозана возможен благодаря присутствию в макромолекуле реакционноспособных  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -групп. Распространённым способом является карбоксиметилирование хитозана, аналогичное карбоксиметилированию целлюлозы с получением Na-CMC. Реакция карбок-

симетилирования приводит к образованию N,O-карбоксиметилхитозана (C-CTS) – хорошо растворимого в воде полиамфолита, обладающего пленко- и волокнообразующей способностью при доступности и относительной простоте получения [69]. При изучении карбоксиметилхитозана как связующего для композиционного кремний-углеродного электрода было экспериментально показано, что адгезия макромолекул к поверхности наночастиц Si обусловлена образованием водородных связей с участием всех функциональных групп макромолекул в боковых заместителях ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ ) [70]. Исследуемый Si/C электрод показал обратимую ёмкость  $950 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 50 циклов при плотности тока  $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  [70]. Интересные результаты были получены и для положительного электрода на основе  $\text{LiFePO}_4$  с карбоксиметилхитозаном в качестве связующего [71]. Сравнение с электродами, содержащими PVdF и Na-CMC, показало, что при сопоставимом поведении в ходе циклирования карбоксиметилхитозан обеспечивает наилучшую устойчивость к повышению плотности тока: в режиме 5C электрод с таким связующим сохранил 65% разрядной ёмкости от значения, достигнутого при C/5, тогда как для Na-CMC и PVdF наблюдалось только 55.9 и 39.4% соответственно. Кроме того, электрод с карбоксиметилхитозаном прекрасно циклировался при повышенной температуре  $60^\circ\text{C}$ , сохранив после 80 циклов 91.8% разрядной ёмкости при токе 1C и 62.1% – при токе 10C [71]. Ещё более интересные результаты были недавно получены в работе [72] для кремниевого электрода и работе [73] для электрода из  $\text{LiFePO}_4$ , когда преимущества карбоксиметилхитозана были значительно усилены путём добавления к нему электронпроводящих полимеров (см. раздел 5).

Альгинат натрия и его производные были успешно апробированы в качестве полимерного связующего для электродов на основе Si, S, высоковольтовой шпинели  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  и других активных материа-

лов [1, 3, 74–81]. Альгинат натрия (SA или Alg) представляет собой натриевую соль альгиновой кислоты – высокомолекулярного природного полисахарида, выделяемого из растений и водорослей. В отличие от нерастворимой альгиновой кислоты, в воде альгинат натрия образует очень вязкий коллоидный раствор, препятствующий седиментации или флотации частиц активного вещества и способствующий их равномерному распределению в электродной массе. В отличие от многих других полисахаридов, альгиновая кислота содержит карбоксильную группу в каждом мономерном звене, так как её цепь состоит из остатков  $\alpha$ -L-гулуруновой (G) и  $\beta$ -D-маннуруновой (M) кислот (рис. 9); в натриевой соли водород в карбоксильных группах замещён на натрий. Различное соотношение звеньев G и M, а также разная длина блоков дают большое разнообразие физико-химических свойств альгината натрия. Высокое содержание G делает альгинатные гели более жесткими. Соотношение звеньев M:G в альгинате может варьироваться от 0.3:1 до 9:1; в коммерчески доступных образцах SA оно обычно близко к 1:1 [74]. Известно, что многовалентные ионы металлов могут «сшивать» полимерную матрицу альгината путём образования координационных связей [1, 75 79].

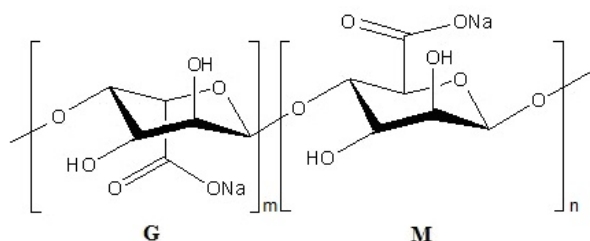


Рис. 9. Структурная формула альгината натрия (SA, Alg) [1, 3, 74]

Fig. 9. The chemical structure of sodium alginate (SA, Alg) [1, 3, 74]

Высокое содержание карбоксилатных групп способствует усиленному взаимодействию такого связующего с поверхностью гранул активного материала в композиционном электроде Si/C за счёт формирова-

ния большого числа водородных связей [74]. В отличие от PVdF, альгинат натрия не набухает в стандартном электролитном растворе (так как очень слабо взаимодействует с его компонентами) и не теряет своей прочности, тогда как набухший PVdF становится мягче в 50 раз; в этом отношении SA подобен Na-CMC. Отсутствие набухания предотвращает проникновение растворителей к поверхности кремния и их электрохимическое разложение с осаждением продуктов деградации, что, в свою очередь, сохраняет неизменным сильное связывание поверхности кремния с макромолекулами связующего. В то же время осевший на поверхности частиц слой альгината обеспечивает хоть и небольшую, но достаточную для работы ячейки литий-ионную проводимость, а также способствует формированию стабильного во времени слоя SEI. Электроды с таким связующим продемонстрировали значительно более высокую удельную ёмкость и кулоновскую эффективность по сравнению с PVdF и Na-CMC [74].

Большие возможности открывает модификация альгината натрия. Например, SA можно легко превратить в гидрогель и усилить таким образом механические свойства, если произвести «ионную сшивку», добавив небольшое количество  $\text{CaCl}_2$  [75]. Предел прочности альгинатного гидрогелевого связующего при этом увеличился в 1.77 раза, а твердость по Виккеру – в 1.60 раза. Удельная ёмкость композиционного электрода Si/C с таким связующим после 120 циклов при плотности тока  $420 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  составила  $1822 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как с несшитым альгинатом натрия – только  $698 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при тех же условиях. Авторы [76] исследовали сополимер альгината натрия и карбоксиметилхитозана, в котором электростатическое взаимодействие между  $-\text{COO}^-$ -группами в альгинате и  $-\text{NH}_3^+$  группами в карбоксиметилхитозане обеспечивает формирование самовосстанавливающейся пористой каркасной структуры полимерного связующего. Такой каркас может успешно буферизовать большие изменения

объема кремниевого электрода во время циклирования. Обратимая ёмкость исследуемого электрода составила  $750 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 100 циклов. Модификация макромолекул альгината натрия за счёт взаимодействия гидрохлорида допамина с карбоксильными группами позволила повысить адгезионную способность альгината натрия, что положительно сказалось на разрядной ёмкости кремниевого электрода в ходе длительного циклирования [77].

В работе [78] альгинат натрия впервые был использован в качестве связующего для серного электрода литий-серных аккумуляторов. В своем исследовании авторы экспериментально подтвердили химическое взаимодействие между связующим и частицами серы. Электрод с альгинатом натрия показал меньшее сопротивление, повышенную устойчивость к циклированию и улучшенные кинетические характеристики по сравнению с электродом, содержащим PVdF. При плотности тока  $335 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  удельная разрядная ёмкость электрода с SA после 50 циклов составила  $508 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (65.4% от первоначальной), тогда как для электрода с PVdF – только  $350 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (31.2%) [78]. Положительный эффект даёт и использование в серном электроде вышеупомянутого альгинатного гидрогеля [79]. По сравнению с PVdF или несшитым альгинатом натрия гидрогелевое связующее сильнее снижает сопротивление и уменьшает поляризацию серного электрода, а следовательно, способствует формированию более стабильной его структуры [79].

Положительные электроды на основе высоковольтной шпинели  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с альгинатом натрия в качестве связующего показали высокие значения удельной разрядной ёмкости ( $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  в режиме C/3 и  $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при 5C) при незначительном перенапряжении в ячейках со стандартным электролитом 1 M  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (EC/DMC) [80, 81]. Наилучшая циклическая стабильность достигалась при разряде током 1C; разрядная ёмкость при этом соста-

вила 95 и 86% от первоначального значения на 100-м и 200-м циклах соответственно (как известно, высокая реакционная способность  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  отрицательно влияет на стабильность циклирования). Повышение устойчивости к циклированию авторы объясняют формированием тонкого защитного слоя полимера на поверхности активного материала (искусственного CEI) с пониженным по сравнению с PVdF или PAA сопротивлением [80, 81].

Гуаровая камедь (guar gum (GG)), или смола горохового дерева – это ещё один водорастворимый природный полисахарид, обладающий достаточной жёсткостью и повышенной эластичностью, благодаря чему является весьма эффективным эмульгатором и стабилизатором. В качестве связующего для кремниевого электрода гуаровая камедь была впервые исследована в работе [82]. Тест твердости по Викеру показал, что механическая прочность гуаровой камеди выше, чем у PVdF и альгината натрия. Как показано на рис. 10, макромолекула GG имеет большее число гидроксильных групп,

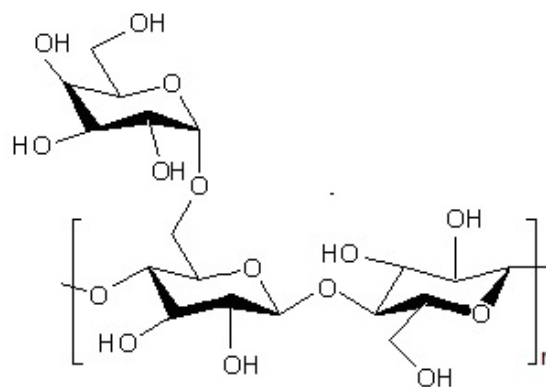


Рис. 10. Структурная формула гуаровой камеди (GG) [82]

Fig. 10. The chemical structure of guar gum (GG) [82]

чем макромолекула альгината натрия, и, следовательно, гуаровая камедь сильнее взаимодействует с поверхностью Si за счет образования водородных связей и лучше защищает активный материал. Кроме того, макромолекулы GG могут координировать ионы  $\text{Li}^+$  за счёт неподеленной пары элек-

тронов у атомов эфирного кислорода. Авторы [82] полагают, что благодаря этому цепи GG способны обеспечивать перенос ионов лития по механизму обмена лигандов, подобно полиэтиленоксиду (рис. 11). Эффективный перенос  $\text{Li}^+$  сквозь поверхностный слой, в свою очередь, снижает поляризацию электрода и повышает его разрядную ёмкость. Отмечается, что электрохимические характеристики кремниевого электрода при использовании в качестве связующего гуаровой камеди значительно лучше, чем у таких же электродов с альгинатом натрия или PVdF. В частности, при циклировании током  $2.1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  первоначальная ёмкость электрода Si/GG составила  $3364 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , а кулоновская эффективность – 88.3%, тогда как электрод Si/SA при тех же условиях показал начальную ёмкость  $2195 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и начальную кулоновскую эффективность 82.5%. После 100 циклов электрод Si/GG сохранил ёмкость  $2222 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как электрод Si/SA – только  $1377 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Авторы недавней работы [83] использовали гуаровую камедь и два ее производных в качестве связующих для положительных и отрицательных электродов ЛИА. Изученные ими полимеры электрохимически стабильны в диапазоне 0.01–5 В и термически устойчивы вплоть до  $200^\circ\text{C}$ . Удельная ёмкость электрода на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  с гуаровой камедью составила  $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при циклировании в режиме 5С. Макеты полных ли-

тий-ионных ячеек с GG в положительном и отрицательном (графит) электродах показали первоначальную разрядную ёмкость  $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  в режиме C/10 и стабильную ёмкость  $\sim 110 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе 1С. После 200 циклов в последнем режиме сохранность ёмкости составила 85%, а кулоновская эффективность – 99.8%. Было установлено, что гуаровая камедь превосходит свои производные, поскольку обеспечивает лучшее распределение частиц активного материала и токопроводящей добавки [83]. В работе [84] гуаровая камедь использована в электроде на основе слоистого оксида с избытком лития  $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ . Согласно полученным данным, GG значительно замедляет деградацию этого материала при длительном циклировании по сравнению с электродом, в котором использован PVdF.

К числу апробированных в качестве связующего полимеров природного происхождения относятся также ксантановая камедь (Xanthan Gum, XG) (рис. 12) и сульфированный полисахаридный экстракт морских водорослей – каррагинан (Carrageenan) (рис. 13), показавшие положительный эффект в анодном полуэлементе ЛИА и в литий-серных аккумуляторах соответственно [1, 85]. Гуммиарабик (Gum Arabic, GA), представляющий собой смесь полисахаридов и гликопротеинов, оказался подходящим материалом для использования в кремниевых электродах различной морфологии, особенно эффективным в смеси с РАА

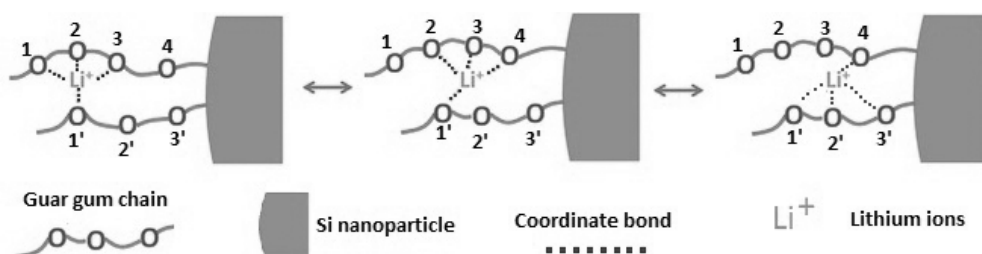


Рис. 11. Схематическое изображение литий-ионного переноса в GG связующем. Литий-ионный транспорт описывается как движение ионов лития между комплексообразующими центрами, чему способствует движение сегментов GG [82]

Fig. 11. The schematic illustration of lithium-ion transfer in the GG binder. Lithium-ion transport are described as the motion of lithium ions between complexation centers, assisted by the segmental motion of the GG binder [82]

за счёт комплексообразования между полимерами [86, 87]. Несмотря на достигнутый прогресс, дешёвые и доступные природные полисахариды и их производные, более полную информацию о которых содержат обзоры [1, 3, 23, 50, 88], пока не нашли практического использования в производстве ЛИА [3].

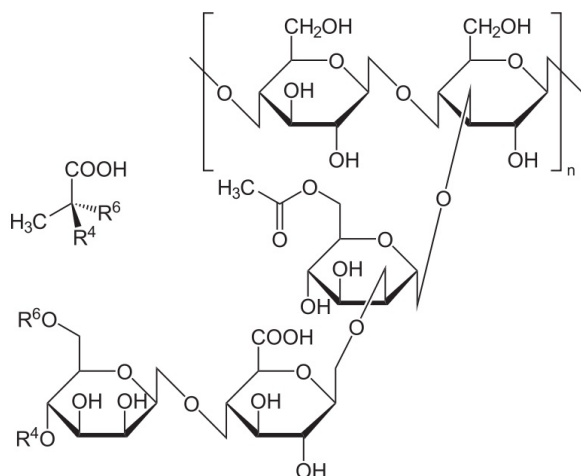


Рис. 12. Структурная формула кантановой камеди (XG) [1]

Fig. 12. The chemical structure of xanthan gum (XG) [1]

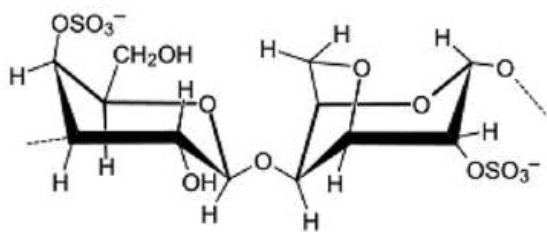


Рис. 13. Структурная формула каррагинана [1]

Fig. 13. The chemical structure of carrageenan [1]

Еще одним природным полиэлектролитом, вызывающим интерес в качестве связующего электродной массы, является продукт тепловой денатурации белка коллагена – желатина, которая широко используется в фармацевтической, пищевой, полиграфической, текстильной промышленности, при производстве некоторых сортов пластмасс и т. д. В холодной воде желатина не растворяется, но сильно поглощает воду и набухает. Набухшая желатина превращается

в раствор при нагревании выше 30°C и снова застудневает при охлаждении. Макромолекула желатины, состоящая из аминокислотных остатков, является амфолитом, так как содержит кислотные карбоксильные группы и основные аминогруппы, которые в водном растворе приобретают отрицательный и положительный заряд соответственно. При pH среды ниже изоэлектрической точки (кислотность среды, при которой молекула не несёт электрического заряда) желатина проявляет свойства поликатиона (за счёт аминогрупп), а при pH среды выше изоэлектрической точки – свойства полианиона (за счёт карбоксильных групп) [47, 89]. Благодаря присутствию большого количества функциональных групп в боковых заместителях (–OH, –COOH, =O, –NH<sub>2</sub> и др.) и гетероатомов в пептидной цепи, макромолекулы желатины обладают сильной адгезией к различным поверхностям, а также способны «сшиваться» в пространственную «сетку» [90]. Одним из главных параметров, который влияет на механизм адсорбции, является конформация макромолекулы желатины, которая, в свою очередь, при заданных температуре и концентрации определяется величиной pH раствора. В работе [89] было показано, что при pH, близком к изоэлектрической точке, макромолекулы желатины принимают форму клубка из-за электростатического взаимодействия положительно и отрицательно заряженных соседних групп. Кроме того, в этих условиях имеет место максимальная адсорбция макромолекул на заряженной поверхности твёрдого тела с высокой плотностью укладки сегментов. При значениях pH меньше или больше, чем изоэлектрическая точка, макромолекулы в растворе разворачиваются в набухший клубок, а их адсорбция на поверхности уменьшается [89].

