

УДК 544.6.076.32

**ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
ЧАСТЬ 1. ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД, ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ
И ДРУГИЕ КОММЕРЦИАЛИЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

А. С. Истомина¹, О. В. Бушкова^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН
620990, Россия, Екатеринбург, Первомайская, 91

²Центр 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: 30.09.2020

Обсуждается современное состояние технологий и разработок в области полимерных связующих для композиционных электродов литиевых электрохимических систем. Рассмотрен широкий круг используемых для этой цели синтетических и природных полимеров; особое внимание уделено коммерчески доступным материалам, образующим водные растворы или дисперсии. Продемонстрированы преимущества многофункциональных полимерных связующих. Показана необходимость индивидуального подбора связующего к конкретному активному материалу для достижения и сохранности высоких ёмкостных и мощностных характеристик аккумуляторов, а также для обеспечения их длительного безопасного циклирования.

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные электроды, литий-ионные аккумуляторы.

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

**Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries
Part 1. Polyvinylidene Fluoride, its Derivatives and other Commercialized Materials**

Aigul S. Istomina¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>, istominaaigul@gmail.com
Olga V. Bushkova^{1,2}, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>, ovbushkova@rambler.ru

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

² *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: 30 September 2020

The current situation in technology and developments in the field of polymer binders for composite electrodes of lithium electrochemical systems are discussed. A wide range of synthetic and natural polymers used for this purpose is considered. Emphasis is placed on commercially available materials, which form aqueous solutions or dispersions. The advantages of multifunctional polymer binders are demonstrated. The need for individual selection of a binder for a given active material to achieve and maintain high capacitive and power characteristics of the batteries, as well as to ensure their long-term safe cycling, is shown

Keywords: polymer binders, 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/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработки в области литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов

в основном сосредоточены на активных материалах положительного и отрицательного электродов и электролитах (см., например, обзоры [1–11]); большое внима-

ние уделяется сепараторам [12–16]. Однако не менее важную роль в эффективной и надёжной работе электрохимической ячейки играет оставшееся без подобного внимания полимерное связующее электродной массы [17–24]. Связующее выполняет две функции: связывает частицы активного материала и электронпроводящей добавки (сажи) в единое целое и одновременно соединяет их с токовым коллектором [22] (рис. 1). В целях достижения высокой плотности энергии содержание полимерного связующего, не участвующего в электродных процессах, должно быть как можно меньше. В то же время недостаточное количество связующего может отрицательно сказаться на механической прочности готового композиционного электрода и его сохранности в процессе циклирования, когда гранулы активных материалов изменяют свой объём. Таким образом, используемый полимер должен демонстрировать хорошие связующие свойства при минимальном содержании (≤ 10 мас. % [21]). Это подразумевает хорошую адгезию к активным материалам и металлическому токоподводу (алюминий, медь). Кроме того, полимерное связующее должно иметь высокую температуру текучести; это предотвращает деформацию пористой структуры готового композиционного электрода при технологической операции горячего прессования или каландрирования. (Сохранение пористости важно для пропитывания композиционной электродной массы электролитным раствором, обеспечивающим перенос ионов лития.) Полимер не должен растворяться в электролите, однако должен обладать способностью к ограниченному набуханию, что облегчает перенос Li^+ . Заметный положительный эффект оказывает также собственная литий-ионная или электронная проводимость полимерного связующего. Наконец, используемый полимер должен обладать высокой химической и электрохимической устойчивостью и не подвергаться деградации в условиях длительной эксплуатации аккумулятора. Реологические и поверхностно-активные свойства связующего, его

способность растворяться или образовывать дисперсии в воде либо растворителях с низкой теплотой испарения играют важнейшую роль в технологии изготовления суспензии электродной массы и в процессе её нанесения на токовый коллектор [17–24].

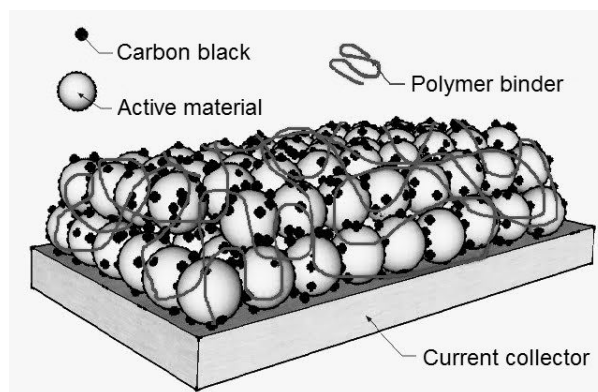


Рис. 1. Схематическое изображение композиционной электродной массы, состоящей из гранул активного материала, электронпроводящей добавки (сажи) и макромолекул полимерного связующего, нанесённой на токовый коллектор

Fig. 1. Schematic representation of the spread on the current collector composite electrode mass, which comprises granules of the active material, the electrically conductive additive (carbon black) and polymer binder macromolecules.

Таким образом, роль связующего в электрохимической ячейке не сводится только к механическому соединению компонентов электрода; оно должно быть совместимым со всей электрохимической системой в целом. Кроме того, оно должно также выполнять важнейшие функции диспергатора и загустителя на стадии изготовления электродов [18, 20]. Поэтому нельзя недооценивать важность правильного выбора полимерного связующего для обеспечения эффективной и долговременной работы аккумуляторов и совершенствования технологий их производства.