Знание физико-химии растворов полимеров позволяет контролировать взаимодействия макромолекул связующего и частиц активного материала в электродной дисперсии и задавать тем самым архитектуру электродной композиции. Как отмечается в об-



зоре [2], авторам серии работ [91–93] удалось очень эффективно применить такой подход при изготовлении электродов из графита,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  и др. Согласно предложенной методике, частицы активного материала сначала подвергли предварительной обработке в растворе желатины. Тщательно контролируя состав водного раствора связующего и условия эксперимента (температура, pH, ионная сила раствора и т. д.), можно варьировать количество полимера, адсорбированного на поверхности гранул. Адсорбированные макромолекулы могут далее захватывать частицы сажи, формируя из них однородное покрытие на поверхности гранул активного материала и одновременно играя роль связующего. Такой композит на основе графита демонстрирует намного меньшие значения необратимой ёмкости (и только в первом цикле заряда) при сохранении обычных значений разрядной ёмкости [91]. Для материалов положительного электрода, независимо от их природы, наблюдалось существенное улучшение электродной кинетики благодаря однородному распределению электронпроводящей добавки по поверхности гранул [92, 93].

Желатина как связующее для положительного электрода в электрохимической системе  $\text{Li} - \text{S}$  была исследована в работах [94–98]. Было показано, что желатина не только ведёт себя как высокоадгезивный и эффективный диспергирующий агент для серы [94], но и обеспечивает электрохимическую стабильность. Серный электрод с желатиной имел высокую начальную ёмкость

1132  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ; после 50 циклов она составила 408  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [95]. Далее те же авторы улучшили рабочие характеристики такого электрода, применяя метод сублимационной сушки при его изготовлении [96]. Лиофилизированный электрод имел пористую структуру, что способствует проникновению жидкого электролита и облегчает диффузию ионов лития. Удельная ёмкость такого пористого электрода достигла 1235  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  в первом цикле и сохранилась на уровне 626  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 50 циклов [96]. Практически та же группа авторов исследовала влияние значения pH желатинового раствора на циклируемость серного электрода [97]. Как оказалось, наиболее равномерное распределение желатины в электродной массе и наиболее высокие значения удельной ёмкости серного электрода достигаются в том случае, когда использован раствор с  $\text{pH} = 10.0$ , далеко от изоэлектрической точки. Дальнейшие исследования были посвящены модификации молекулярной структуры желатинового связующего L-цистеином [98]. По сравнению с исходным желатиновым связующим, модифицированный желатин равномернее распределяется в электродной массе и обеспечивает лучшее связывание между проводящей добавкой и активным материалом, образуя устойчивую сеть электрических контактов. Соответственно, было получено повышенное значение обратимой ёмкости после 50 циклов – 754  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [98].

*Продолжение следует.*

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела Уральского отделения РАН (тема № АААА-А19-119102990044-6).*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme No. АААА-А19-119102990044-6).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices // Chem. Rev. 2018.

Vol. 118, № 18. P. 8936–8982. DOI : <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>

2. Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries // C. R. Chim. 2010.

Vol. 13, № 11. P. 1341–1350. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.crci.2010.01.018>

3. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal : Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 20. P. 146–175. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>

4. Prosini P. P., Carewska M., Cento C., Masci A. A. Poly vinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 125. P. 129–135. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.123>

5. Prosini P. P., Carewska M., Masci A. A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder // *Solid State Ionics.* 2015. Vol. 274. P. 88–93. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.008>

6. Prosini P. P., Di Carli M., Della Seta L., Carewska M., Nerini I. F. Ethylene vinyl acetate-based binder a promising material to produce high power and high energy electrodes with a prolonged cycle life // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 301. P. 15–22. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.017>

7. Косолапова С. О., Юнусова М. М., Абуталипова Л. Н. К вопросу применения этиленвинилацетата в производстве специальной обуви // *Вестник Казанского технологического университета.* 2013. № 1. С. 122–123.

8. Phanikumar V. V. N., Rikka V. R., Das B., Gopalan R., Rao B. A., Prakash R. Investigation on polyvinyl alcohol and sodium alginate as aqueous binders for lithium-titanium oxide anode in lithium-ion batteries // *Ionics.* 2019. Vol. 25, № 6. P. 2549–2561. DOI : <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2751-8>

9. Liao J., Liu Z., Liu X., Ye Z. Water-soluble linear poly(ethyleneimine) as a superior bifunctional binder for lithium-sulfur batteries of improved cell performance // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122, № 45. P. 25917–25929. DOI : <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09378>

10. Liu Z., Han S., Xu C., Luo Y., Peng N., Qin C., Zhou M., Wang W., Chen L., Okada S. *In situ* crosslinked PVA-PEI polymer binder for long-cycle silicon anodes in Li-ion batteries // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 72. P. 68371–68378. DOI : <https://www.doi.org/10.1039/C6RA12232A>

11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М. : Химия, 1978. 544 с.

12. Gong L., Nguyen M. H. T., Oh E.-S. High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2013. Vol. 29. P. 45–47. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.010>

13. Tsao C.-H., Hsu C.-H., Kuo P.-L. Ionic conducting and surface active binder of Poly(ethylene oxide)-block-poly(acrylonitrile) for high power lithium-ion battery // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 196. P. 41–47. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.154>

14. Luo L., Xu Y., Zhang H., Han X., Dong H., Xu X., Chen C., Zhang Y., Lin J. Comprehensive understanding of high polar polyacrylonitrile as an effective binder for Li-ion battery nano-Si anodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 12. P. 8154–8161. DOI : <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b03046>

15. Lee S., Kim E. Y., Lee H., Oh E. S. Effects of polymeric binders on electrochemical performances of spinel lithium manganese oxide cathodes in lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 269. P. 418–423. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.167>

16. Nguyen M. H. T., Oh E.-S. Application of a new acrylonitrile/butylacrylate water-based binder for negative electrodes of lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2013. Vol. 35. P. 45–48. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.042>

17. Gray F. M. *Solid Polymer Electrolytes : Fundamentals and Technological Applications.* N. Y. : VCH Publishers, 1991. 245 p.

18. Tanaka S., Narutomi T., Suzuki S., Nakao A., Oij H., Yabuuchi N. Acrylonitrile-grafted poly(vinyl alcohol) copolymer as effective binder for high-voltage spinel positive electrode // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 358. P. 121–127. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.032>

19. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as a non-fluorinated binder for the graphite anode of Li-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2003. Vol. 33, № 11. P. 1099–1101. DOI : <https://www.doi.org/10.1023/A:1026225001109>

20. Verdier N., Khakani S., Lepage D., Prebe A., Ayme-Perrot D., Dolle M., Rochefort D. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithi-um-ion battery electrodes // *J. Power Sources.* 2019. Vol. 440. P. 227111. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227111>

21. Ui K., Fujii D., Niwata Y., Karouji T., Shibata Y., Kadoma Y., Shimada K., Kumaga N. Analysis of solid electrolyte interface formation reaction and surface deposit of natural graphite negative electrode employing polyacrylic acid as a binder // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 247. P. 981–990. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.083>

22. Komaba S., Yabuuchi N., Ozeki T., Okushi K., Yui H., Konno K., Katayama Y., Miura T. Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 6069–6074. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.058>

23. Mazouzi D., Karkar Z., Hernandez C. R., Manero P. J., Guyomard D., Roué L., Lestriez B. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 280. P. 533–549. DOI : <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.140>

24. Kasinathan R., Marinaro M., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M. Influence of the molecular weight of poly-acrylic acid binder on performance of Si-alloy/graphite composite anodes for lithium-ion batteries // *Energy Technol.* 2018. Vol. 6, № 11. P. 2256–2263. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/ente.201800302>
25. Choi S. J., Yim T., Cho W., Mun J., Jo Y. N., Kim K. J., Jeong G., Kim T.-H., Kim Y.-J. Rosin-embedded poly(acrylic acid) binder for silicon/graphite negative electrode // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, № 12. P. 6362–6370. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00920>
26. Song J., Zhou M., Yi R., Xu T., Gordin M. L., Tang D., Yu Z., Regula M., Wang D. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries // *Adv. Func. Mater.* 2014. Vol. 24, № 37. P. 5904–5910. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adfm.201401269>
27. Koo B., Kim H., Cho Y., Lee K. T., Choi N. S., Cho J. A highly crosslinked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 35. P. 8762–8767. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/anie.201201568>
28. Aoki S., Han Z.-J., Yamagiwa K., Yabuuchi N., Murase M., Okamoto K., Kiyosu T., Satoh M., Komaba S. Acrylic acid-based copolymers as functional binder for sili-con/graphite composite electrode in lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, № 12. P. A2245–A2249. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0171512jes>
29. Li J., Zhang G., Yang Y., Yao D., Lei Z., Li S., Deng Y., Wang C. Glycinamide modified polyacrylic acid as high-performance binder for silicon anodes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 406. P. 102–109. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.057>
30. Moretti A., Maroni F., Nobili F., Passerini S. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 293. P. 1068–1072. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.150>
31. Chong J., Xun S., Zheng H., Song X., Liu G., Ridgway P., Wang J. Q., Battaglia V. S. A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO<sub>4</sub> electrodes and cells // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 7707–7714. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.043>
32. Sun J., Ren X., Li Z., Tian W., Zheng Y., Wang L., Liang G. Effect of poly (acrylic acid)/Poly (vinyl alcohol) blending binder on electrochemical performance for lithium iron phosphate cathodes // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 783. P. 379–386. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.197>
33. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Higher, stronger, better... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2012. Vol. 2, № 8. P. 922–939. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201200068>
34. Pieczonka N. P. W., Borgel V., Ziv B., Leifer N., Dargel V., Aurbach D., Manthiram A. Lithium polyacrylate (LiPAA) as an advanced binder and a passivating agent for high-voltage Li-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 23. P. 1501008–1501018. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201501008>
35. Li J., Le D. B., Ferguson P. P., Dahn J. R. Lithium polyacrylate as a binder for tin–cobalt–carbon negative electrodes in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55, № 8. P. 2991–2995. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.011>
36. Komaba S., Okushi K., Ozeki T., Yui H., Katayama Y., Miura T., Saito T., Groult H. Polyacrylate modifier for graphite anode of lithium-ion batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2009. Vol. 12, № 5. P. A107–A110. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3086262>
37. Komaba S., Yabuuchi N., Ozeki T., Han Z. J., Shimomura K., Yui H., Katayama Y., Miura T. Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 1. P. 1380–1389. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/jp204817h>
38. Garsuch R. R., Le D. B., Garsuch A., Li J., Wang S., Farooq A., Dahn J. R. Studies of lithium-exchanged Nafion as an electrode binder for alloy negatives in lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 1. P. A721–A724. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2956964>
39. Xu J., Zhang Q., Cheng Y.-T. High capacity silicon electrodes with Nafion as binders for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 3. P. A401–A405. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0261603jes>
40. Xu J., Zhang L., Wang Y., Chen T., Al-Shroofy M., Cheng Y.-T. Unveiling the critical role of polymeric binders for silicon negative electrodes in lithium-ion full cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 4. P. 3562–3569. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b11121>
41. Shen C., Ge M., Zhang A., Fang X., Liu Y., Rong J., Zhou C. Silicon (lithiated)-sulfur full cells with porous silicon anode shielded by Nafion against polysulfides to achieve high capacity and energy density // *Nano Energy.* 2016. Vol. 19. P. 68–77. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.013>
42. Li G., Cai W., Liu B., Li Z. A multi functional binder with lithium ion conductive polymer and polysulfide absorbents to improve cycleability of lithium – sulfur batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 294. P. 187–192. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.083>

43. Chiu K.-F., Su S. H., Leu H.-J., Chen Y. S. Application of lithiated perfluorosulfonate ionomer binders to enhance high rate capability in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 117. P. 134–138. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.115>
44. Oh J.-M., Geiculescu O., DesMarteau D., Creager S. Ionomer binders can improve discharge rate capability in lithium-ion battery cathodes // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 2. P. A207–A213. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3526598>
45. Wei Z., Xue L., Nie F., Sheng J., Shi Q., Zhao X. Study of sulfonated polyether ether ketone with pendant lithiated fluorinated sulfonic groups as ion conductive binder in lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 256. P. 28–31. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.018>
46. Shi Q., Xue L., Wei Z., Liu F., Du X., DesMarteau D. D. Improvement in  $\text{LiFePO}_4$ -Li battery performance via poly (perfluoroalkylsulfonyl) imide (PFSI) based ionene composite binder // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1, № 47. P. 15016–15021. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C3TA13364H>
47. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В. А. Каргина [и др.]. М. : Сов. энцикл., 1972. Т. 1. 1224 с.
48. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М. : Химия, 1972. 519 с.
49. Drogenik J., Gaberscek M., Dominko R., Poulsen F. W., Mogensen M., Pejovnik S., Jamnik J. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries : a performance and degradation study // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 883–889. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00784-3](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00784-3)
50. Choi N.-S., Ha S.-Y., Lee Y., Jang J. Y., Jeong M.-H., Shin W. C., Ue M. Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2015. Vol. 6, № 2. P. 35–49. DOI: <https://www.doi.org/10.5229/JECST.2015.6.2.35>
51. Li J., Lewis R. B., Dahn J. R. Sodium carboxymethyl cellulose : A potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries // *J. Electrochem. Solid State Lett.* 2007. Vol. 10, № 2. P. A17–A20. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2398725>
52. Ding N., Xu J., Yao Y., Wegner G., Lieberwirth I., Chen C. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 192. P. 644–651. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.017>
53. Lestriez B., Bahri S., Sandu I., Roue L., Guyomard D. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2007. Vol. 9, № 12. P. 2801–2806. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.001>
54. Bridel J. S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D. Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries // *Chem. Mat.* 2010. Vol. 22, № 3. P. 1229–1241. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm902688w>
55. Huang C., Yu L., He S., Gan L., Liu J., Gong Z., Long M. Influence of molecular structure of carboxymethyl cellulose on high performance silicon anode in lithium-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. Vol. 14. P. 4799–4811. DOI: <https://www.doi.org/10.20964/2019.05.41>
56. Hochgatterer N. S., Schweiger M. R., Koller S., Raimann P. R., Wohrle T., Wurm C., Winter M. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes : influence of binder chemistry on cycling stability // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008. Vol. 11, № 5. P. A76–A80. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2888173>
57. Mazouzi D., Lestriez B., Roué L., Guyomard D. Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life // *Electrochem. Solid State Lett.* 2009. Vol. 12, № 11. P. A215–A218. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3212894>
58. Delpuech N., Mazouzi D., Dupre N., Moreau P., Cerbelaud M., Bridel J. S., Badot J.-C., De Vito E., Guyomard D., Lestriez B., Humbert B. Critical role of silicon nanoparticles surface on lithium cell electrochemical performance analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS spectroscopies // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 31. P. 17318–17331. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/jp503949y>
59. Bridel J. S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D. In situ observation and long-term reactivity of Si/C/CMC composites electrodes for Li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 6. P. A750–A759. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3581024>
60. Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M., Seznec V., Tarascon J. M., Grey C. P. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 26. P. 9239–9249. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ja8086278>
61. Menkin S., Golodnitsky D., Peled E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11, № 9. P. 1789–1791. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.019>
62. You R., Han X., Zhang Z., Li L., Li C., Huang W., Wang J., Xu J., Chen S. An environmental friendly cross-linked polysaccharide binder for silicon anode in lithium-ion batteries // *Ionics*. 2019. Vol. 25, № 9. P. 4109–4118. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-02972-z>
63. Shin D., Park H., Paik U. Cross-linked poly(acrylic acid)-carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene rubber as an efficient binder system and its physicochemical effects on a high energy density graphite anode for Li-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2017. Vol. 77. P. 103–106. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.018>

64. Li J., Klöpsch R., Nowak S., Kunze M., Winter M., Passerini S. Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 7687–7691. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.030>
65. Kil K. C., Paik U. Lithium salt of carboxymethyl cellulose as an aqueous binder for thick graphite electrode in lithium ion batteries // *Macromol. Res.* 2015. Vol. 23, № 8. P. 719–725. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s13233-015-3094-1>
66. Qiu L., Shao Z., Wang D., Wang W., Wang F., Wang J. Enhanced electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> (LFP) cathode using the carboxymethyl cellulose lithium (CMC-Li) as novel binder in lithium-ion battery // *Carbohydr. Polym.* 2014. Vol. 111, № 13. P. 588–591. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.027>
67. *Biotechnology of Biopolymers* / ed. M. Elnashar. Rijeka : InTech, 2011. 364 p.
68. Chen C., Lee S. H., Cho M., Kim J., Lee Y. Cross-Linked Chitosan as an Efficient Binder for Si Anode of Li-ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 4. P. 2658–2665. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acsami.5b10673>
69. Пестов А. В., Ятлук Ю. Г. Карбоксиалкилированные производные хитина и хитозана. Екатеринбург : Ин-т органического синтеза УрО РАН, 2007. 102 с.
70. Yue L., Zhang L., Zhong H. Carboxymethyl chitosan : A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 247. P. 327–331. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.073>
71. Sun M., Zhong H., Jiao S., Shao H., Zhang L. Investigation on carboxymethyl chitosan as new water soluble binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 127. P. 239–244. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.027>
72. Rajeev K. K., Kim E., Nam J., Lee S., Mun J., Kim T.-H. Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2020. Vol. 333. P. 1–20. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>
73. Zhong H., He A., Lu J., Sun M., He J., Zhang L. Carboxymethyl chitosan/conducting polymer as water-soluble composite binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 336. P. 107–114. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.041>
74. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G. A Major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries // *Science*. 2011. Vol. 334, № 6052. P. 75–79. DOI: <https://www.doi.org/10.1126/science.1209150>
75. Liu J., Zhang Q., Wu Z.-Y., Wu J.-H., Li J.-T., Huang L., Sun S.-G. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 48. P. 6386–6389. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c4cc00081a>
76. Wu Z.-H., Yang J.-Y., Yu B., Shi B.-M., Zhao C.-R., Yu Z.-L. Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries // *Rare Metals*. 2016. Vol. 39, № 9. P. 832–839. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s12598-016-0753-0>
77. Ryou M.-H., Kim J., Lee I., Kim S., Jeong Y. K., Hong S., Ryu J. H., Kim T.-S., Park J.-K., Lee H., Choi J. W. Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in Lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 11. P. 1571–1576. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adma.201203981>
78. Bao W.-Z., Zhang Z., Gan Y.-Q., Wang X.-W., Lia J. Enhanced cyclability of sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries with Na-alginate as a binder // *J. Energy Chem.* 2013. Vol. 22, № 5. P. 790–794. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60105-9](https://www.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60105-9)
79. Zhu S., Yu J., Yan X., Zhao E., Wang Y., Sun D., Jin Y., Kanamura K. Enhanced electrochemical performance from cross-linked polymeric network as binder for Li-S battery cathodes // *J. Appl. Electrochem.* 2016. Vol. 46, № 7. P. 725–733. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10800-016-0957-x>
80. Bigoni F., De Giorgio F., Soavi F., Arbizzani C. Sodium alginate : A water-processable binder in high-voltage cathode formulations // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 164, № 1. P. A6171–A6177. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0281701jes>
81. Bigoni F., De Giorgio F., Soavi F., Arbizzani C. New formulations of high-voltage cathodes for Li-ion batteries with water-processable binders // *ECS Trans.* 2016. Vol. 73, № 1. P. 249–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/07301.0249ecst>
82. Liu J., Zhang Q., Zhang T., Li J.-T., Huang L., Sun S.-G. A robust ionconductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium ion batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 23. P. 3599–3605. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adfm.201500589>
83. Carvalho D. V., Loeffler N., Hekmatfar M., Moretti A., Kim G.-T., Passerini S. Evaluation of guar gum-based biopolymers as binders for lithium-ion batteries electrodes // *Electrochim. Acta*. 2018. Vol. 265. P. 89–97. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.083>
84. Zhang T., Li J.-T., Liu J., Deng Y.-P., Wu Z.-G., Yin Z.-W., Guo D., Huang L., Sun S.-G. Suppressing the voltage-fading of layered lithium-rich cathode materials via an aqueous binder for Li-ion batteries // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, № 25. P. 4683–4686. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C5CC10534J>
85. Courtel F. M., Niketic S., Duguay D., Abu-Lebdeh Y., Davidson I. J. Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries //

J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 2128–2134. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.025>

86. Ling M., Xu Y., Zhao H., Gu X., Qiu J., Li S., Wu M., Song X., Yan C., Liu G. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries // Nano Energy. 2015. Vol. 12. P. 178–185. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.011>

87. Ling M., Zhao H., Xiaoc X., Shi F., Wu M., Qiu J., Li S., Song X., Liu G., Zhang S. Low cost and environmentally benign crack-blocking structures for long life and high power Si electrodes in lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3, № 5. P. 2036–2042. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4TA05817H>

88. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16, № 38. P. 20347–20359. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>

89. Kamiyama Y., Israelachvili J. Effect of pH and salt on the adsorption and interactions of an amphoteric polyelectrolyte // Macromolecules. 1992. Vol. 25, № 19. P. 5081–5088. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma00045a039>

90. Montoro L. A., Rosolen J. M. Gelatin/DMSO: a new approach to enhancing the performance of a pyrite electrode in a lithium battery // Solid State Ionics. 2003. Vol. 159, № 3–4. P. 233–240. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00908-6](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00908-6)

91. Gaberscek M., Bele M., Drogenik J., Dominko R., Pejovnik S. Improved carbon anode for lithium batteries pretreatment of carbon particles in a polyelectrolyte solution // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. Vol. 3, № 4. P. 171–173. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.1390992>

92. Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik, S. A novel coating technology

for preparation of cathodes in Li-ion batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. Vol. 4, № 11. P. A187–A190. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.1407995>

93. Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik S., Jamnik J. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 119. P. 770–773. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00250-7](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00250-7)

94. Wang Y., Huang Y., Wang W., Huang C., Yu Z., Zhang H., Sun J., Wang A., Yuan K. Structural change of the porous sulfur cathode using gelatin as a binder during discharge and charge // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54, № 16. P. 4062–4066. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.039>

95. Sun J., Huang Y., Wang W., Yu Z., Wang A., Yuan K. Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53, № 24. P. 7084–7088. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.022>

96. Sun J., Huang Y., Wang W., Yu Z., Wang A., Yuan K. Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10, № 6. P. 930–933. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.016>

97. Zhang W., Huang Y., Wang W., Huang C., Wang Y., Yu Z., Zhang H. Influence of pH of gelatin solution on cycle performance of the sulfur cathode // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, № 4. P. A443–A446. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3299323>

98. Jiang S., Gao M., Huang Y., Wang W., Zhang H., Yu Z., Wang A., Yuan K. Enhanced performance of the sulfur cathode with L-cysteine-modified gelatin binder // J. Adhes. Sci. Technol. 2013. Vol. 27, № 9. P. 1006–1011. DOI: <https://www.doi.org/10.1080/01694243.2012.727171>

## REFERENCES

1. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 18, pp. 8936–8982. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>

2. Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *C. R. Chim.*, 2010, vol. 13, no. 11, pp. 1341–1350. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.crci.2010.01.018>

3. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 20, pp. 146–175. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>

4. Prosini P. P., Carewska M., Cento C., Masci A. A. Poly vinyl acetate used as a binder

for the fabrication of a LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, pp. 129–135. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.123>

5. Prosini P. P., Carewska M., Masci A. A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 274, pp. 88–93. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.008>

6. Prosini P.P., Di Carli M., Della Seta L., Carewska M., Nerini I. F. Ethylene vinyl acetate-based binder a promising material to produce high power and high energy electrodes with a prolonged cycle life. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 301, pp. 15–22. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.017>

7. Kosolapova S. O., Junusova M. M., Abutalipova L. N. On the use of ethylene vinyl acetate in the production of special shoes. *Vestnik Kazanskogo*

*tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, no. 1, pp. 122–123 (in Russian).

8. Phanikumar V. V. N., Rikka V. R., Das B., Gopalan R., Rao B. A., Prakash R. Investigation on polyvinyl alcohol and sodium alginate as aqueous binders for lithium-titanium oxide anode in lithium-ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 6, pp. 2549–2561. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2751-8>

9. Liao J., Liu Z., Liu X., Ye Z. Water-soluble linear poly(ethyleneimine) as a superior bifunctional binder for lithium-sulfur batteries of improved cell performance. *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, no. 45, pp. 25917–25929. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09378>

10. Liu Z., Han S., Xu C., Luo Y., Peng N., Qin C., Zhou M., Wang W., Chen L., Okada S. *In situ* crosslinked PVA-PEI polymer binder for long-cycle silicon anodes in Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 72, pp. 68371–68378. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C6RA12232A>

11. Tager A. A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1978. 544 p. (in Russian).

12. Gong L., Nguyen M. H. T., Oh E.-S. High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 29, pp. 45–47. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.010>

13. Tsao C.-H., Hsu C.-H., Kuo P.-L. Ionic conducting and surface active binder of Poly(ethylene oxide)-block-poly(acrylonitrile) for high power lithium-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 196, pp. 41–47. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.154>

14. Luo L., Xu Y., Zhang H., Han X., Dong H., Xu X., Chen C., Zhang Y., Lin J. Comprehensive understanding of high polar polyacrylonitrile as an effective binder for Li-ion battery nano-Si anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 12, pp. 8154–8161. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b03046>

15. Lee S., Kim E. Y., Lee H., Oh E. S. Effects of polymeric binders on electrochemical performances of spinel lithium manganese oxide cathodes in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 418–423. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.167>

16. Nguyen M. H. T., Oh E.-S. Application of a new acrylonitrile/butylacrylate water-based binder for negative electrodes of lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 35, pp. 45–48. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.042>

17. Gray F. M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. New York, VCH Publishers, 1991. 245 p.

18. Tanaka S., Narutomi T., Suzuki S., Nakao A., Oij H., Yabuuchi N. Acrylonitrile-grafted poly(vinyl alcohol) copolymer as effective binder for high-voltage

spinel positive electrode. *J. Power Sources*, 2017, vol. 358, pp. 121–127. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.032>

19. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as a non-fluorinated binder for the graphite anode of Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2003, vol. 33, no. 11, pp. 1099–1101. DOI: <https://www.doi.org/10.1023/A:10726225001109>

20. Verdier N., Khakani S., Lepage D., Prebe A., Ayme-Perrot D., Dolle M., Rochefort D. Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes. *J. Power Sources*, 2019, vol. 440, pp. 227111. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227111>

21. Ui K., Fujii D., Niwata Y., Karouji T., Shibata Y., Kadoma Y., Shimada K., Kumaga N. Analysis of solid electrolyte interface formation reaction and surface deposit of natural graphite negative electrode employing polyacrylic acid as a binder. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 981–990. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.083>

22. Komaba S., Yabuuchi N., Ozeki T., Okushi K., Yui H., Konno K., Katayama Y., Miura T. Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 6069–6074. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.058>

23. Mazouzi D., Karkar Z., Hernandez C. R., Manero P. J., Guyomard D., Roué L., Lestriez B. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 533–549. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.140>

24. Kasinathan R., Marinaro M., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M. Influence of the molecular weight of poly-acrylic acid binder on performance of Si-alloy/graphite composite anodes for lithium-ion batteries. *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, no. 11, pp. 2256–2263. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/ente.201800302>

25. Choi S. J., Yim T., Cho W., Mun J., Jo Y. N., Kim K. J., Jeong G., Kim T.-H., Kim Y.-J. Rosin-embedded poly(acrylic acid) binder for Silicon/Graphite negative electrode. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, no. 12, pp. 6362–6370. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00920>

26. Song J., Zhou M., Yi R., Xu T., Gordin M. L., Tang D., Yu Z., Regula M., Wang D. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Adv. Func. Mater.*, 2014, vol. 24, no. 37, pp. 5904–5910. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adfm.201401269>

27. Koo B., Kim H., Cho Y., Lee K. T., Choi N. S., Cho J. A Highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, no. 35, pp. 8762–8767. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/anie.201201568>

28. Aoki S., Han Z.-J., Yamagiwa K., Yabuuchi N., Murase M., Okamoto K., Kiyosu T., Satoh M., Komaba S. Acrylic acid-based copolymers as functional binder for sili-con/graphite composite electrode in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 12, pp. A2245–A2249. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0171512jes>
29. Li J., Zhang G., Yang Y., Yao D., Lei Z., Li S., Deng Y., Wang C. Glycinamide modified polyacrylic acid as high-performance binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 406, pp. 102–109. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.057>
30. Moretti A., Maroni F., Nobili F., Passerini S. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder. *J. Power Sources*, 2015, vol. 293, pp. 1068–1072. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.150>
31. Chong J., Xun S., Zheng H., Song X., Liu G., Ridgway P., Wang J. Q., Battaglia V. S. A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO<sub>4</sub> electrodes and cells. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 18, pp. 7707–7714. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.043>
32. Sun J., Ren X., Li Z., Tian W., Zheng Y., Wang L., Liang G. Effect of poly (acrylic acid)/poly (vinyl alcohol) blending binder on electrochemical performance for lithium iron phosphate cathodes. *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 783, pp. 379–386. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.197>
33. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Higher, stronger, better... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, no. 8, pp. 922–939. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201200068>
34. Pieczonka N. P. W., Borgel V., Ziv B., Leifer N., Dargel V., Aurbach D., Manthiram A. Lithium polyacrylate (LiPAA) as an advanced binder and a passivating agent for high-voltage Li-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, no. 23, pp. 1501008–1501018. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201501008>
35. Li J., Le D. B., Ferguson P. P., Dahn J. R. Lithium polyacrylate as a binder for tin–cobalt–carbon negative electrodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 8, pp. 2991–2995. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.011>
36. Komaba S., Okushi K., Ozeki T., Yui H., Katayama Y., Miura T., Saito T., Groult H. Polyacrylate modifier for graphite anode of lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, no. 5, pp. A107–A110. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3086262>
37. Komaba S., Yabuuchi N., Ozeki T., Han Z. J., Shimomura K., Yui H., Katayama Y., Miura T. Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 1, pp.1380–1389. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/jp204817h>
38. Garsuch R. R., Le D. B., Garsuch A., Li J., Wang S., Farooq A., Dahn J. R. Studies of lithium-exchanged Nafion as an electrode binder for alloy negatives in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, no. 10, pp. A721–A724. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2956964>
39. Xu J., Zhang Q., Cheng Y.-T. High capacity silicon electrodes with Nafion as binders for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. A401–A405. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0261603jes>
40. Xu J., Zhang L., Wang Y., Chen T., Al-Shroofy M., Cheng Y.-T. Unveiling the critical role of polymeric binders for silicon negative electrodes in lithium-ion full cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 4, pp. 3562–3569. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b11121>
41. Shen C., Ge M., Zhang A., Fang X., Liu Y., Rong J., Zhou C. Silicon(lithiated)–sulfur full cells with porous silicon anode shielded by Nafion against polysulfides to achieve high capacity and energy density. *Nano Energy*, 2016, vol. 19, pp. 68–77. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.013>
42. Li G., Cai W., Liu B., Li Z. A multi functional binder with lithium ion conductive polymer and polysulfide absorbents to improve cycleability of lithium – sulfur batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, pp. 187–192. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.083>
43. Chiu K.-F., Su S. H., Leu H.-J., Chen Y. S. Application of lithiated perfluorosulfonate ionomer binders to enhance high rate capability in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 117, pp. 134–138. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.115>
44. Oh J.-M., Geiculescu O., DesMarteau D., Creager S. Ionomer binders can improve discharge rate capability in lithium-ion battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 2, pp. A207–A213. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3526598>
45. Wei Z., Xue L., Nie F., Sheng J., Shi Q., Zhao X. Study of sulfonated polyether ether ketone with pendant lithiated fluorinated sulfonic groups as ion conductive binder in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 256, pp. 28–31. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.018>
46. Shi Q., Xue L., Wei Z., Liu F., Du X., DesMarteau D. D. Improvement in LiFePO<sub>4</sub>-Li battery performance via poly (perfluoroalkylsulfonyl) imide (PFSI) based ionene composite binder. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, no. 47, pp. 15016–15021. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C3TA13364H>
47. Kargin V. A., ed. *Entsiklopedija polymerov* [Encyclopedia of Polymers : in 3 vols]. Moscow,



Sovetskaya Entsiklopedija Publ., 1972, vol. 1. 1224 p. (in Russian).