Макромолекулы полимеров, выбранных в качестве связующих, могут иметь различную структуру [25, 26] (рис. 2) и состоять из мономеров одного типа (гомополимеры) или нескольких (сополимеры). Классификация сополимеров [25, 26], основанная

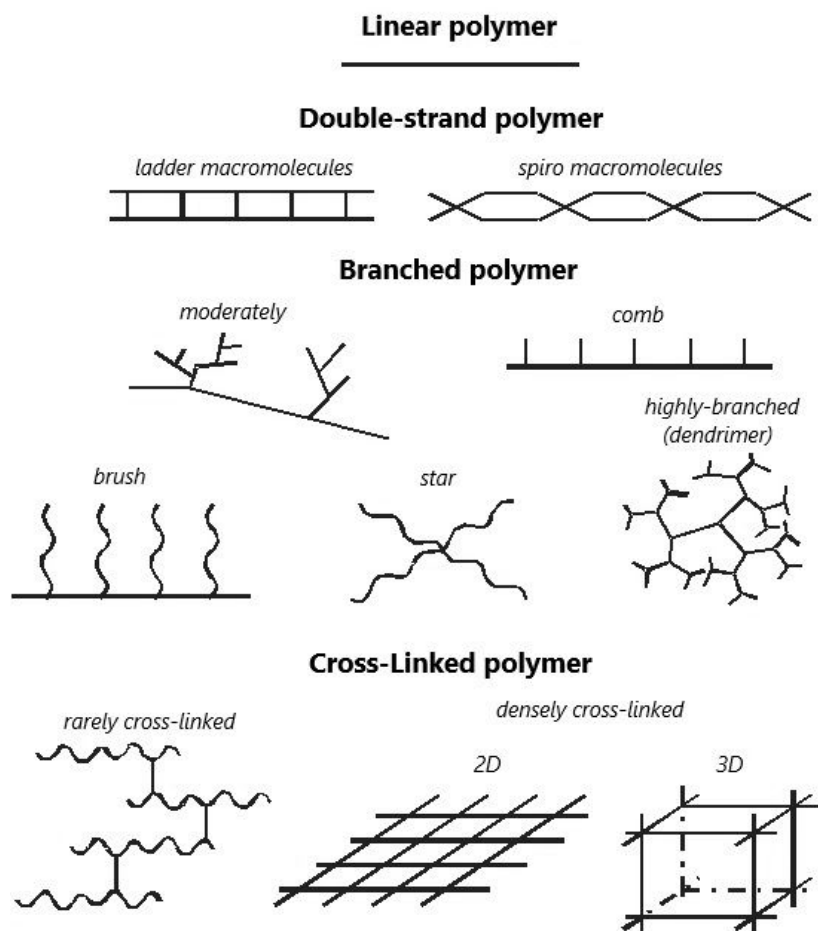


Рис. 2. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул [26]

Fig. 2. Schematic representation of various structures of polymer molecules [26]

на расположении мономерных звеньев в молекулах, приведена в табл. 1.

В современных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) массового выпуска до сих пор преимущественно используется поливинилиденфторид (PVdF), что обусловлено его механической, химической и электрохимической устойчивостью. Однако новые высокоэнергетические электродные материалы выдвигают и новые требования к полимерному связующему, которым PVdF в полной мере не отвечает. В настоящем обзоре рассмотрены другие варианты полимерных связующих (преимущественно коммерчески доступных) для литиевых электрохимических систем.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ МАССОВОГО ВЫПУСКА

В настоящее время в производстве ЛИА в качестве полимерных связующих для электродной массы используются полимеры и сополимеры на основе винилиденфторида, бутадиена со стиролом и акрилаты. Их структурные формулы приведены на рис. 3, а основные характеристики суммированы в табл. 2.

Поливинилиденфторид (PVdF) (см. рис. 3, а) в течение десятилетий был доминирующим полимерным связующим в массовом производстве ЛИА [17, 18]. PVdF относится к классу фторированных поли-

Таблица 1 / Table 1

Классификация сополимеров [25, 26]
Classification of copolymers [25, 26]

Тип (класс) сополимера	Описание	Строение цепи
С неустановленной структурой	Неустановленный порядок расположения мономерных звеньев разного сорта	—
Статистический	Последовательность расположения мономерных звеньев разного сорта в цепях подчиняется законам статистики	—A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B—
Чередующийся	Имеет регулярное строение цепи: мономерные звенья разного сорта расположены в порядке чередования	—A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B—
Периодический	Имеет регулярное строение цепи: мономерные звенья разного сорта распределены упорядоченным образом	—A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C— —A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B-B— —A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B—
Блочный	Характерно блочное расположение мономерных звеньев в макромолекуле (под блоком понимается участок макромолекулы, содержащий один тип мономерных звеньев)	—A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B—
Привитой (графт)		—A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A— B B B B B

меров; соответственно, он характеризуется высокой температурой плавления, химической стойкостью к растворителям и высокой электрохимической стабильностью (до 5 В). Этот полимер обладает хорошей связующей способностью и при этом ограниченно набухает в электролите, способствуя переносу ионов лития к поверхности активного материала [17, 20]. Частично кристаллический PVdF имеет несколько полиморфных модификаций, однако преимущественно кристаллизуется с образованием α -фазы, скорость формирования которой максимальна. Степень кристалличности PVdF зависит от условий кристаллизации и может достигать 50–70% [21]. Высокая степень кристалличности обуславливает минимальную степень и низкую скорость набухания PVdF в органическом электролите, обеспечивая долговременную и стабильную работу ЛИТ. В то же время аморфная область в PVdF является хорошей матрицей для