48. Rogovin Z. A. *Himija celljulozy* [The chemistry of cellulose]. Moscow, Himija Publ., 1972. 519 p. (in Russian).

49. Drogenik J., Gaberscek M., Dominko R., Poulsen F. W., Mogensen M., Pejovnik S., Jamnik J. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries : a performance and degradation study. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 7, pp. 883–889. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00784-3](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00784-3)

50. Choi N.-S., Ha S.-Y., Lee Y., Jang J. Y., Jeong M.-H., Shin W. C., Ue M. Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 35–49. DOI: <https://www.doi.org/10.5229/JECST.2015.6.2.35>

51. Li J., Lewis R. B., Dahn J. R. Sodium Carboxymethyl Cellulose : A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Solid State Lett.*, 2007, vol. 10, no. 2, pp. A17–A20. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2398725>

52. Ding N., Xu J., Yao Y., Wegner G., Lieberwirth I., Chen C. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 644–651. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.017>

53. Lestriez B., Bahri S., Sandu I., Roue L., Guyomard D. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, no. 12, pp. 2801–2806. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.001>

54. Bridel J. S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D. Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries. *Chem. Mat.*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 1229–1241. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm902688w>

55. Huang C., Yu L., He S., Gan L., Liu J., Gong Z., Long M. Influence of molecular structure of carboxymethyl cellulose on high performance silicon anode in lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, pp. 4799–4811. DOI: <https://www.doi.org/10.20964/2019.05.41>

56. Hochgatterer N. S., Schweiger M. R., Koller S., Raimann P. R., Wohrle T., Wurm C., Winter M. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes : influence of binder chemistry on cycling stability. *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, vol. 11, no. 5, pp. A76–A80. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.2888173>

57. Mazouzi D., Lestriez B., Roué L., Guyomard D. Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life. *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, no. 11, pp. A215–A218. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3212894>

58. Delpuech N., Mazouzi D., Dupre N., Moreau P., Cerbelaud M., Bridel J. S., Badot J.-C., De Vito E., Guyomard D., Lestriez B., Humbert B.

Critical role of silicon nanoparticles surface on lithium cell electrochemical performance analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS spectroscopies. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 31, pp. 17318–17331. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/jp503949y>

59. Bridel J. S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D. In situ observation and long-term reactivity of Si/C/CMC composites electrodes for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 6, pp. A750–A759. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3581024>

60. Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M., Seznec V., Tarascon J. M., Grey C. P. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 26, pp. 9239–9249. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ja8086278>

61. Menkin S., Golodnitsky D., Peled E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 9, pp. 1789–1791. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.019>

62. You R., Han X., Zhang Z., Li L., Li C., Huang W., Wang J., Xu J., Chen S. An environmental friendly cross-linked polysaccharide binder for silicon anode in lithium-ion batteries, *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 9, pp. 4109–4118. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-02972-z>

63. Shin D., Park H., Paik U. Cross-linked poly(acrylic acid)-carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene rubber as an efficient binder system and its physicochemical effects on a high energy density graphite anode for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2017, vol. 77, pp. 103–106. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.018>

64. Li J., Klopsch R., Nowak S., Kunze M., Winter M., Passerini S. Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithiumion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 18, pp. 7687–7691. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.030>

65. Kil K. C., Paik U. Lithium salt of carboxymethyl cellulose as an aqueous binder for thick graphite electrode in lithium ion batteries. *Macromol. Res.*, 2015, vol. 23, no. 8, pp. 719–725. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s13233-015-3094-1>

66. Qiu L., Shao Z., Wang D., Wang W., Wang F., Wang J. Enhanced electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> (LFP) cathode using the carboxymethyl cellulose lithium (CMC-Li) as novel binder in lithium-ion battery. *Carbohydr. Polym.*, 2014, vol. 111, no. 13, pp. 588–591. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.027>

67. Elnashar M., ed. *Biotechnology of Biopolymers*. Rijeka, InTech, 2011. 364 p.

68. Chen C., Lee S. H., Cho M., Kim J., Lee Y. Cross-Linked Chitosan as an Efficient Binder for Si Anode of Li-ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*,

2016, vol. 8, no. 4, pp. 2658–2665. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acsami.5b10673>

69. Pestov A. V., Jatluk Ju. G. *Karboksialkilirovannyye proizvodnyye hitina i hitozana* [Carboxyalkylated chitin and chitosan derivatives]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2007. 102 p. (in Russian).

70. Yue L., Zhang L., Zhong H. Carboxymethyl chitosan : A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 327–331. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.073>

71. Sun M., Zhong H., Jiao S., Shao H., Zhang L. Investigation on carboxymethyl chitosan as new water soluble binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 127, pp. 239–244. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.027>

72. Rajeev K.K., Kim E., Nam J., Lee S., Mun J., Kim T.-H. Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 333, pp. 1–20. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>

73. Zhong H., He A., Lu J., Sun M., He J., Zhang L. Carboxymethyl chitosan/conducting polymer as water-soluble composite binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 336, pp. 107–114. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.041>

74. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G. A Major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, vol. 334, no. 6052, pp. 75–79. DOI: <https://www.doi.org/10.1126/science.1209150>

75. Liu J., Zhang Q. Wu Z.-Y., Wu J.-H., Li J.-T., Huang L., Sun S.-G. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, no. 48, pp. 6386–6389. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c4cc00081a>

76. Wu Z.-H., Yang J.-Y., Yu B., Shi B.-M., Zhao C.-R., Yu Z.-L. Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Metals*, 2016, vol. 39, no. 9, pp. 832–839. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s12598-016-0753-0>

77. Ryou M.-H., Kim J., Lee I., Kim S., Jeong Y. K., Hong S., Ryu J. H., Kim T.-S., Park J.-K., Lee H., Choi J. W. Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in Lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, no. 11, pp. 1571–1576. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adma.201203981>

78. Bao W.-Z., Zhang Z., Gan Y.-Q., Wang X.-W., Lia J. Enhanced cyclability of sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries with Na-alginate as a binder. *J. Energy Chem.*, 2013, vol. 22, no. 5, pp. 790–794. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60105-9](https://www.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60105-9)

79. Zhu S., Yu J., Yan X., Zhao E., Wang Y., Sun D., Jin Y., Kanamura K. Enhanced electrochemical performance from cross-linked polymeric network as binder for Li-S battery cathodes. *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, no. 7, pp. 725–733. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10800-016-0957-x>

80. Bigoni F., De Giorgio F., Soavi F., Arbizzani C. Sodium Alginate : A water-processable binder in high-voltage cathode formulations. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 164, no. 1, pp. A6171–A6177. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/2.0281701jes>

81. Bigoni F., De Giorgio F., Soavi F., Arbizzani C. New formulations of high-voltage cathodes for Li-ion batteries with water-processable binders. *ECSS Trans.*, 2016, vol. 73, no. 1, pp. 249–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/07301.0249ecst>

82. Liu J., Zhang Q., Zhang T., Li J.-T., Huang L., Sun S.-G. A robust ion-conductive bi-polymer as a binder for Si anodes of Lithium-ion batteries. *Adv. Func. Mater.*, 2015, vol. 25, no. 23, pp. 3599–3605. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/adfm.201500589>

83. Carvalho D. V., Loeffler N., Hekmatfar M., Moretti A., Kim G.-T., Passerini S. Evaluation of guar gum-based biopolymers as binders for lithium-ion batteries electrodes. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 265, pp. 89–97. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.083>

84. Zhang T., Li J.-T., Liu J., Deng Y.-P., Wu Z.-G., Yin Z.-W., Guo D., Huang L., Sun S.-G. Suppressing the voltage-fading of layered lithium-rich cathode materials via an aqueous binder for Li-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, no. 25, pp. 4683–4686. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C5CC10534J>

85. Courtel F. M., Niketic S., Duguay D., Abu-Lebdeh Y., Davidson I. J. Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, pp. 2128–2134. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.025>

86. Ling M., Xu Y., Zhao H., Gu X., Qiu J., Li S., Wu M., Song X., Yan C., Liu G. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 12, pp. 178–185. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.011>

87. Ling M., Zhao H., Xiaoc X., Shi F., Wu M., Qiu J., Li S., Song X., Liu G., Zhang S. Low cost and environmentally benign crack-blocking structures for long life and high power Si electrodes in lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 5, pp. 2036–2042. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4TA05817H>

88. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference : binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, vol. 16, no. 38, pp. 20347–20359. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>

89. Kamiyama Y., Israelachvili J. Effect of pH and salt on the adsorption and interactions of an amphoteric polyelectrolyte. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 19, pp. 5081–5088. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma00045a039>
90. Montoro L. A., Rosolen J. M. Gelatin/DMSO : a new approach to enhancing the performance of a pyrite electrode in a lithium battery. *Solid-State Ionics*, 2003, vol. 159, no. 3–4, pp. 233–240. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00908-6](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00908-6)
91. Gaberscek M., Bele M., Drogenik J., Dominko R., Pejovnik S. Improved Carbon anode for lithium batteries pretreatment of carbon particles in a polyelectrolyte solution. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 171–173. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.1390992>
92. Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik S. A novel coating technology for preparation of cathodes in Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, no. 11, pp. A187–A190. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.1407995>
93. Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik S., Jamnik J. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119, pp. 770–773. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00250-7](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00250-7)
94. Wang Y., Huang Y., Wang W., Huang C., Yu Z., Zhang H., Sun J., Wang A., Yuan K. Structural change of the porous sulfur cathode using gelatin as a binder during discharge and charge. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 16, pp. 4062–4066. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00250-7](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00250-7)
95. Sun J., Huang Y., Wang W., Yu Z., Wang A., Yuan K. Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 24, pp. 7084–7088. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.022>
96. Sun J., Huang Y., Wang W., Yu Z., Wang A., Yuan K. Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder. *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, no. 6, pp. 930–933. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.016>
97. Zhang W., Huang Y., Wang W., Huang C., Wang Y., Yu Z., Zhang H. Influence of pH of gelatin solution on cycle performance of the sulfur cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 4, pp. A443–A446. DOI: <https://www.doi.org/10.1149/1.3299323>
98. Jiang S., Gao M., Huang Y., Wang W., Zhang H., Yu Z., Wang A., Yuan K. Enhanced performance of the sulfur cathode with L-cysteine-modified gelatin binder. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2013, vol. 27, no. 9, pp. 1006–1011. DOI: <https://www.doi.org/10.1080/01694243.2012.727171>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Истомина Айгуль Салаватовна** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 362-30-36, e-mail : [istominaaigul@gmail.com](mailto:istominaaigul@gmail.com)

**Бушкова Ольга Викторовна** – доктор химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел. : 8(343) 362-30-36, e-mail : [ovbushkova@rambler.ru](mailto:ovbushkova@rambler.ru)

#### Библиографическое описание статьи

Истомина А. С., Бушкова О. В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 2. Синтетические и природные полимеры // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 4. С. 175–205. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-175-205>

#### For citation

Istomina A. S., Bushkova O. V. The Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 2. Synthetic and Natural Polymers. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 175–205 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-175-205>

УДК 541.13:615.4

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КОЛИЧЕСТВО СОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА Al-Sm СПЛАВОМ ИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**В. О. Лукьянова<sup>✉</sup>, И. Ю. Гоц**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77*

<sup>✉</sup> E-mail: lukyanova.viky@yandex.ru

Поступила в редакцию: 30.04.2020 / Принята: 07.09.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

Проведено исследование влияния величины катодной поляризации на скорость сорбции водорода из водноорганического электролита на Al-Sm сплаве с помощью потенциостатического и потенциодинамического методов. Полученные данные позволили рассчитать диффузионно-кинетические характеристики данного процесса, такие как константа внедрения  $K_B$ , диффузионная константа  $C_H\sqrt{D}$ , стационарный ток  $i_{\text{стац}}$ , коэффициент диффузии  $D$  и адсорбция атомов водорода  $G$ . Согласно проведенным исследованиям в области потенциалов от  $-2.0$  до  $-2.4$  В уменьшается количество зародышей новой гидридной фазы, но увеличивается их масса и радиус. При этом адсорбция водорода на поверхности возрастает, что подтверждает раннее высказанное утверждение о том, что при более отрицательных потенциалах преобладание разряда атомов водорода происходит по механизму рекомбинации.

*Ключевые слова:* Al-Sm сплав, катодное внедрение, металлогидридные системы.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Analysis of the Influence of the Cathodic Polarization Value on the Amount of Hydrogen Sorption of Al-Sm with the Alloy of Electrochemical Measurements**

**Viktoriya O. Lukyanova<sup>✉</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-4656-3573>, lukyanova.viky@yandex.ru  
**Irina Yu. Gots**, <https://orcid.org/0000-0001-5839-301X>, irina.gots@mail.ru

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskay St., 410054 Saratov, Russia*

Received: 30 April 2020 / Accepted: 07 September 2020 / Published: 21 December 2020

The effect of cathodic polarization on the rate of hydrogen sorption from an aqueous organic electrolyte on an Al-Sm alloy using the potentiostatic and potentiodynamic methods were studied. The obtained data allowed us to calculate the diffusion-kinetic characteristics of this process, such as the interstitial constant, diffusion constant  $C_H\sqrt{D}$ , constant current iconst, diffusion coefficient  $D$  and adsorption of hydrogen atoms  $G$ . The number of nuclei decreases, but their mass and radius increase in the potential range from  $-2.0$  V to  $-2.4$  V. The adsorption of hydrogen on the surface increases; which confirms that predominance of the discharge of hydrogen atoms occurs at more negative potentials according to the recombination mechanism.

*Keywords:* Al-Sm alloy, cathode insertion, metalhydride systems.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**DOI:** <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-206-213>

**ВВЕДЕНИЕ**

Химические источники тока (ХИТ) представляют собой интенсивно развива-

ющуюся область промышленности. Они используются для энергоснабжения всех современных электронных портативных устройств. В последние десятилетие [1–3]

широко развивается идея применения ХИТ в качестве экологически чистого энергоносителя для автомобильной промышленности [4–10].

Несмотря на прогресс в разработках новых ХИТ в них остается существенный недостаток – это емкость матрицы, которая не способна обеспечить продолжительную работу устройства в автономном режиме. Вышеуказанная проблема является актуальной и перспективной для научного круга специалистов в области электрохимии.

Одним из возможных решений, предлагаемыми учеными [11–15], является использование водородных соединений металлов в качестве катодов для ХИТ. Однако основные усилия, как правило, прилагаются для исследования поведения металлов и сплавов, полученных металлургическим методом. Тем не менее, в последние годы тенденция стала меняться, и все чаще ведутся разработки получения различных интерметаллических соединений электрохимическим методом.

Среди металлгидридных систем особый интерес представляют алюмогидриды в области химических источников тока. В последние полвека алюминий использовался в качестве взрывчатого вещества, восстановителя, ракетного топлива, источника водорода для переносных энергосистем и для осаждения алюминиевых пленок. Недавнее возрождение исследований в области хранения водорода в автомобильной промышленности вызвало новый интерес к алюмогидридам из-за малого веса и низкой температуры разложения.

На протяжении многих лет исследовательские группы решают ключевые проблемы, ограничивающие широкое использование гидрида алюминия. В настоящей работе показана возможность применения электрохимического метода определения количества водорода, абсорбированного при катодной поляризации на поверхности Al-Sm электрода, полученного методом катодного внедрения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды Al-Sm-H получали путем последовательного катодного внедрения самария и водорода в алюминиевую матрицу. Формирование слоя сплава Al-Sm осуществляли путем катодной обработки алюминиевых образцов по методу катодного внедрения в растворе 0.5 М салицилата самария в диметилформамиде (ДМФ) при заданном потенциале –2.9 В (относительно неводного хлоридсеребряного электрода) в течение 1 ч при температуре 25°C. По окончании процесса электроды промывали в ДМФ. Затем пленочные Al-Sm электроды поляризовали в растворе смеси ДМФ и воды в соотношении 3:7 при следующих потенциалах: –1.0, –1.2, –1.4, –1.6, –1.8, –2.0, –2.2 В (относительно водного насыщенного хлоридсеребряного электрода) и температуре 25°C в течение 30 мин.

Электрохимические исследования были проведены в условиях заданного потенциостатического режима с помощью импульсного потенциостата P20-X (ИП «Electrochemical Instruments», Россия).

Хроновольтамперометрические измерения анодного окисления водорода проводили в растворе 0.5 М салицилата самария в смеси H<sub>2</sub>O и ДМФ (7:3) при  $t = 25^\circ\text{C}$  и скорости линейной развертки потенциала 40 мВ/с, которая задавалась с помощью потенциостата P20-X. Диапазон исследуемых потенциалов составлял от –2.5 до +1.0 В.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Россия) с Cu-K $\alpha$  излучением со следующими параметрами съемки: напряжение на рентгеновской трубке  $U = 25$  кВ, анодный ток  $I = 10$  мА, скорость сканирования – 2 град/мин, скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч, шаг сканирования 10°.

Для оценки морфологии поверхности использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп MIRA 2 LMU («Tescan», Чехия), оснащенный си-

стемой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Исследования проводились в режиме вакуума порядка  $10^{-2}$  Па.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом снятия вольтамперных кривых наводороживание Al-Sm электродов было охарактеризовано количественно [16]. Сущность этого метода состоит в том, что между катодной и анодной поляризационными кривыми для Al-Sm электрода в водноорганическом электролите есть довольно протяженная область потенциалов от  $-2$  В до  $1.5$  В, при которых электрохимические реакции протекают с весьма малыми скоростями (рис. 1).

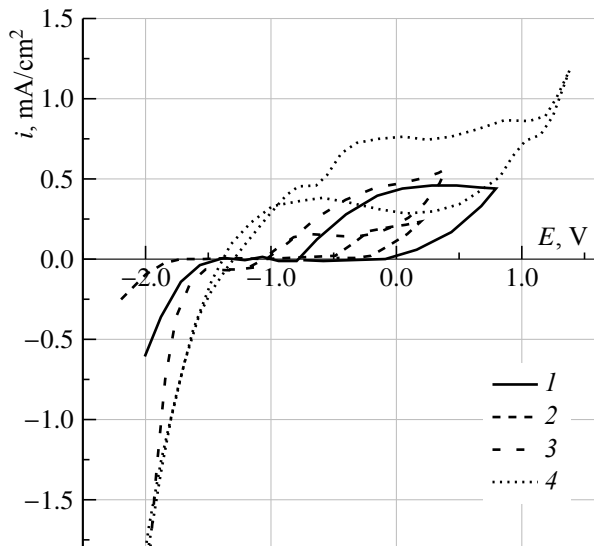


Рис. 1. Вольтамперные кривые Al-Sm-H электрода, снятые со скоростью линейной развертки потенциала  $40$  мВ/с после катодного внедрения водорода в Al-Sm электрод при потенциалах: 1 –  $-1.0$ , 2 –  $-1.4$ , 3 –  $-1.8$ , 4 –  $-2.0$  В в  $0.5$  М растворе салицилата самария в смеси воды и ДМФ (7 : 3)

Fig. 1. Current-voltage curves of the Al-Sm-H electrode, taken at a linear sweep potential of  $40$  мВ/с after cathodic introduction of hydrogen in the Al-Sm electrode at potentials: 1 –  $-1.0$ , 2 –  $-1.4$ , 3 –  $-1.8$ , 4 –  $-2.0$  В in a  $0.5$  М solution of samarium salicylate in a mixture of water and DMF (7 : 3)

Как описано в [16], в рассматриваемой области происходит образование гидридов с элементами матрицы, вследствие чего наблюдаются пики при потенциалах  $-1.0$ ,  $-1.5$ ,  $-2.0$ ,  $-2.5$  В (рис. 2).

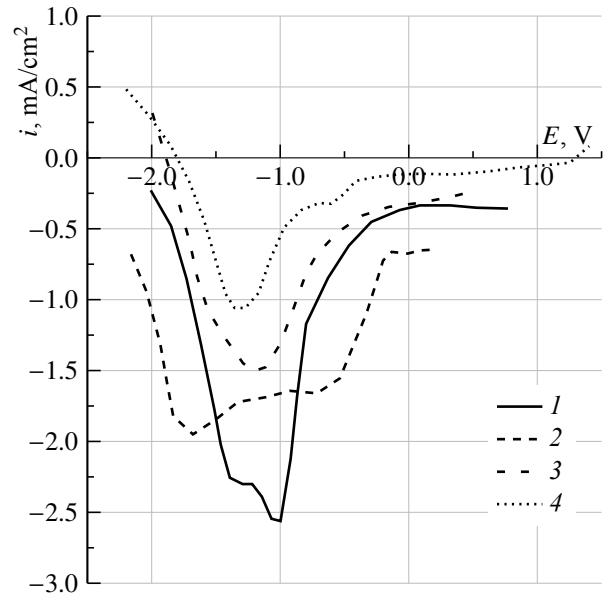


Рис. 2. Вольтамперные кривые Al-Sm-H электрода, снятые со скоростью линейной развертки потенциала  $40$  мВ/с после наводороживания при потенциалах: 1 –  $-1.0$ , 2 –  $-1.4$ , 3 –  $-1.8$ , 4 –  $-2.0$  В в  $0.5$  М растворе салицилата самария в смеси воды и ДМФ (7 : 3)

Fig. 2. Volt-ampere curves of the Al-Sm-H electrode with a linear sweep potential of  $40$  мВ/с after hydrogenation at potentials of: 1 –  $-1.0$ , 2 –  $-1.4$ , 3 –  $-1.8$ , 4 –  $-2.0$  В in a  $0.5$  М solution of samarium salicylate in a mixture of water and DMF (7 : 3)

Поскольку образуются гидриды, то при анодной поляризации концентрация водорода в поверхностных слоях снижается и возникает градиент концентрации, что вызывает нестационарную диффузию водорода к поверхности электрода. При этом происходит снижение тока во времени при потенциале ионизации водорода. Для дальнейшего определения количества водорода были рассчитаны диффузионно-кинетические характеристик Al-Sm-H-электродов по методике, описанной в [17] (табл. 1).

Согласно данным, приведенным в табл. 1, с ростом величины потенциала катодной поляризации значения константы внедрения  $K_b$  и  $C_0\sqrt{D}$  монотонно возрастают, при этом адсорбция водорода на поверхности электрода возрастает на порядок, а коэффициент диффузии уменьшается. Это подтверждает предположение, что при более высоких потенциалах разряд атомов

Таблица 1 / Table 1

Зависимость диффузионно-кинетических характеристик Al-Sm-H-электродов, полученных при различных потенциалах катодной поляризации в водноорганическом электролите

Dependence of the diffusion-kinetic characteristics of Al-Sm-H electrodes obtained at various cathodic polarization potentials in an aqueous-organic electrolyte

Потенциал катодной поляризации ( $E_{\text{кп}}$ ), В	Константа внедрения ( $K_{\text{в}} \cdot 10^6$ ), $\text{А} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}$	Диффузионная составляющая процесса ( $C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{10}$ ), $\text{моль} / \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$	Плотность стационарного тока ( $i_{\text{стац}}$ ), $\text{мА} / \text{см}^2$	Величина адсорбции ( $\Gamma \cdot 10^5$ ), $\text{моль} / \text{см}^2$	Химический коэффициент диффузии внедряющихся частиц ( $D \cdot 10^{12}$ ), $\text{см}^2 / \text{с}$
-1.0	5.12	0.94	0.008	5.19	7.03
-1.4	9.65	1.77	0.021	17.57	5.41
-1.8	16.88	3.09	0.041	29.88	5.14
-2.0	18.39	3.37	0.060	34.54	4.87

водорода протекает не по диффузионному механизму, а по механизму рекомбинации.

Количество водорода, находящееся в системе Al-Sm, рассчитывали исходя из проведенных трех параллельных опытов по формуле [16]:

$$i_{\text{н}} = 0.4465 (nF)^{3/2} C_{\text{H}}^0 (vD_{\text{H}})^{1/2} (RT)^{-1/2},$$

где  $i_{\text{н}}$  – пик тока на циклической вольтамперограмме,  $\text{А} / \text{см}^2$ ;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – число Фарадея,  $\text{Кл} / \text{моль}$ ;  $C_{\text{H}}^0$  – концентрация водорода в образце,  $\text{моль} / \text{см}^3$ ;  $v$  – скорость развертки,  $\text{мВ} / \text{с}$ ;  $D_{\text{H}}$  – коэффициент диффузии водорода в металле,  $\text{см}^2 / \text{с}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ .

Как видно из табл. 2, в зависимости от потенциала катодной поляризации можно наблюдать различное количество водорода в сплаве, которое колеблется от  $(0.758 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$  до  $(26.643 \pm 0.002) \times 10^{-6}$   $\text{моль} / \text{см}^2$  в исследуемой области катодной поляризации от  $-1.0$  до  $-2.0$  В [16].

Двухкомпонентная система Al-Sm состоит из гидридообразующего металла (алюминий) и катализатора гидридообразования (РЗЭ). Подобно металлам щелочного и щелочноземельного рядов, редкоземельные металлы обладают высокой электрохимической активностью, что приводит

к изменению скорости взаимодействия с водородом [18]. С помощью сканирующего микроскопа показано, что внедрение водорода в алюминиевый катод сопровождается образованием на поверхности электрода шаровидных кристаллов, которые со временем укрупняются и разрастаются на поверхности. Вместе с тем растет количество мелких кристаллов (рис. 3).

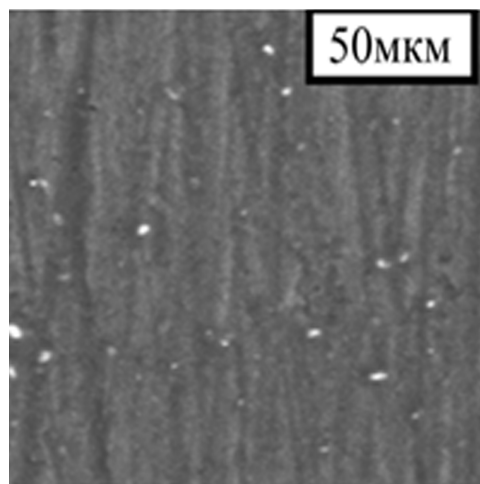


Рис. 3. СЭМ изображение при 500-кратном увеличении поверхности электрода Al-Sm-H, полученного при потенциале  $-1.4$  В в растворе воды и ДМФ в соотношении 3 : 7 в течение 30 мин при температуре  $25^\circ\text{C}$

Fig. 3. SEM image at 500x magnification of the Al-Sm-H electrode surface obtained at the potential of  $-1.4$  V in a solution of water and DMF in the ratio 3 : 7 during 30 minutes at the temperature of  $25^\circ\text{C}$

Таблица 2 / Table 2

Количество сорбированного водорода в Al-Sm сплаве ( $m$ ) на единицу геометрической поверхности электрода в зависимости от потенциала наводороживания

The amount of hydrogen sorption in the Al-Sm alloy ( $m$ ) per unit of the geometric surface of the electrode depending on the hydrogenation potential

Потенциал катодной поляризации ( $E_{\text{кп}}$ ), В	Плотность тока насыщения ( $i_{\text{н}}$ ), мА/см <sup>2</sup>	Потенциал наводороживания ( $-E_{\text{н}}$ ), В	Количество сорбированного водорода ( $m$ ), моль/см <sup>2</sup>
-1.0	0.003	1.0	$(0.758 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$
-1.4	0.012	1.6	$(3.033 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$
-1.8	0.05	1.2	$(12.966 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$
-2.0	0.10	1.4	$(26.643 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$

Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 3), в результате катодной обработки сплава Al-Sm в растворе воды и ДМФ в соотношении 3:7 образуются соединения водорода следующего состава:  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{H}_7$  [19].

Таблица 3 / Table 3

Результаты рентгенофазового анализа образца Al-Sm-H

The results of the X-ray phase analysis of the sample Al-Sm-H

Образец Al-Sm-H			
Фаза	Кристаллографическое направление (hkl)	Расстояние между плоскостями кристаллической решетки ( $d$ ), Å	Номер карточки
$\text{Sm}_3\text{H}_7$	(101)	3.094	36-941
$\text{AlH}_3$	(012)	3.214	23-761

На рис. 3 видно, что на поверхности электрода образуются частицы гидрида алюминия, при этом создается повышенная концентрация ядер зародышеобразования, которые начинают активно разрастаться в ходе дегидрирования, превращаясь в видимые на СЭМ зародыши новой фазы. Наиболее вероятно, что при химическом взаимодействии с водородом, атомы алюминия позволяют зародиться новой фа-

зе в виде  $\text{AlH}_3$ . Очевидно, что образование  $\text{AlH}_3$  будет происходить за счет объединения нескольких атомов алюминия, изначально находившихся в узлах решетки исходного гидрида [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния величины катодной поляризации на скорость сорбции водорода из водноорганического электролита на Al-Sm сплаве показали, что с увеличением потенциала монотонно возрастают диффузионно-кинетические характеристики данного процесса, такие как константа внедрения  $K_{\text{В}}$ , диффузионная константа  $S_{\text{H}} \sqrt{D}$ , стационарный ток  $i_{\text{стац}}$ , адсорбция атомов водорода  $\Gamma$ . При этом уменьшается количество зародышей и коэффициент диффузии  $D$ , но увеличиваются их масса и радиус. Это указывает на то, что при более отрицательных потенциалах преобладание разряда атомов водорода происходит не по диффузионному механизму, а по механизму рекомбинации. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате катодной обработки сплава Al-Sm в растворе смеси воды и ДМФ образуются соединения водорода следующего состава:  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{H}_7$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90150).

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-33-90150).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б. П., Бурашова В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. № 12. С. 14–37.
2. Белоглазов С. М. Наводороживание металла при электрохимических процессах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. 312 с.
3. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
4. Скундин А. М., Осетрова Н. В. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока // *Электрохимическая энергетика*. 2005. Т. 5, № 1. С. 3–15.
5. Tai Yang, Qiang Li, Chunyong Liang, Xinghua Wang, Chaoqun Xia, Hongshui Wang, Fuxing Yin, Yanghuan Zhang. Microstructure and hydrogen absorption / desorption properties of Mg<sub>24</sub>Y<sub>3</sub>M (M = Ni, Co, Cu, Al) alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 18. P. 8877–8887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.199>
6. Youn J. S., Phan D. T., Park C. M., Jeon K. J. Enhancement of hydrogen sorption properties of MgH<sub>2</sub> with a MgF<sub>2</sub> catalyst // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 20120–20124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.130>
7. Wang P. J., Fang Z. Z., Ma L. P., Kang X. D., Wang P. Effect of SWNTs on the reversible hydrogen storage properties of LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 5611–5616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.045>
8. Yang J., Sudik A., Siegel D. J., Halliday D., Drews A., Carter R., Wolverson C., Lewis G. J., Sachtler A., Low J., Faheem S. A., Lesch D., Ozolinš V. A Self Catalyzing Hydrogen Storage // *Angewandte Chemie*. 2008. Vol. 47. P. 882–887. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200703756>
9. Li L., Jiang G., Tian H., Wang Y. Effect of the hierarchical Co@C nanoflowers on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 28464–28472. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.160>
10. Sadhasivama T., Kim H. T., Jung S., Roh S. H., Park J. H., Jung H. Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 72. P. 523–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>
11. Ren J., Musyoka N. M., Langmi H. W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 289–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
12. Wood B., Stavila V., Poonyayant N., Heo T., Ray K. G., Klebanoff L. E., Udovic T. J., Lee J. R. I., Angboonpong N., Sugar J. D., Pakawatpanurut P. Nanointerface-driven reversible hydrogen storage in the nanoconfined Li–N–H system // *Advanced Materials Interfaces*. 2017. Vol. 4. P. 1600803 (7). DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201600803>
13. Farha O. K., Yazaydin A. O., Eryazici I., Malliakas C. D., Hauser B. G., Kanatzidis M. G., Nguyen S. T., Snurr R. Q., Hupp J. T. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2. P. 944–948. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.834>
14. Gómez-Gualdrón D. A., Wang T. C., García-Holley P., Sawelewa R. M., Argueta E., Snurr R. Q., Hupp J. T., Yildirim T., Farha O. K. Understanding volumetric and gravimetric hydrogen adsorption trade-off in metal–organic frameworks // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 33419–33428. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01190>
15. Ahmed A., Liu Y., Purewal J., Tran L. D., Wong-Foy A. G., Veenstra M., Veenstra M., Matzger A. J., Siegel D. J. Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs // *Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10. P. 2459–2471. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE02477K>
16. Гаврилова Н. В., Кудряш В. И., Лутейнов Ю. В., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. Оценка аналитических возможностей методов определения содержания водорода в металлах // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. № 8. С. 10–26.
17. Маджуро А. С., Гоц И. Ю., Нечаев Г. Г., Кивокурцев А. Ю. Влияние магнитного поля на размерные эффекты алюминиевых электродов, модифицированных самарием и водородом, их электрохимические и физико-химические параметры // *Перспективные материалы*. 2016. № 1. С. 24–31.
18. Фатеев В. Н., Алексеева О. К., Коробцев С. В., Серегина Е. А., Фатеева Т. В., Григорьев А. С., Алиев А. Ш. Проблемы аккумуляирования и хранения водорода // *Kimya Problemleri*. 2018. № 4. С. 453–483. DOI: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>
19. Гоц И. Ю., Климов А. С., Маджуро А. С., Нечаев Г. Г. Влияние соотношения воды в органическом электролите на диффузионно-кинетические характеристики и структуру Al-Sm сплава при потенциалах сорбции водорода // *Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та*. 2012. Т. 3, № 1 (67). С. 67–72.
20. Добротворский М. А., Елец Д. И., Дуля М. С., Евард Е. А., Войт А. П., Габис И. Е. Способы активации гидрида алюминия // *Вестн. Санкт-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия*. 2012. № 1. С. 15–23.