электролита, благодаря чему ионы лития могут проходить через тонкий слой набухшего полимерного связующего [21]. PVdF выпускается целым рядом фирм-производителей под различными торговыми марками и в разнообразном ассортименте [19, 27–30] (см. табл. 2), включая химически модифицированные продукты с повышенной молекулярной массой и значительно улучшенными адгезионными свойствами Solef 5120, 5130, 5140 (SOLVAY) (их состав не разглашается [29]). Тем не менее, в последние годы в производстве ЛИА всё отчётливее проявляется тенденция к замене PVdF. Причины заключаются в высокой стоимости этого фторированного полимера, неэкологичности его производства, необходимости использовать в электродной суспензии органический растворитель (N-метил-2-пирролидон) (NMP), неудовлетворительных механических свойствах (низкая гибкость), недостаточно сильной адгезии к поверхно-

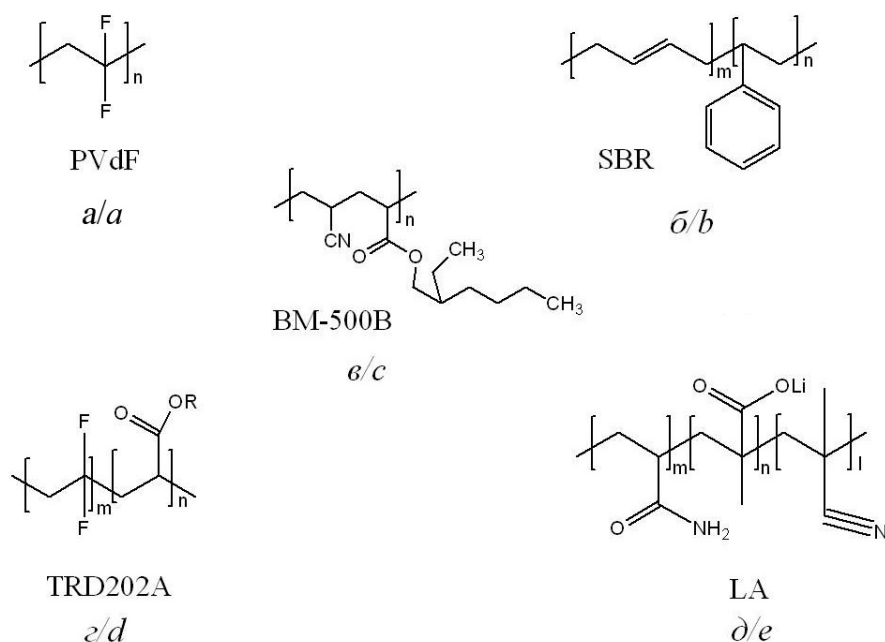


Рис. 3. Структурные формулы коммерциализованных полимерных связующих: поливинилиденфторид (а), бутадиен-стирольный каучук (б), статистический сополимер 2-этилгексилакрилата и акрилонитрила (в), сополимер винилиденфторида с акриловым мономером (г), блок-сополимер акриламида, метакрилата лития и акрилонитрила (д). (Указаны только основные компоненты сополимеризации; помимо них, связующее может содержать один или несколько дополнительных компонентов –X–, составляющих коммерческую тайну производителя)

Fig. 3. The chemical structure diagrams of commercialized polymer binders: poly(vinylidene fluoride) (a), styrene-butadiene rubber (b), random copolymer of 2-ethyl-hexylacrylate and acrylonitrile (c), vinylidene fluoride and acrylic monomer copolymer (d), acrylamide, lithium methacrylate and acrylonitrile block copolymer (e). (Only the main chain components are indicated; in addition to them, the binder may contain one or more additional copolymerization components –X– that make up the manufacturer's trade secret)

сти активных материалов и токового коллектора (только за счёт сил Ван-дер-Ваальса), а также в постепенной химической деградации в процессе эксплуатации аккумулятора. Кроме того, при повышенных температурах PVdF вступает в химические взаимодействия с литированным углеродом и литием [31] и очень сильно набухает и даже растворяется в карбонатных электролитах [17, 18]. Хотя химическая модификация PVdF позволяет предлагать продукт с улучшенными адгезионными свойствами и даже выпускать его в виде водной дисперсии (латекса) [32], тенденция к замене PVdF остаётся в силе.

Альтернативные варианты коммерциализованных связующих обеспечивают более сильное химическое или электростатическое взаимодействие с поверхностью

активных материалов и токовых коллекторов благодаря присутствию в составе макромолекул специальных функциональных групп, обладают улучшенными механическими свойствами и, что очень существенно, могут использоваться в виде водных растворов или дисперсий [33–36] (см. табл. 2).

Если первоначально PVdF был основным связующим веществом для обоих электродов ЛИА, то сейчас для отрицательных электродов преимущественно используется связующее на основе бутадиен-стирольного каучука (SBR) (см. рис. 3, б) в экологически безопасной латексной форме [22]. К сожалению, бутадиен-стирольный каучук нельзя использовать для изготовления положительных электродов, так как наличие двойных связей в звеньях бутадиена делает его

Таблица 2 / Table 2

Коммерциализованные полимерные связующие для ЛИА
Commercialized polymer binders for Li-ion batteries

Связующее	Производитель	Торговая марка	Растворитель	Применение
Поливинилиден-фторид (PVdF)	ARKEMA	KynarHSV series	NMP	Универсальное (включая высоковольтовые материалы положительного электрода)
	KUREHA	KF Polymer W#1100, 1300, 1700, 7200, 7300, 9100, 9300, 9700		
	SOLVAY	Solef 6020, 5120*, 5130*, 5140*		
	Shandong Dongyue Shenzhou Corporation	N810B, N806A		
	Shanghai 3F New Materials	FR905, FR925		
	Zhejiang Juhua	Серия JD		
	Targray	PVDF binder		
	SOLVAY	Solef PVdF latex XPH-838*, XPH-882*, XPH-859*, XPH-884*	Вода	
Фторакриловый сополимер	JSR	TRD202A	Вода	Положительный электрод
Бутадиен-стирольный латекс (SBR)	JSR	TRD102A, TRD104A, TRD2001, TRD1002, CB-1000	Вода	Отрицательный электрод
	Dajin	S2919		
	BASF	SD3511S ap		
	A&L	SN-307R, AL-1002, AL-2001, AL-3001		
	ZEON	BM-400B		
	Targray	PSBR100	Универсальное	
Сополимеры акрилонитрила	Chengdu Indigo Power Sources	LA132, LA133, LA135	Вода	Универсальное
	ZEON	BM-500B	NMP	Положительный электрод

Примечание. Сост. по: [19, 27–41]. *Химически модифицированный PVdF.
Note. Taken from Ref. [19, 27–41]. *Chemically modified PVdF.