REFERENCES

1. Tarasov B. P., Burnasheva V. V., Lotockij M. V., Yartys' V. A. Methods of water storage and the possibility of using metal hydrides. *Alternative Energy and Ecology*, 2005, no. 12, pp. 14–37 (in Russian).
2. Beloglazov C. M. *Navodorozhivanie metalla pri elektrohimicheskikh processah* [Hydrogenation of metal during electrochemical processes]. Leningrad, Izd-vo Leningr un-ta, 1974. 312 p. (in Russian).
3. Kuznecov V. V., Haldeev G. V., Kichigin V. I. *Navodorozhivanie metallov v elektrolitah* [Hydrogenation of metals in electrolytes]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1993. 244 p. (in Russian).
4. Skundin A. M., Osetrova N. V. The use of aluminum in low-temperature chemical power sources. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 1, pp. 3–15 (in Russian).
5. Tai Yang, Qiang Li, Chunyong Liang, Xinghua Wang, Chaoqun Xia, Hongshui Wang, Fuxing Yin, Yanghuan Zhang. Microstructure and hydrogen absorption / desorption properties of Mg<sub>24</sub>Y<sub>3</sub>M (M = Ni, Co, Cu, Al) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, no. 18, pp. 8877–8887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.199>
6. Youn J. S., Phan D. T., Park C. M., Jeon K. J. Enhancement of hydrogen sorption properties of MgH<sub>2</sub> with a MgF<sub>2</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 20120–20124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.130>
7. Wang P. J., Fang Z. Z., Ma L. P., Kang X. D., Wang P. Effect of SWNTs on the reversible hydrogen storage properties of LiBH<sub>4</sub>–MgH<sub>2</sub> composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 5611–5616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.045>
8. Yang J., Sudik A., Siegel D. J., Halliday D., Drews A., Carter R., Wolverton C., Lewis G. J., Sachtler A., Low J., Faheem S. A., Lesch D., Ozolinš V. A Self Catalyzing Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie*, 2008, vol. 47, pp. 882–887. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200703756>
9. Li L., Jiang G., Tian H., Wang Y. Effect of the hierarchical Co@C nanoflowers on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 28464–28472. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.160>
10. Sadhasivama T., Kim H. T., Jung S., Roh S. H., Park J. H., Jung H. Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 72, pp. 523–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>
11. Ren J., Musyoka N. M., Langmi H. W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 289–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
12. Wood B., Stavila V., Poonyayant N., Heo T., Ray K. G., Klebanoff L. E., Udovic T. J., Lee J. R. I., Angboonpong N., Sugar J. D., Pakawatpanurut P. Nanointerface-driven reversible hydrogen storage in the nanoconfined Li–N–H system. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, vol. 4, pp. 1600803 (7). DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201600803>
13. Farha O. K., Yazaydin A. O., Eryazici I., Malliakas C. D., Hauser B. G., Kanatzidis M. G., Nguyen S. T., Snurr R. Q., Hupp J. T. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature Chemistry*, 2010, vol. 2, pp. 944–948. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.834>
14. Gómez-Gualdrón D. A., Wang T. C., García-Holley P., Sawelewa R. M., Argueta E., Snurr R. Q., Hupp J. T., Yildirim T., Farha O. K. Understanding volumetric and gravimetric hydrogen adsorption trade-off in metal–organic frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 33419–33428. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01190>
15. Ahmed A., Liu Y., Purewal J., Tran L. D., Wong-Foy A. G., Veenstra M., Veenstra M., Matzger A. J., Siegel D. J. Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, pp. 2459–2471. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE02477K>
16. GavriloVA N. V., Kudrjash V. I., Litvinov Yu. V., Harchenko E. L., Shalimov Yu. N. Evaluation of analytical possibilities methods for hydrogen determination in metals. *Alternative Energy and Ecology*, 2008, no. 8, pp. 10–26 (in Russian).
17. Madzhulo A. S., Gots I. Yu., Nechaev G. G., Kivokurcev A. Yu. Influence of magnetic field on dimensional effects of aluminum electrodes modified by samarium and hydrogen, their electrochemical and physical and chemical parameters. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2016, no. 1, pp. 24–31 (in Russian).
18. Fateev V. N., Alekseeva O. K., Korobcev S. V., Seregina E. A., Fateeva T. V., Grigor'ev A. S., Aliev A. Sh. Problems of hydrogen storage and storage. *Kimya Problemleri*, 2018, no. 4, pp. 453–483. DOI: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483> (in Russian).
19. Gots I. Yu., Klimov A. S., Madzhulo A. S., Nechaev G. G. Impact of the water ratio in the organic electrolyte on the diffusion-kinetic properties and structure of the alloy at the potentials of hydrogen sorption. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 3, no. 1 (67), pp. 66–72.
20. Dobrotvorskij M. A., Elec D. I., Dulya M. S., Evard E. A., Vojt A. P., Gabis I. E. Ways to activate aluminum hydride. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 4. Fizika. Himiya*, 2012, no. 1, pp. 15–23.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Лукьянова Виктория Олеговна** – аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный телефон: +7 (908) 553-96-85, e-mail: lukyanova.viky@yandex.ru

**Гоц Ирина Юрьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Материаловедение и биомедицинская инженерия», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный телефон: +7 (917) 207-10-50, e-mail: irina.gots@mail.ru

#### Библиографическое описание статьи

Лукьянова В. О., Гоц И. Ю. Анализ влияния величины катодной поляризации на количество сорбированного водорода Al-Sm сплавом из электрохимических измерений // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 4. С. 206–213. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-206-213>

#### For citation

Lukyanova V. O., Gots I. Yu. Analysis of the Influence of the Cathodic Polarization Value on the Amount of Hydrogen Sorption of Al-Sm with the Alloy of Electrochemical Measurements. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp.206–213 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-206-213>

УДК 541.136:519.21:53.088.3

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДВУХВЫБОРОЧНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ

М. А. Абатуров<sup>✉</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии  
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук  
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4*

<sup>✉</sup> E-mail: abatur@yandex.ru

Поступила в редакцию: 16.10.2020 / Принята: 30.10.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

Рассматриваются методические вопросы исследования шумов в электрохимических системах. Решается задача снижения разброса статистических оценок шумового сигнала. Исследование выполнялось на примере конкретных измерений стационарных шумов литиевого источника тока. Анализ проводился с использованием метода двухвыборочных дисперсий. Показано, что при соблюдении условий стационарности шумовые измерения электрохимических систем могут обеспечивать прецизионное качество результатов.

*Ключевые слова:* электрохимические шумы, случайные сигналы, вариации Аллана, статистический разброс.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

### The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises

Mikhail A. Abaturov<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6798-3756>, abatur@yandex.ru

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences  
Leninskiy prosp., 31 korp. 4, Moscow, 119071, Russia*

Received: 16 October 2020 / Accepted: 30 October 2020 / Published: 21 December 2020

The methodological issues of noise research in electrochemical systems are considered. The problem of reducing the spread of statistical estimation of the noise signal is solved. The study was conducted using specific stationary noises of a lithium battery. The analysis was performed using the two-sample dispersion method. It is shown that if the stationary conditions are met, noise measurements of electrochemical systems can provide the quality of results of high precision.

*Keywords:* electrochemical noise, random signals, Allan variations, statistical spread.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение шумовых процессов является перспективным направлением исследований в электрохимии. До последнего времени возможности таких исследований ограничивались повышенными требованиями к измерительной аппаратуре. Современная цифровая техника предоставляет широкие возможности для решения таких задач,

и исследования в области электрохимических шумов в настоящее время становятся доступными и приобретают актуальность [1, 2].

Применение шумовых сигналов в электрохимии сопряжено с решением ряда специфических проблем. Прежде всего, необходимо учитывать, что шумовые сигналы принципиально отличаются от строго детерминированных сигналов и имеют случай-

ный характер. Статистические оценки такого сигнала могут принимать любое произвольное значение из всего допустимого диапазона, что приводит к неприемлемо большому разбросу и неопределённости оценок.

Для снижения статистического разброса необходимо существенно увеличивать продолжительность измерения, но полностью его исключить принципиально невозможно. Это обусловлено самой природой случайного сигнала. Более того, при достаточно продолжительных измерениях в реальных системах неизбежно возникает проблема нестационарности, и в таких условиях статистическое усреднение будет давать некорректные результаты. Это ограничивает возможности дальнейшего снижения разброса.

Указанные проблемы (неопределённость статистических оценок и нестационарность реальных систем) ограничивают эффективность этих методов в целом и в электрохимии в частности.

Целью настоящей работы является рассмотрение и обоснование возможностей реального снижения статистического разброса при измерении электрохимических шумов. При этом ставится задача провести такое рассмотрение с использованием методов статистического анализа на примере конкретной электрохимической системы.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Объект исследования*

В качестве объекта исследования в работе были использованы серийно выпускаемые литиевые элементы Li-MnO<sub>2</sub>. Технология производства таких источников тока достаточно хорошо отлажена, и они отличаются высокой воспроизводимостью своих параметров. Кроме того, эти элементы в режиме разомкнутой нагрузочной цепи (т. е. без подключения нагрузки) характеризуются невысоким, но достаточно стабильным уровнем собственных шумов. При таком режиме отсутствуют избыточные шумы разрядных или релаксационных процессов [3].

Данные элементы удобно использовать в качестве некоего универсального эталонного образца при отладке различных методик исследования электрохимических шумов.

В настоящем исследовании использовались соответствующие литиевые элементы конкретного типа CR2032. Элементы длительное время перед измерениями и во время измерений находились в стабильном состоянии в режиме разомкнутой цепи.

### *Измерительная установка*

Измерения шумового сигнала проводились на специально разработанной установке. Для регистрации предельно малых сигналов на уровне фундаментальных тепловых шумов в установке использовался предварительный прецизионный усилитель, собранный на малошумящей микросхеме (AD 8599). Усиленный до необходимого уровня сигнал далее поступал на стандартную систему сбора данных DAC (L-card, LTR-24). После оцифровки (24 бит, 610 Гц) данные вводились через порт USB в ПК с последующей записью в его память. Схема установки и процедура измерений были подробно описаны в работе [4].

Измеренный и записанный таким образом массив данных являлся предметом последующего рассмотрения и анализа. При вышеуказанной частоте оцифровки 610 Гц и при длительности записи 0.5 ч объем данных составлял величину 610 Гц × 1800 с ~ 1 × 10<sup>6</sup> точек. Это достаточно большой массив, но, тем не менее, он вполне доступен для обработки средствами обычного офисного ПК на базе Windows 10 без привлечения специализированных вычислительных систем. Обработка, анализ и визуализация результатов в настоящей работе выполнялись с помощью универсального математического пакета MathCAD-14.

### *Результаты измерений*

Исходно записанный шумовой сигнал имел довольно сложную структуру и в «сыром» виде был малопривлекателен для стати-

стического анализа. Запись сигнала была подвергнута предобработке, заключающейся в обычной в таких случаях процедуре детрендрования и вычленения стационарной составляющей шума [5]. Подготовленный таким способом сигнал, как видно из графика, приведенного на рис. 1, представлял достаточно стабильный случайный шум.

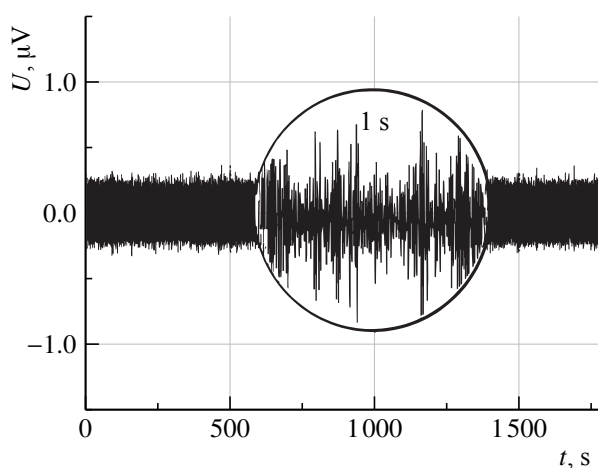


Рис. 1. Запись шумового сигнала, измеренного на электрохимической системе после предобработки и выделения стационарной составляющей

Fig. 1. The recording of the noise signal measured in the electrochemical system after preprocessing and stationary component isolation

Оценка интенсивности такого сигнала в силу его хаотического характера неизбежно подвержена соответствующему статистическому рассеянию. При малой длительности измерения (см. рис. 1, врезка 1 с) величина этого рассеяния будет недопустимо большой. Разброс значительно уменьшится, если оценку делать по всему доступному временному интервалу. Но при этом возникает вопрос о достоверности и адекватности результата при таких длительных временах, что требует подробного рассмотрения.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Метод анализа

Проблема разброса оценок в метрологии имеет ключевое значение. Исследование зависимости разброса от длительности

сти измерения, в течение которого производится осреднение результата, позволяет выявить природу ошибок и установить пределы достоверных измерений.

Для выполнения такого анализа обычно используют метод двухвыборочной дисперсии или вариации Аллана [6]. Этот метод основан на вычислении дисперсии не самих отклонений результатов оценки от среднего значения, как это делается при определении классической выборочной дисперсии, а взаимных отклонений двух соседних результатов в последовательной серии измерений.

Соответствующее выражение для двухвыборочной дисперсии  $\sigma(\tau)^2$  для длительности измерения  $\tau$  можно записать в следующем виде [7]:

$$\sigma(\tau)^2 = \Sigma[u_{k+1}(\tau) - u_k(\tau)]^2 / 2(N - 1),$$

где  $u_{k+1}(\tau)$  и  $u_k(\tau)$  – результаты измерений с номером  $k + 1$  и  $k$  длительностью  $\tau$  в последовательной серии из  $N$  измерений. Суммирование производится по всем выборкам серии от  $k = 1$  до  $k = N - 1$ .

Описанный метод двухвыборочных дисперсий был применен в настоящей работе для анализа результатов измерения шумов.

### Результат анализа и обсуждение

График зависимости двухвыборочной дисперсии от длительности измерения показан на рис. 2. Величина дисперсии дана в относительных единицах, что позволяет оценивать разброс в процентном отношении. Временная зависимость охватывает достаточно широкий диапазон 0.1–1000 с.

Видно, что при малых временах ( $\sim 0.1$  с) величина разброса достаточно велика ( $\sim 20\%$ ) и сопоставима с самой измеряемой величиной. Далее, при увеличении длительности измерения, разброс медленно, но закономерно снижается по степенному закону  $\tau^{-1/2}$ . На этом участке разброс обусловлен случайным характером сигнала, и его величину можно снижать за счет увеличения длительности измерения. При этом коррект-

ность достигаемой прецизионности не будет нарушаться.

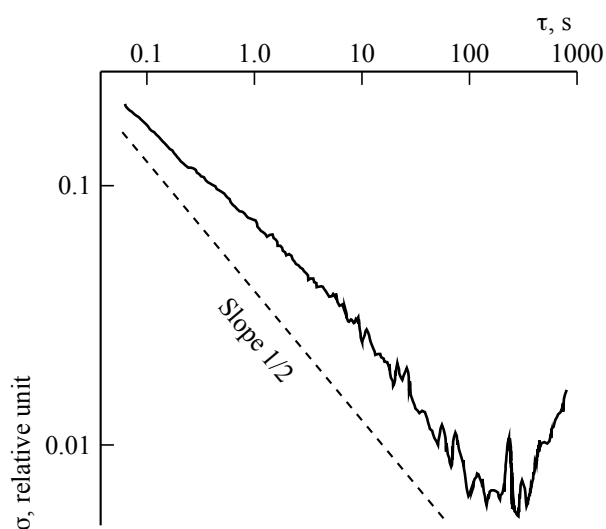


Рис. 2. Зависимость двухвыборочной дисперсии  $\sigma$  от длительности измерения  $\tau$  для шумового сигнала электрохимической системы

Fig. 2. The dependence of the two-sample variance  $\sigma$  on the measurement duration  $\tau$  for the noise signal of the electrochemical system

При достаточно длительных измерениях, больше 100 с, наблюдается нарушение линейного характера зависимости, и в этом случае методы статистического усреднения уже неприменимы. На таких временах начинают проявляться ранее неучтенные факторы, такие как нестабильность самой системы, изменчивость внешних условий и пр.,

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при базовом бюджетном финансировании в соответствии с текущим планом лаборатории электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

что ограничивает предельно достижимую погрешность измерения. В данном случае такой предел, как видно из графика (см. рис. 2), составляет величину порядка 1%, что вполне приемлемо для проведения большинства исследований в электрохимии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования электрохимических шумов на примере литиевого источника тока позволили получить следующие результаты:

1) показано, что квазистационарные электрохимические шумы могут быть проанализированы методом двухвыборочных дисперсий Аллана;

2) установлено, что кривая зависимости дисперсии от времени измерения имеет типичный вид с ниспадающим  $1/2$  степенным характером;

3) достигнута в течение  $\sim 100$  с предельно возможная точность  $\sim 1\%$  статистической оценки шумового сигнала в условиях конкретного эксперимента;

4) сделан вывод о возможности проведения исследований электрохимических шумов на прецизионном уровне при соблюдении условий стационарности.

Результаты проведенного исследования могут быть полезны при проведении шумовых исследований как в фундаментальной, так и в прикладной области.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out with basic budget funding in accordance with the current plan of the electrocatalysis laboratory of the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uzundal C. B., Ulgut B. A method for voltage noise measurement and its application to primary batteries // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165. P. A2557–A2562.  
2. Maizia R., Dib A., Thomas A., Martemianov S. Statistical short-time analysis of electrochemical noise

generated within a proton exchange membrane fuel cell // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 1649–1660.

3. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO<sub>2</sub>

primary lithium battery // *J. Solid State Electrochem.* 2018. Vol. 22. P. 3597–3606.

4. Абатуров М. А. Методика регистрации флуктуационно-шумовых сигналов напряжения химических источников тока // *Естественные и технические науки*. 2018. № 2. С. 12–16. DOI: <https://www.doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>

5. Абатуров М. А., Сиротинский Ю. В. Методика преобработки сигнала при флуктуационно-шумовых исследованиях литиевых химических источ-

ников тока // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 1. С. 8–12. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-1-8-12>

6. Аллан Д. У. Вариации Аллана: история создания, преимущества и недостатки, основные области применения // *Гироскопия и навигация*. 2015. № 4 (91). С. 3–28. DOI: <https://www.doi.org/10.17285/0869-7035.2015.23.4.003-028>

7. ГОСТ 8.567-2014. Измерения времени и частоты. М.: Стандартиформ, 2014. 14 с.

## REFERENCES

1. Uzundal C. B., Ulgut B. A method for voltage noise measurement and its application to primary batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, pp. A2557–A2562.

2. Maizia R., Dib A., Thomas A., Martemianov S. Statistical short-time analysis of electrochemical noise generated within a proton exchange membrane fuel cell. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 1649–166.

3. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO<sub>2</sub> primary lithium battery. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 3597–3606.

4. Abatur M. A. Method of registration of fluctuation-noise signals of chemical current sources. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and

technical Sciences], 2018, no. 2, pp. 12–16 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>

5. Abatur M. A., Sirovinskiy Yu. V. Method of signal preprocessing in fluctuation-noise studies of lithium chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 8–12 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-1-8-12>

6. Allan D. U. Allan's variations: the history of creation, advantages and disadvantages, main applications. *Гироскопия и навигация* [Gyroscopy and Navigation], 2015, no. 4 (91), pp. 3–28 (in Russian).

7. GOST 8.567-2014. *Izmereniya vremeni i chastoty* [State Standard 8.567-2014. Time and frequency measurements]. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 14 p. (in Russian).

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

**Абатуров Михаил Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрокатализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук (Москва). Телефон: +7 (916) 293-22-74, e-mail: [abatur@yandex.ru](mailto:abatur@yandex.ru)

### Библиографическое описание статьи

Абатуров М. А. Применение метода двухвыборочных дисперсий для анализа электрохимических шумов // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 4. С. 214–218. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>

### For citation

Abatur M. A. The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 214–218 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-214-218>



УДК 541.135

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СМЕСИ  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ БЕСКАПИЛЛЯРНОГО  
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ СЕПАРАТОРА ГЕРМЕТИЧНОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО  
АККУМУЛЯТОРА**

**А. А. Избасарова, М. М. Бурашникова**<sup>✉</sup>

*ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

<sup>✉</sup> E-mail: burashnikova\_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.09.2020 / Принята: 14.09.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

В работе рассмотрены наиболее значимые свойства формовочных растворов на основе смеси поливинилиденфторида и полистирола для процесса бескапиллярного электроформования нетканых материалов. Показано, что материал, полученный из смешанного раствора поливинилиденфторида и полистирола в соотношении компонентов 0.75 : 0.25, является наиболее крупнопористым, диаметр волокон находится в наиболее широком диапазоне от 0.14 до 2.8 мкм, причем наблюдается ветвление волокон. Использование сепаратора на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы и данного материала повысило эффективность кислородного цикла.

*Ключевые слова:* сепаратор, бескапиллярное электроформование, пористая структура, герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene  
by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator**

**Aniia A. Izbasarova**, <https://orcid.org/0000-0002-7783-3655>, [anya.sapisheva@yandex.ru](mailto:anya.sapisheva@yandex.ru)  
**Marina M. Burashnikova**<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

*Saratov State University  
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

Received: 01 September 2020 / Accepted: 14 September 2020 / Published: 21 December 2020

The paper considers the most significant properties of moulding solutions based on a mixture of polyvinylidene fluoride and polystyrene for the process of capillary-free electrospinning nonwoven materials. It has been shown that the material obtained from the mixed solution of polyvinylidene fluoride and polystyrene in the ratio of components 0.75 : 0.25 is the largest porous, the diameter of the fibers is in the widest range from 0.14 to 2.8 μm, and branching of the fibers is observed. The use of an absorptive glass matrix separator and this material improved the oxygen cycle efficiency.

*Keywords:* separator, capillary-free electrospinning, porous structure, valve-regulated lead-acid battery.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**DOI:** <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач при создании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) является выбор сепарационных материалов, которые смогли бы

создать единое межэлектродное пространство, позволяющее достаточно эффективно управлять газодиффузионным потоком.

Сепаратор – одно из главных составляющих ГСКА, поэтому он должен выпол-

нять следующие функции: абсорбировать электролит, обеспечивать легкий транспорт ионов  $H^+$  и молекул  $H_2O$ , способствовать реализации газовых циклов с помощью рабочих электродов.

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура. Для эффективного поглощения кислорода в аккумуляторе необходимо, чтобы пористая структура сепаратора была согласована с пористой структурой рабочих электродов. При оптимальном соотношении структуры пор сепаратора и электродов формируется единая газожидкостная сеть в межэлектродном зазоре, обеспечивающая фильтрационный механизм переноса газа к поверхности электрода [1].

В настоящее время в качестве сепараторов в ГСКА в основном используются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Но они не отвечают полностью всем требованиям, предъявляемым к сепараторам ГСКА [2]. Поэтому модифицирование или поиск новых материалов сепараторов весьма актуален. Одним из приоритетных способов модифицирования АСМ сепараторов с целью управления транспортом кислорода и улучшения компрессионных и уплотняющих свойств сепаратора является использование многослойных сепараторов АСМ-мембранный «сэндвич» с полимерной мембраной.

Одним из методов получения полимерных волокнистых материалов является процесс бескапиллярного электроформования [3]. Характерные особенности процесса – возможность использования разнообразного сырья и универсальность его технологического оборудования, позволяющие формировать волокнистые материалы очень широкого ассортимента и назначения.

Целью нашего исследования является получение полимерного волокнистого материала из смеси поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного

электроформования для модифицированного сепаратора ГСКА

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись растворы смесей полимеров поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» Россия, ТУ 2213-012-13693708-2004) и полистирол (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия ТУ 2214-126-05766801-2003) в разном соотношении и нетканые волокнистые материалы на их основе, а также макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с сепараторами на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы (АГМ, АО Тюменский аккумуляторный завод, Россия) и полученных волокнистых полимерных материалов. В качестве контрольного варианта использовались ячейки с АСМ сепаратором без полимерной пленки.

Растворы смесей полимеров полистирола (ПС) и Ф-2М заданных концентраций в смеси растворителей диметилформамида (ДМФА) и бутилацетата (БА) готовили по точным ( $\pm 0.0001$ ) навескам сухих полимеров. Взвешивание проводилось с помощью весов OHAUS Pioneer PA114C (OHAUS, Швейцария). Растворение проводили последовательно при температуре  $50^\circ C$  с использованием магнитной мешалки (400–600 об./мин) IKA RCT BASIC (IKA, Германия). Время растворения 120 мин. Далее в полученные растворы вводили добавку хлорида лития ( $0.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) для повышения электропроводности.

Вязкость растворов определяли при помощи цифрового ротационного вискозиметра системы Брукфильда (HAAKE Viscotester D, Испания).

Определение поверхностного натяжения растворов проводили на тензиометре Kruss 20S Easy Dyne (Германия) по методу пластины (метод Вильгельми).

Электропроводность растворов полимеров измеряли при помощи кондуктометра ЭКСПЕРТ-002 (НТФ Вольта, Россия).

Получение волокнистого материала осуществлялось методом бескапиллярного электроформования на установке NSLAB 200S фирмы Elmagco (Чехия). Электроформование осуществляли при напряжении 82 кВ при межэлектродном расстоянии 16 см. Формование волокон осуществляли с поверхности четырехструнного электрода или цилиндрического электрода, частично погруженного в прядильный раствор. Скорость вращения формовочного электрода составляла в зависимости от вязкости раствора 1–16 об./мин. Скорость движения подложки была минимальной (0.08 м/мин). В качестве подложки применяли спанбонд – полипропиленовый нетканый материал плотностью 60 г·м<sup>-2</sup>. Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 прогонов. Температура в камере установки, где проводилось электроформование, поддерживалась на уровне 20±3°C, относительная влажность – на уровне 10±±5%, для чего применялась климатическая установка фирмы Munters (Швеция).

Изучение морфологии поверхности исследуемых волокнистых материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия).

Для определения пористой структуры нетканого материала использовался анализатор Porometer 3GzhQuantachrome (США).

При проведении исследования ионизации кислорода использовались положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленные на ОАО «Электроисточник» (Саратов, Россия).

В качестве кислородгенерирующего электрода использовался образец, вырезанный из положительного электрода. В качестве газопоглощающих электродов служили образцы, вырезанные из отрицательного электрода.

Для проведения эксперимента использовалась специальная методика, которая описана в работе [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На характер процесса электроформования влияют различные факторы, например, такие как: выбор сырья, состав и свойства формовочных растворов или расплавов, аппаратурные характеристики и ряд технологических факторов. Большое влияние на процесс электроформования волокон оказывают поверхностное натяжение, динамическая вязкость, удельная объемная электропроводность и концентрация формовочного раствора.

Первой стадией исследования возможности получения волокнистого материала методом электроформования является стадия выбора растворителя для полимера.

Наиболее обобщёнными технологическими требованиями к растворителю при переработке полимеров методом электроформования являются: минимальные пожаровзрывоопасность (температура вспышки более 0°C) и токсичность, температура кипения в интервале 80–200°C, давление насыщенных паров в интервале 0.35–10 кПа при 20°C и низкая гигроскопичность [5, 6].

Для изучения возможности получения методом электроформования волокнистых материалов на основе смеси полимеров Ф-2М и полистирола предварительно были выбраны диметилформамид и бутилацетат.

Процесс электроформования химических волокон возможен в случае термодинамической и технологической совместимости полимера и растворителя.

С термодинамической точки зрения под совместимостью компонентов понимается способность к образованию однородной и однофазной, термодинамически устойчивой системы, с технологической – отсутствие расслоения в определённом диапазоне концентраций при определённой температуре в течение процесса электроформования.

Для выбора наиболее оптимального растворителя была проведена оценка термодинамической совместимости полимера и растворителя по методу Смолла–Ван-Кревелена [7, 8].

Растворимость полимера в данной органической жидкости может реализоваться при условии:

$$k = (\delta_s - \delta_p)^2 \leq 1.2 \text{ кал}\cdot\text{см}^{-3} = 5.0 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3},$$

где  $k$  – константа уравнения теплоты смешения полимера и растворителя;  $\delta_s$  – рассчитанный параметр растворимости растворителя;  $\delta_p$  – рассчитанный параметр растворимости полимера.

Для расчета параметра растворимости  $\delta_p$  используется формула

$$\delta_p = \rho \sum \gamma_i / M_0,$$

где  $\rho$  – плотность аморфного изотропного полимера;  $M$  – молярная масса элементарного звена полимерной цепи;  $\sum \gamma_i$  – сумма молярных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в состав элементарного звена.

Параметр растворимости растворителя  $\delta_s$  рассчитывается по формуле

$$\delta_s = ((\Delta H R \cdot T) / V_m)^{0.5},$$

где  $\Delta H$  – скрытая теплота испарения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $V_m$  – молярный объём.

По рассчитанным параметрам растворимости были вычислены константы уравнения теплоты смешения полимера и растворителя. Полученные данные приведены в табл. 1.

На основании расчетных данных видно, что предпочтительно использовать смешанный растворитель для получения растворов смесей полимеров различного состава. Это также позволит снизить температуру кипения, повысить давление насыщенных паров по сравнению с чистым ДМФА, повысить диэлектрическую проницаемость по сравнению с чистым БА. Поэтому в качестве рас-

Таблица 1 / Table 1

Термодинамическая совместимость полимера и растворителя

Thermodynamic compatibility of polymer and solvent

Полимер	$\delta_p$ , кал·см <sup>-3</sup>	Растворитель	$\delta_s$ , кал·см <sup>-3</sup>	$k^0 =$ $(\delta_s - \delta_p)^2$
Смесь Ф-2М:ПС (0.5:0.5)	10.57	ДМФА	11.8	1.5
		БА	8.48	4.3
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.23
		ДМФА/БА 2:1	10.65	0.0064
Смесь Ф-2М:ПС (0.25:0.75)	9.74	ДМФА	11.8	4.2
		БА	8.48	1.58
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.12
		ДМФА/БА 2:1	10.65	0.83
Смесь Ф-2М:ПС (0.75:0.25)	11.04	ДМФА	11.8	0.58
		БА	8.48	6.55
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.90
		ДМФА/БА 2:1	10.65	0.15
Смесь Ф-2М:ПС (0.75:0.25)	11.04	ДМФА/БА 1:2	9.53	1.7

творителя была использована смесь ДМФА и БА в соотношении 1:1.

Для полученных растворов не наблюдалось расслоение в исследуемом диапазоне концентраций за исключением растворов смеси полимеров Ф2-М:ПС в соотношении 0.25:0.75.

Зависимости физико-химических характеристик формовочных растворов от концентрации полимера представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости формовочных растворов.

Повышение концентрации полимера приводит к небольшому увеличению поверхностного натяжения растворов. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера, но в основном определяется добавкой хлорида лития.

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические характеристики формовочных растворов

Physical-chemical characteristics of solutions for electrospinning

Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, Па·с ( $t = 25^\circ\text{C}$ )	Электропроводность, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ ( $t = 25^\circ\text{C}$ )	Поверхностное натяжение, $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	8	0.03	0.0082	26
	10	0.058	0.0080	26
	12	0.085	0.0083	27
	15	0.186	0.0076	27
	17	0.282	0.0067	28
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	8	0.044	0.0098	28
	10	0.074	0.0086	32
	12	0.151	0.0082	37
	15	0.292	0.0075	40
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	8	0.063	0.0078	25
	10	0.101	0.0072	26
	12	0.183	0.0071	27
	15	0.544	0.0072	26
	17	0.762	0.0068	27

На рис. 1 показана зависимость динамической вязкости растворов смеси полимеров Ф-2М и полистирола от концентрации. Видно, что наиболее вязким из растворов смесей полимеров Ф-2М и ПС является раствор с наиболее высоким содержанием Ф-2М.

Необходимо отметить, что для всех растворов резкое повышение вязкости растворов наблюдается при концентрации свыше 12 мас. %.

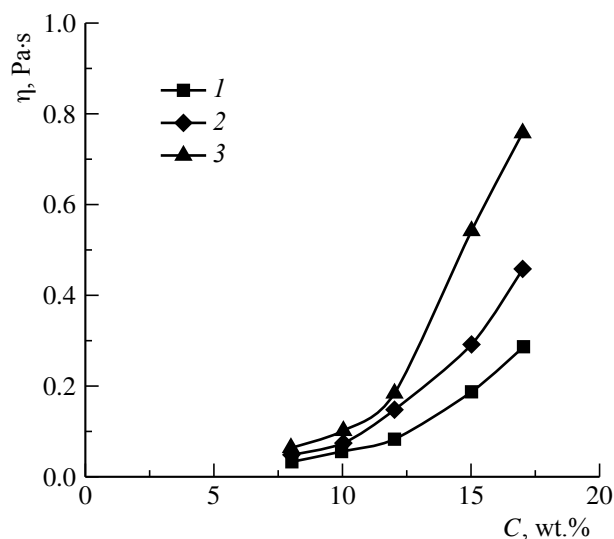


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов от концентрации полимера: 1 – Ф-2М:ПС (0.25 : 0.75), 2 – Ф-2М:ПС (0.5 : 0.5), 3 – Ф-2М:ПС (0.75 : 0.25). Растворитель ДМФА : БА (1 : 1)

Fig. 1. Dependence of dynamic viscosity of solutions on polymer concentration. 1 – F-2M : PS (0.25 : 0.75), 2 – F-2M : PS (0.5 : 0.5), 3 – F-2M : PS (0.75 : 0.25). Solvent DMF : BA (1 : 1)

#### Свойства полученных нетканых волокнистых материалов

На следующем этапе работы были получены волокнистые материалы методом бескапиллярного электроформования из исследуемых растворов полимеров. Из растворов смесей полимеров Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5) и Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25) с концентрацией 8 мас. % не наблюдалось устойчивого электроформования. Для концентрации 15, 17 мас. % в растворах Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75) также не наблюдалось устойчивого электроформования.

Морфология поверхности волокнистых полимерных материалов изучалась методом СЭМ.

На рис. 2 в качестве примера представлены микрофотографии образцов полученных волокнистых материалов из растворов с концентрацией полимера 12 мас. %. В табл. 3 приведены данные по диаметру волокон полученных материалов.