неустойчивым к электрохимическому окислению. Будучи эластомером с температурой стеклования $T_g = -5^\circ\text{C}$, SBR обладает более высокой по сравнению с PVdF связывающей способностью, что позволяет снизить массовую долю полимера в электродной массе и получить при этом более гибкий электрод. Кроме того, ЛИА с SBR демонстрируют повышенную ёмкость и циклируемость. С одной стороны, использование связующего на водной основе значительно упроща-

ет изготовление электродов, но, с другой стороны, его латексная форма создаёт определённые сложности с получением устойчивых электродных суспензий. В этой связи к SBR в качестве загустителя добавляются натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC) [22]. Связующие на основе SBR также выпускаются в большом разнообразии торговых марок (см. табл. 2).

ZEON Corporation (Япония) разработано связующее для положительного элект-

трода на основе статистического сополимера 2-этилгексилакрилата с акрилонитрилом (см. рис. 3, в). Это эластомер с температурой стеклования -40°C ; он выпускается под торговой маркой VM-500B и представляет собой дисперсию в N-метил-2-пирролидоне. Как и SBR, связующее VM-500B используется в паре с загустителем Na-CMC [22]. VM-500B был первым нефторированным полимером, используемым в производстве ЛИА как связующее для положительных электродов.

Компанией JSR (Япония) разработано связующее для положительного электрода в виде водной дисперсии на основе сополимера винилиденфторида с акриловым мономером (см. рис. 3, з); оно выпускается под торговой маркой TRD202A (см. табл. 2). Термическая устойчивость связующего TRD202A не уступает PVdF, а окно электрохимической стабильности составляет $\sim 2\text{--}4.6\text{ В}$ [37] (здесь и далее значения потенциала даны относительно Li^0/Li^+). Это позволяет использовать данный материал даже в электродах на основе высоковольтной шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$, получая более высокие характеристики, чем с PVdF [38]. Связующее TRD202A также требует добавления в электродную суспензию загустителя (Na-CMC).

Устойчивость к окислению является важнейшим параметром, определяющим пригодность полимера к использованию в качестве связующего для положительного электрода. Её можно предсказать с помощью квантово-химического расчёта энергий молекулярных орбиталей – высшей занятой (highest occupied molecular orbital, HOMO) и нижней вакантной (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). На рис. 4 приведены результаты расчётов полуэмпирическим методом энергий HOMO и LUMO для некоторых полимеров, имеющих различные конформации и молекулярные массы [21, 24]. В качестве типичной молекулы низкомолекулярного растворителя для сравнения выбран ключевой компонент смешанного растворителя стандартного электролитно-

го раствора – этиленкарбонат (EC) [6, 10, 11]. Из рисунка видно, что энергия HOMO для макромолекул политетрафторэтилена (PTFE), поливинилиденфторида и полиакрилонитрила (PAN) ниже, чем у других полимеров. Это означает, что удалить электрон из данных полимеров очень трудно; соответственно, они должны быть стабильными в катодном полуэлементе ЛИА [22]. Таким образом, полимеры с энергией HOMO менее -10 эВ подходят для использования в качестве связующих для положительных электродов. Для связующего VM-500B (ZEON) аналогичные расчёты дали величину -11.4 эВ [22], что указывает на его устойчивость к окислению на аноде.

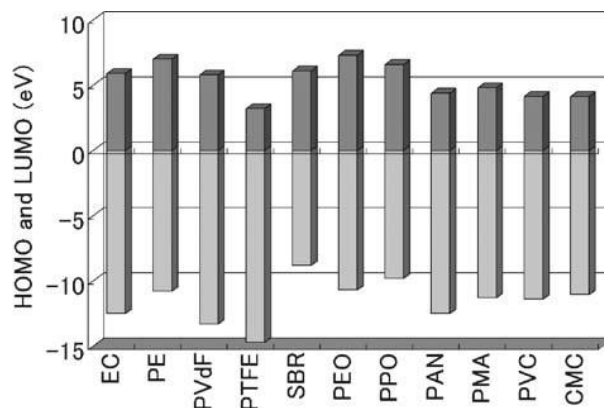


Рис. 4. Энергии HOMO и LUMO для растворителя – этиленкарбоната (EC), сепаратора из полиэтилена (PE) и некоторых полимеров [21, 24]

Fig. 4. HOMO and LUMO energies of the ethylene carbonate (EC) solvent, polyethylene (PE) separator, and various polymers [21, 24]

Компанией Chengdu Indigo Power Sources (Китай) было разработано и выпущено на рынок новое связующее в латексной форме на основе блок-сополимера акриламида, метакрилата лития и акрилонитрила (см. рис. 3, д), под торговыми марками LA132, LA133 и LA135 (см. табл. 2), не требующее добавления натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в ходе приготовления электродной суспензии. Данное связующее является универсальным, т. е. подходит как для положительного, так и для отрицательного электрода [39–41]. Акриловые латексы LA используются в массовом

производстве ЛИА с положительным электродом на основе LiFePO_4 , однако недавние исследования показали их пригодность и для более высоковольтных материалов. Так, в работе [39] LA132 был успешно апробирован в качестве водорастворимого связующего для $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM). В сравнении с Na-СМС и PVdF электрод с LA132 демонстрирует гораздо более высокую удельную ёмкость и сохранность ёмкости после 100 циклов – $146 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 96.4% соответственно, тогда как электрод с Na-СМС даёт $122 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 88%, а с PVDF – $121 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 75%. В работе [40] исследовали связующее LA133 для отрицательного электрода на основе композита Si/C в сравнении с PVdF и полимером природного происхождения альгинатом натрия. Электрохимические исследования показали, что электрод с LA133 имеет наилучшие характеристики – начальная разрядная ёмкость $660.4 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ с сохранением 92.9% ёмкости после 50 циклов. Авторы работы [41] исследовали электрохимические характеристики серного электрода со связующим LA133 в сравнении с композицией SBR/Na-СМС. Было показано, что благодаря лучшим диспергирующим свойствам LA133 способствует более равномерному распределению частиц серы и углерода в электродной массе. Это обеспечивает более низкое внутреннее сопротивление и повышенную скорость диффузии ионов лития внутри электрода, что положительно сказывается на величине обратимой ёмкости (1176.2 против $867.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [41].

2. ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Электроды представляют собой высоконаполненные полимерные композиты, структура которых зависит от множества факторов. Поэтому очень важно понимать механизмы взаимодействия полимерного связующего с частицами наполнителей (активного вещества и электронпроводящей добавки). Именно эти взаимодействия и определяют в конечном счёте морфологию

готового электрода, состояние поверхности гранул активных материалов, их электрохимическую доступность и, в конечном итоге, поведение композиционных электродов при циклировании.

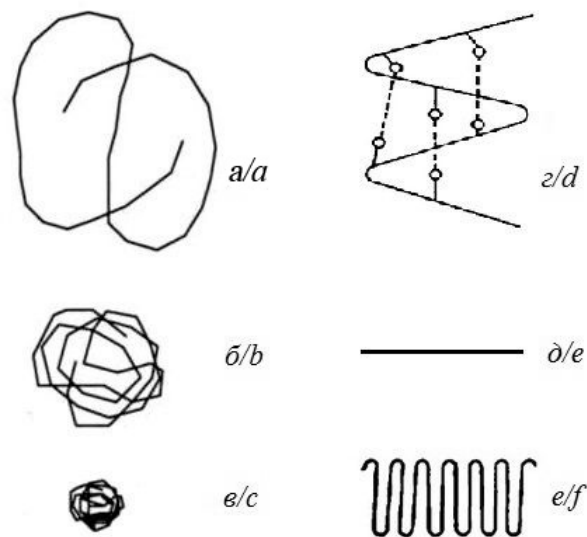


Рис. 5. Условное изображение конформаций полимерной цепи в растворе: набухший клубок (а), идеальный клубок (б) и глобула (в) (во всех случаях контурная длина цепи одинакова), спираль (г), стержень (д), складка (е) [25, 26]

Fig. 5. Schematic illustration of polymer chain conformation in the solution: swollen coil (a), ideal coil (b), globule (c) (in all cases the contour length of the chain is the same), helical conformation (d), rigid rod (e), folded conformation (f) [25, 26]

В процессе изготовления электрода для получения суспензии и регулирования её вязкости используется тот или иной растворитель. Природа растворителя влияет на конформацию полимерной цепи в растворе, которая для гибкоцепного полимера варьируется от глобулы в термодинамически плохом растворителе до набухшего клубка в термодинамически хорошем растворителе [25, 26] (рис. 5). Это, в свою очередь, определяет конечное распределение полимера в композитном электродном слое, нанесённом на токовый коллектор. Например, было показано, что при использовании различных двойных сложных эфиров (диэфиров) в качестве органических растворителей для полимерного связующего, конфор-

мация макромолекул PVdF может быть как глобулярной, так и вытянутой [42]. В работе [43] авторы исследовали влияние морфологии связующего (PVdF) на циклирование отрицательного электрода на основе композита Sn/SnSb. Было обнаружено, что в случае растворения PVdF в термодинамически хорошем растворителе (NMP) связующее равномерно распределяется внутри электрода, образуя тонкие нити диаметром ≤ 30 нм между частицами активного материала. В то же время при использовании термодинамически плохого растворителя (декан) макромолекулы формируют сферические частицы диаметром $\sim 200\text{--}300$ нм, неоднородно распределённые внутри композитного электрода. При этом устойчивость к циклированию была намного выше у электродов второго типа с неравномерным распределением связующего. Авторы объяснили этот эффект неодинаковой силой связывания и разным набуханием частиц PVdF различной морфологии, а также отличиями в пористости электродов и вероятным «буферным» эффектом полимерных частиц. Полученные в этой работе результаты ясно показывают, до какой степени поведение композиционного электрода при циклировании определяется его морфологией; это особенно важно принимать во внимание для сплавов лития, значительно изменяющих свой объём в процессе циклирования [43].