Увеличение вязкости приводит к увеличению диаметра волокна. Для матери-

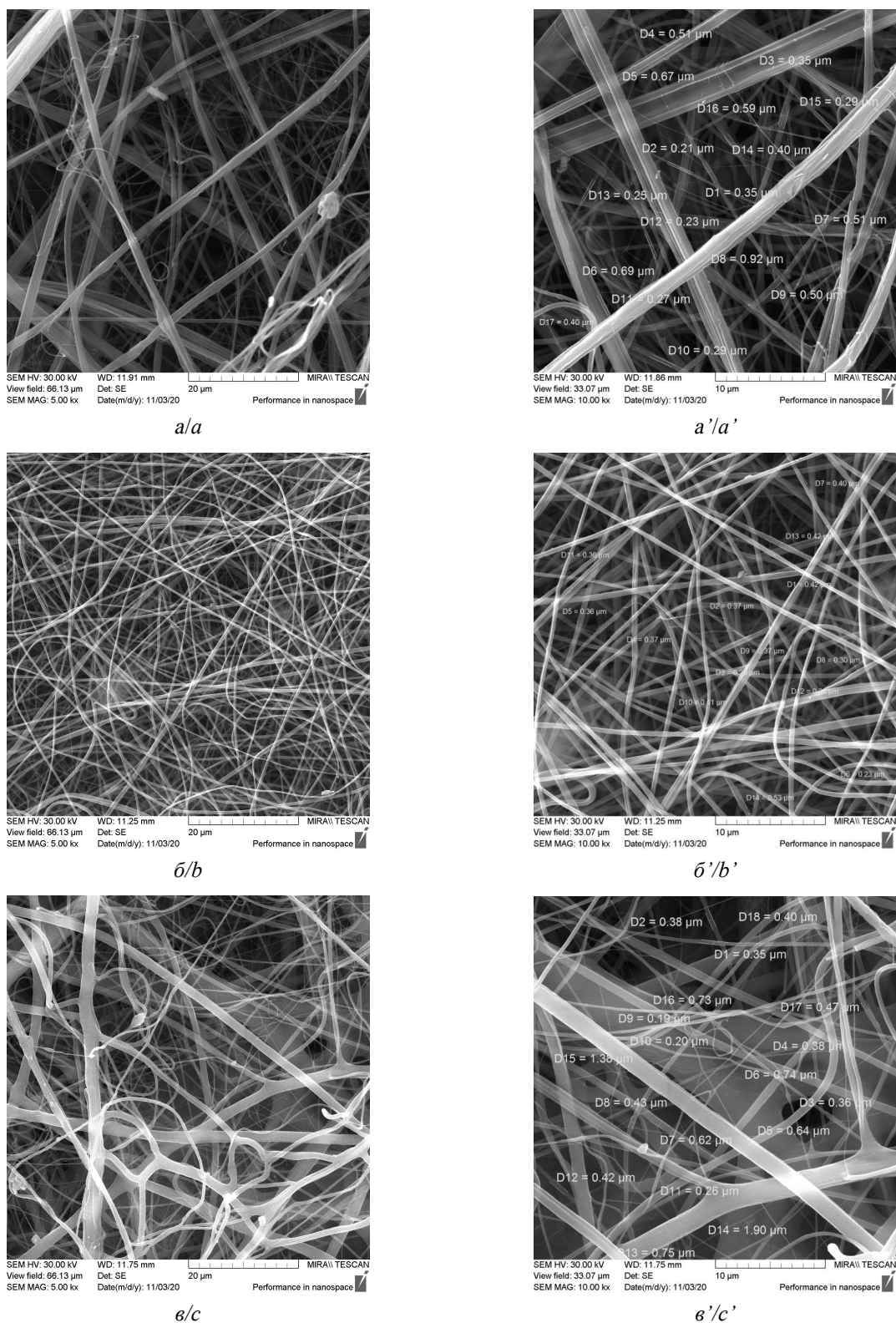


Рис. 2. СЭМ изображения волокнистых полимерных материалов, полученных из растворов смеси полимеров с концентрацией 12 мас.% при различных увеличениях: *a, a'* – Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75); *б, б'* – Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5); *в, в'* – Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)

Fig. 2. SEM images of fibrous polymeric materials obtained from solutions of a mixture of polymers with a concentration of 12 wt% at various magnifications: *a, a'* – F-2M : PS (0.25 : 0.75); *b, b'* – F-2M : PS (0.5 : 0.5); *c, c'* – F-2M : PS (0.75 : 0.25)

ла, полученного из смешанного раствора Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75), диаметр волокон находится в диапазоне 0.22–0.61 мкм. Однако наблюдается склеивание волокон (диаметр агломерата достигает 2 мкм). Из раствора Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5) формируются практически бездефектные волокна. Для материала, полученного из смешанного раствора Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25), диаметр волокон находится в наиболее широком диапазоне от 0.14 до 2.8 мкм, причем наблюдается ветвление волокон.

Данные о влиянии природы полимера и концентрации формовочного раствора на диаметр пор полученных материалов представлены в табл. 4.

Увеличение концентрации раствора и соответственно его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства. Одновременно наблюдается увеличение диаметра пор. Наиболее крупные поры формиру-

**Таблица 3 / Table 3**

Влияние динамической вязкости полимерных растворов на диаметр волокна

Influence of dynamic viscosity of polymer solutions on fiber diameter

Полимер	Динамическая вязкость, $\eta$ , Па·с	Диапазон диаметров волокон, мкм
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	0.0085	0.22–0.61
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	0.151	0.18–0.53
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	0.183	0.14–2.8

ются при получении материала из раствора смеси полимеров Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25) с концентрацией 17 мас. %, их диаметр составляет 5.55–6.24 мкм.

#### Эффективность ионизации кислорода

Эффективность ионизации кислорода оценивалась как отношение тока восстановления кислорода ( $I_{\text{полг}}$ ) на свинцовом элек-

**Таблица 4 / Table 4**

Влияние вязкости формовочных растворов на пористость, количество пор  $N \cdot \text{см}^{-2}$ , площадь поверхности пор ( $S$ ), объем пор ( $V$ ), диаметр пор волокнистых материалов. Электрод – цилиндр для смеси Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5), струна для смеси Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75) и Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)

The effect of viscosity of solutions on porosity, pore number  $N \cdot \text{cm}^{-2}$ , pore surface area ( $S$ ), pore volume ( $V$ ), pore diameter of fibrous materials. Electrode – cylinder for mixture of polymers F-2M : PS (0.5 : 0.5), string for mixture of polymers F-2M : PS (0.25 : 0.75) and F-2M : PS (0.75 : 0.25)

Полимер	C, мас.%	$\eta$ , Па·с	Пористость, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$N \cdot 10^{-7}$ , $\text{см}^{-2}$	$S \cdot 10^4$ , $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$V \cdot 10^4$ , $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$	Диаметр пор, мкм		
							минимальный	средний	максимальный
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	8	0.03	0.760	22.9	17.8	7.60	0.37	0.82	1.51
	10	0.058	0.463	13.1	10.90	4.63	0.40	1.35	2.10
	12	0.085	0.119	0.396	1.06	1.19	1.20	1.70	2.30
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	10	0.074	–	–	–	–	0.39	1.04	2.04
	12	0.151	0.8046	22.9	17.45	8.05	0.38	1.14	2.44
	15	0.292	0.1286	0.318	1.01	1.29	1.94	2.03	2.69
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	17	0.456	0.1258	0.219	0.829	1.26	2.25	2.53	3.10
	10	0.101	0.130	0.205	0.824	1.31	2.28	2.81	2.95
	12	0.183	0.085	0.063	0.476	1.02	3.93	4.15	4.29
	15	0.544	0.067	0.023	0.203	0.676	5.91	6.04	6.15
	17	0.762	0.093	0.031	0.275	0.938	5.55	6.15	6.24

троде в потенциостатических условиях к току выделения кислорода ( $I_{\text{выд}}$ ), который подается в систему сепаратор – электрод.

Электродные блоки собирались с расположением полимерной волокнистой пленки с обеих сторон от АСМ сепаратора, а также использовался только АСМ сепаратор (контрольный вариант).

Данные по эффективности процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.25 : 0.75) представлены на рис. 3.

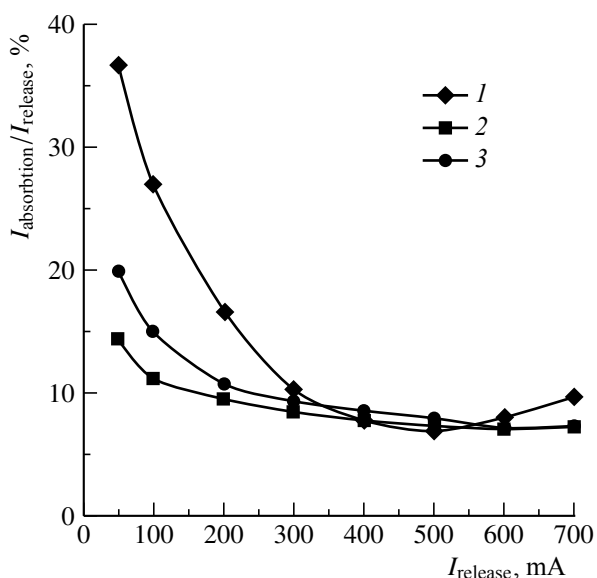


Рис. 3. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.25 : 0.75), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 8, 3 – 12. Формовочный электрод – струна

Fig. 3. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F-2M : PS (0.25 : 0.75), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 8, 3 – 12. Forming electrode – string

Из рис. 3 видно, что эффективность ионизации кислорода практически на уровне контрольного варианта. Это связано с тем, что этот материал характеризуется мелкопористой структурой (размер пор 0.4–1.7 мкм).

На рис. 4 приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.5 : 0.5). По этим данным видно, что

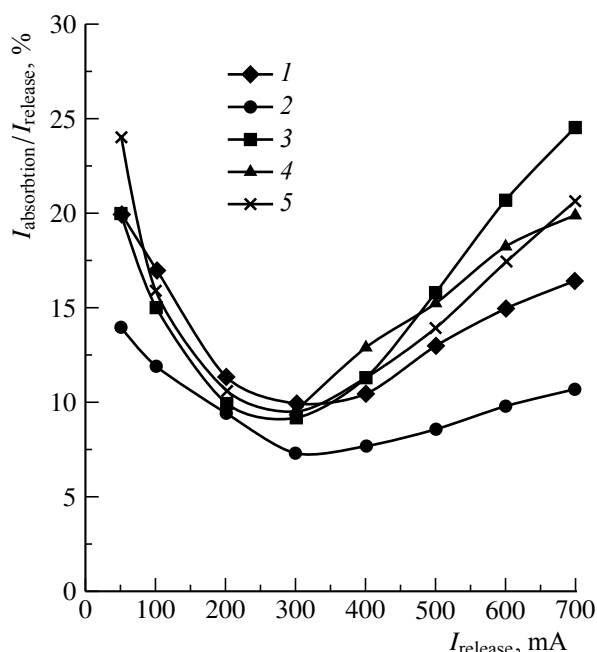


Рис. 4. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.5 : 0.5), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 4. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F-2M : PS (0.5 : 0.5), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Forming electrode – cylinder



увеличение концентрации раствора выше 10 мас. % приводит к формированию волокнистого материала, который повышает эффективность ионизации кислорода при токах его выделения выше 300 мА. Использование волокнистого материала, полученного из раствора с концентрацией 10 мас. %, привело к незначительному снижению эффективности ионизации.

На рис. 5 приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа

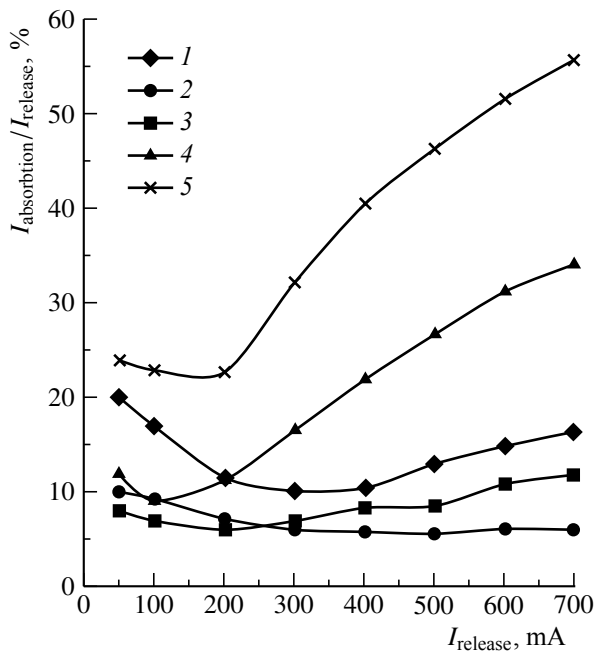


Рис. 5. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.75:0.25), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Формовочный электрод – струна

Fig. 5. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F2M: PS (0.5:0.5), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Forming electrode – string

на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.75:0.25).

В данном случае материалы, полученные из растворов с концентрацией 10 и 12 мас. %, показали эффективность ионизации ниже, чем у АСМ. Увеличение эффективности ионизации кислорода при выделении тока выше 200 мА наблюдалось при использовании волокнистого материала, полученного из раствора с концентрацией 15 мас. %. Повышение эффективности ионизации кислорода на всех токах его выделения наблюдалось в макете с использованием полимерного материала, полученного из формовочного раствора с концентрацией 17 мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бескапиллярного электроформования получены волокнистые полимерные материалы на основе смесей поливинилиденфторида Ф-2М и полистирола. С использованием расчетных и экспериментальных методов проведена оценка растворимости полимеров: Ф-2М и ПС в смеси растворителей ДМФА/БА в различных соотношениях. Показано, что при определенном соотношении компонентов в растворах с ограниченной термодинамической совместимостью обеспечивается технологическая совместимость, позволяющая перерабатывать растворы по технологии бескапиллярного ЭФ. Исследование пористой структуры полученных материалов показало, что увеличение концентрации раствора полимера приводит к увеличению размера пор. Исследована эффективность ионизации в макете свинцово-кислотного аккумулятора с модифицированным сепаратором на основе АСМ и полимерным волокнистым материалом. Наиболее высокие результаты были получены при использовании полимерного материала на основе смеси Ф-2М: ПС (0.75:0.25), полученного из раствора с концентрацией 17 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семькин А. В., Горбачева Н. Ф. Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 132 с.
2. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004. 567 с.
3. Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Тонкие химические технологии. 2008. Т. 3, № 5. С. 3–18.
4. Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 73–86.
5. Руководство по обслуживанию NSLAB, производственная серия 200/500. Elmarco s.r.o. Либерец, Чехия, 2011. 122 с.
6. Бокша М. Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 24 с.
7. Щербина Л. А., Геллер Б. Э., Геллер А. А. Априорная оценка некоторых физико-химических свойств пленко- и волокнообразующих полимеров. Могилев: Могилевский государственный университет продовольствия, 2008. 136 с.
8. Кондратов А. П., Журавлева Г. Н. Физика и химия материалов и технологических процессов. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. 52 с.

REFERENCES

1. Khomskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Makrokinetika gazovyh ciklov v germetichnyh akkumuljatorah* [Macrokinetics of gas cycles in sealed batteries]. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 2008. 132 p. (in Russian).
2. Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. ELSEVIER, 2004. 567 p.
3. Filatov I. Y., Filatov Y. N., Yakushkin M. S. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. *Fine Chemical Technologies*, 2008, vol. 3, no. 5, pp. 3–18.
4. Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Efficiency of oxygen ionization in the mock-up of a lead-acid battery with use separator from absorptive glass matrix and non-woven fibrous materials based on polyvinylidene fluoride and polystyrene. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 73–86.
5. *Service manual NSLAB, production series 200/500. Elmarco s.r.o.* Liberec, Czech Republic, 2011. 122 p.
6. Boksha M. Yu. *Solvent as a prescription factor for controlling the process of processing and combining polymers*: Diss. Cand. Sci. (Techn.) Moscow, 2010. 24 p.
7. Shcherbina L. A., Geller B. E., Geller A. A. *A priori assessment of some physical and chemical properties of film and fiber-forming polymers*. Mogilev, Mogilev State University of Food Technologies Publ., 2008. 136 p.
8. Kondratov A. P., Zhuravleva G. N. *Physics and chemistry of materials and technological processes*. Moscow, Moscow State University of Printing Arts named after Ivan Fedorov Publ., 2016. 52 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Избасарова Ания Айдаровна** – аспирант кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: anya.sapisheva@yandex.ru

**Бурашникова Марина Михайловна** – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: burashnikova\_mm@mail.ru

**Библиографическое описание статьи**

Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Получение волокнистого полимерного материала из смеси поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного электроформования для сепаратора герметичного свинцово-кислотного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 4. С. 219–229. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>

**For citation**

Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp.219–229 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>

Редактор *И. А. Кочкаева*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Технический редактор *Т. А. Трубникова*  
Корректор *Т. А. Трубникова*

---

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»  
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

---

Подписано в печать 15.12.2020. Подписано в свет 21.12.2020. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.76 (7.25). Тираж 500. Заказ 111-Т. Цена свободная.

---

Издательство Саратовского университета.  
410012, Саратов, Астраханская, 83.  
Типография Саратовского университета.  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005 2 0004