Интересно, что для графитовых электродов были получены прямо противоположные данные относительно влияния термодинамически плохого и хорошего растворителей на их электрохимические характеристики. Авторы серии работ [44, 45], изучавшие PVdF разных торговых марок от различных производителей, обнаружили корреляцию между исходной вязкостью суспензии электродной массы и распределением полимерного связующего PVdF по поверхности частиц графита (также различных марок от разных производителей). Электроды, изготовленные из более вязкой суспензии (хороший растворитель), показали бо-

лее однородное распределение PVdF. При этом модификация макромолекул PVdF гидроксильными и карбоксильными группами (1 мас.%) и увеличение его молекулярной массы приводят к улучшению адгезионных свойств. Было показано, что степень однородности композиционного электрода увеличивается с увеличением скорости удаления растворителя, поскольку быстрое испарение не позволяет перегруппироваться макромолекулам полимера. Электроды с более однородным распределением PVdF показали повышенную ёмкость и меньшее сопротивление. Авторы [45] относят это к особенностям сформировавшегося в присутствии полимера слоя SEI на поверхности графита, способности полимера к связыванию и набуханию в электролите, а также к положительному влиянию электрохимически активных атомов кислорода в модифицированном PVdF [45]. Однако в работе [46] представлена альтернативная точка зрения относительно влияния скорости испарения: чем медленнее удаляется растворитель из графитового электрода, тем равномернее распределяется PVdF по толщине электродной массы.

Несмотря на все противоречия, очевидно, что контроль параметров электродной суспензии, характера взаимодействия между частицами графита и полимерным связующим и условий сушки электродной массы крайне важны для формирования желаемых электрохимических свойств у композиционных электродов.

Использование PVdF для изготовления графитовых электродов создаёт определённые проблемы [45]. Во-первых, сообщается, что PVdF покрывает до 40–70% поверхности графита, замедляя проникновение ионов Li^+ в глубь гранул. Во-вторых, PVdF преимущественно адсорбируется на электрохимически активных боковых гранях частиц графита (через которые и происходит интеркаляция/деинтеркаляция лития) и из-за своей высокой вязкости может агрегироваться в кластеры, которые дополнительно блокируют наиболее реакционноспособные участ-

ки поверхности и уменьшают скорость переноса заряда. В-третьих, слабые адгезионные связи PVdF с графитом разрушаются вследствие расширения его частиц в процессе литирования и не могут быть полностью восстановлены после делитирования из-за низкой гибкости полимерной цепи; это приводит к нарушению электрических контактов между частицами.

Недостатки PVdF, одного из самых химически устойчивых связующих, в значительной мере могут быть компенсированы путём введения в макромолекулы второго и третьего компонентов сополимеризации или путём создания смеси полимеров на основе PVdF. Подобные исследования остаются одним из актуальных направлений в разработке новых полимерных связующих. В табл. 3 приведены примеры модифицированного таким образом поливинилиденфторида, апробированного в составе положительных и отрицательных электродов ЛИА.

Введение в структуру макромолекул PVdF звеньев гексафторпропилена (HFP) улучшает растворимость получаемого сополимера в органических растворителях (например, ацетоне) и увеличивает поглощение жидкого электролита, облегчая тем самым ионный перенос [47, 48]. Было показано, что проводимость электродов с сополимером, содержащим 12% и 5% HFP, в полтора раза выше, чем у электродов с гомополимером PVdF ($1.8 \cdot 10^{-1}$ вместо $1.1 \cdot 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹). При комнатной температуре разрядная ёмкость ячеек с обоими сополимерами PVdF-HFP сохраняется через 150 циклов заряда-разряда, тогда как ёмкость ячейки с гомополимером PVdF снижается до 80% от начального значения через 112 циклов. Однако при повышенной температуре (60°C) наблюдались другие эффекты: 80% начальной ёмкости через 150 циклов обеспечили ячейки с гомополимером PVdF и сополимером с 5% HFP, тогда как в ячейке с сополимером, содержащим 12% HFP, падение ёмкости ниже 80% было зафиксировано уже после двух циклов заряда-разряда [47].

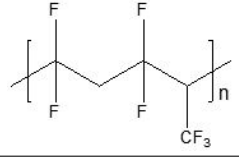
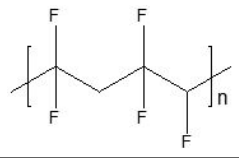
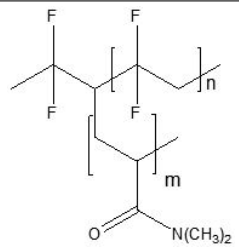
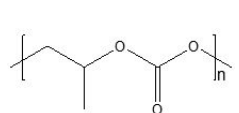
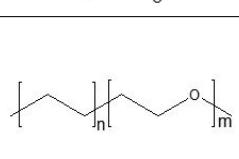
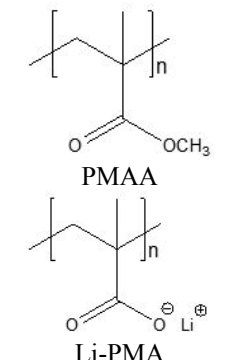
В работе [48] сопоставлены характеристики электродов на основе LiFePO₄, для которых в качестве связующих использованы коммерчески доступные сополимеры PVdF-TrFE (Solvane 250, отношение VdF/TrFE = 70 : 30 мас.%), PVdF-HFP (Solef 21216, отношение VdF/HFP = 88 : 12 мас.%) и модифицированный PVdF (Solef 5130), все производства «SOLVAY» (Бельгия). Хотя морфология и электропроводность электродов практически не отличались, значения разрядной ёмкости после 50 циклов при нормированном токе 1С составили 129, 75.5 и 94.3 мА·ч·г⁻¹ для PVdF, PVdF-HFP и PVdF-TrFE соответственно. Таким образом, молекулярная масса, структура цепи, число атомов фтора и полярность полимера оказывают существенное влияние на электрохимическое поведение положительного электрода. По мнению авторов [48], связующее PVdF-TrFE обеспечивает достаточно хорошую способность электрода к циклированию и поэтому является приемлемой альтернативой PVdF в литий-ионных аккумуляторах на основе электрохимической системы графит – LiFePO₄.

Модификацию PVdF можно осуществить путём синтеза привитого сополимера, в котором второй компонент сополимеризации – диметилакриламид – образует блок, расположенный в боковом ответвлении макромолекулы (см. табл. 3). Как показано в работе [49], такая модификация влияет на растворимость полимера, его способность к набуханию в электролите и адгезию к металлической фольге.

Удобным подходом к модификации PVdF является применение смеси полимеров, что позволяет сочетать преимущества материалов. В недавней работе [50] к PVdF добавляли полипропиленкарбонат (PPC) или блок-сополимер полиэтилена и полиэтиленоксида (PE-PEO) (см. табл. 3). Было показано, что добавка PPC уменьшает степень кристалличности PVdF, увеличивая межфазную адгезию в электродной массе на основе LiCoO₂. Макромолекулы PE-PEO действуют как поверхностно-активное ве-

Таблица 3 / Table 3

Сополимеры поливинилиденфторида и смеси полимеров на его основе
Copolymers of polyvinylidene fluoride and mixtures of polymers based on it

Сополимер (краткое обозначение)	Структурная формула	Растворитель	Опыт применения	Литература
Сополимер				
Статистический сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PVdF-HFP)		NMP	LiCoO ₂ LiFePO ₄	[47, 48]
Статистический сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом (PVdF-TrFE)		NMP	LiFePO ₄	[48]
Привитой сополимер поливинилиденфторида и диметилакриламида (PVdF-g-DMAM)		Ацетон	LiCoO ₂	[49]
Второй (третий) компонент смеси полимеров				
Бинарная смесь поливинилиденфторида и полипропиленкарбоната (PVdF/PPC)		NMP	LiCoO ₂	[50]
Бинарная смесь поливинилиденфторида и блок-сополимера полиэтилена и полиэтиленоксида (PVdF/PE-PEO)		NMP	LiCoO ₂	[50]
Тройная смесь поливинилиденфторида, полиметилметакрилата и литиевой соли полиметакриловой кислоты (PVdF/PMAA/Li-PMA)		NMP	Графит	[51]

щество для токопроводящей добавки, что улучшает распределение последней в электродной массе. В результате удельная ёмкость и другие характеристики полученных электродов лучше, чем при использо-

вании индивидуального PVdF. Однако добавки PPC и PE-PEO не должны превышать 30 мас.%, так как это приводит к ухудшению механических свойств композиционного электрода [50].

Смесь PVdF с полиметилметакрилатом (PMMA) и литиевой солью полиметакриловой кислоты (Li-PMA) (см. табл. 3) была специально разработана для графитового электрода [51]. PVdF обеспечивает связывание и достаточное поглощение электролита, PMMA отвечает за литий-ионную проводимость связующего, а Li-PMA увеличивает концентрацию свободных ионов лития и сокращает их диффузионный путь к поверхности частиц графита. Такое сочетание полимеров облегчило миграцию Li^+ , повысило скорость переноса заряда, улучшило адгезию связующего к поверхности графита при изменении объема и обеспечило более тонкий и стабильный слой SEI. При разряде нормированным током до 5C разрядная ёмкость электродов со связующим PVdF/PMMA/Li-PMA близка к 100% от разрядной ёмкости при C/10, тогда как для индивидуального PVdF – только 93.1% (рис. 4).

Оптимизированный состав смеси отвечает соотношению компонентов 6 : 4 : 2 [51].

Приведённые выше примеры показывают, что модификация поливинилиденфторида является довольно эффективным способом улучшения характеристик электродов. Введение в макромолекулы функциональных групп позволяет изменить природу межфазного взаимодействия, варьируя её от сил Ван-дер-Ваальса до водородной и даже химической связи с поверхностью активного материала. В то же время модификация не избавляет полностью от перечисленных выше недостатков, присущих PVdF.

В этой связи за последние годы был исследован широкий круг электрохимически устойчивых нефторированных синтетических и природных полимеров различного строения.

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-Ion batteries: Current status and future perspectives // *Electrochem. Energ. Rev.* 2019. Vol. 2, № 1. P. 1–28. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
2. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies // *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7, № 7. P. 2942–2964. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c8ta10513h>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nat. Energy.* 2018. Vol. 3, № 4. P. 267–278. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-z>
4. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nat. Rev. Mater.* 2016. Vol. 1, № 4. P. 1–16. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>
5. Schipper F., Aurbach D. A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries // *Russ. J. Electrochem.* 2016. Vol. 52, № 12. P. 1229–1258. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193516120120>
6. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11503–11618. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr500003w>
7. Wang Y., Zhong W. H. Development of electrolytes towards achieving safe and highperformance energystorage devices: A review // *ChemElectroChem.* 2015. Vol. 2, № 1. P. 22–36. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201402277>
8. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>
9. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2017. Т. 17, № 2. С. 61–88. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88>
10. Бушкова О. В., Ярославцева Т. В., Добровольский Ю. А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // *Электрохимия.* 2017. Т. 53, № 7. С. 763–787. DOI: <https://www.doi.org/10.7868/S0424857017070015>
11. Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries / eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. New York: Springer, 2014. 476 p. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
12. Spotnitz R. Separators for Lithium-Ion Batteries // *Handbook of Battery Materials.* 2nd ed. / eds. C. Daniel, J. O. Besenhard. Wiley-VCH Verlag, 2011. P. 693–717. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/>

9783527637188.ch19 URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527637188.ch19>

13. Zhang S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 164. P. 351–364. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>

14. Deng N., Kang W., Liu Y., Ju J., Wu D., Li L., Hassan B. S., Cheng B. A review on separators for lithium-sulfur battery: progress and prospects // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 331. P. 132–155. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.044>

15. Nestler T., Schmid R., M \ddot{u} nchgang W., Bazhenov V., Schilm J., Leisegang T., Meyer D. C. Separators – Technology review: Ceramic based separators for secondary batteries // *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1597, № 1. P. 155–184. DOI: <https://www.doi.org/10.1063/1.4878486>

16. Arora P., Zhang Z. Battery separators // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 10. P. 4419–4462. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr020738u>

17. 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>

18. 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>

19. 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>

20. 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>

21. Nagai A. Applications of PVdF-related materials for lithium-ion batteries // *Lithium-ion batteries: Science and technologies* / eds. M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa. New York: Springer, 2009. P. 155–162. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>

22. Yamamoto H., Mori H. SBR binder (for negative electrode) and ACM binder (for positive electrode) // *Lithium-ion batteries: Science and technologies* / eds. M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa. New York: Springer, 2009. P. 163–180. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>

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. 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>

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

26. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М.: ИЦ «Академия», 2010. 368 с.

27. PVDF electrode binders & separator coatings, 2018. URL: <https://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/.content/medias/downloads/brochures/kynar-brochures/2017-new-kynar-battery-brochure-optimized.pdf> (дата обращения: 20.01.2020).

28. High performance binder for electrode. Kureha KF polymer, 2016. URL: https://www.kureha.co.jp/en/business/material/pdf/KFpolymer_BD_en.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

29. High performance materials for batteries, 2017. URL: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/High-Performance-Materials-for-Batteries_EN.pdf.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

30. Styrene-butadiene rubber and polyvinylidene fluoride based binders. URL: <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials/binders> (дата обращения: 20.01.2020).

31. 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>

32. Solef®PVDF aqueous dispersions for lithium batteries. URL: https://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Solef-PVDF-Aqueous-Dispersions-for-Lithium-Batteries_EN-229550.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

33. Water based cathode binder, 2020. URL: <https://www.jsrmicro.be/emerging-technologies/battery-binder/water-based-cathode-binder> (дата обращения: 20.01.2020).

34. Binders for lithium ion rechargeable batteries. URL: http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/imagelec/battery.html (дата обращения: 20.01.2020).

35. Introduction of LA132 aqueous binder. URL: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-6.html> (дата обращения: 20.01.2020).

36. Introduction of LA133 aqueous binder. URL: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-8.html> (дата обращения: 20.01.2020).

37. Wu Q., Ha S., Prakash J., Dees D. W., Lu W. Investigations on high energy lithium-ion batteries with aqueous binder // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 114. P. 1–6. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.068>

38. Tanabe T., Gunji T., Honma Y., Miyamoto K., Tsuda T., Mochizuki Y., Kaneko S., Ugawa S., Lee H., Ohsaka T., Matsumoto F. Preparation of water-resistant surface coated high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and its cathode performance to apply a water-based hybrid polymer binder to Li-Ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 224. P. 429–438. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.064>
39. Zhong H., Sun M., Li Y., He J., Yang J., Zhang L. The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in li-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2016. Vol. 20, № 1. P. 1–8. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10008-015-2967-8>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries // *Ionics*. 2019. Vol. 25, № 5. P. 2103–2109. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123, № 1. P. 250–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Dikshit A. K., Nandi A. K. Thermoreversible gelation of poly (vinylidene fluoride) in diesters: Influence of intermittent length on morphology and thermodynamics of gelation // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, № 7. P. 2616–2625. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma990898g>
43. Wachtler M., Wagner M. R., Schmied M., Winter M., Besenhard J. O. The effect of the binder morphology on the cycling stability of Li-alloy composite electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2001. Vol. 510, № 1–2. P. 12–19. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00532-0](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00532-0)
44. Yoo M., Frank C. W., Mori S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 4. P. 850–861. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0209970>
45. Yoo M., Frank C. W., Mori S., Yamaguchi S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 2. Effect of solvent evaporation kinetics and chemical properties of PVDF on the surface morphology of a composite film and its relation to electrochemical performance // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, № 10. P. 1945–1953. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0304593>
46. Muller M., Pfaffman L., Jaiser S., Baunach M., Trouillet V., Scheiba F., Scharfer P., Schabel W., Baue W. Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 340. P. 1–5. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>
47. Park C.-K., Kakirde A., Ebner W., Manivannan V., Chai C., Ihm D.-J., Shim Y.-J. High temperature stable lithium-ion polymer battery // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 775–778. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00606-1](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00606-1)
48. Goren A., Costa C. M., Silva M. M. Lanceros-Mendez S. Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes // *Solid State Ionics*. 2016. Vol. 295. P. 57–64. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.012>
49. Jarvis C. R., Macklin W. J., Macklin A. J., Mattingley N. J., Kronfli E. Use of grafted PVdF-based polymers in lithium batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 97. P. 664–666. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00696-6](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00696-6)
50. Zheng M., Fu X., Wang Y., Reeve J., Scudiero L., Zhong W.-H. Poly(vinylidene fluoride)-based blends as new binders for lithium-ion batteries // *ChemElectroChem*. 2018. Vol. 5, № 16. P. 2288–2294. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201800553>
51. Wang Y., Zhang L., Qu Q., Zhang J., Zheng H. Tailoring the interplay between ternary composite binder and graphite anodes toward high-rate and long-life Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 191. P. 70–80. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.025>

REFERENCES

1. Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-Ion batteries: Current status and future perspectives. *Electrochem. Energ. Rev.*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 1–28. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
2. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *J. Mater. Chem. A.*, 2019, vol. 7, no. 7, pp. 2942–2964. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c8ta10513h>
3. Schmuch R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 267–278. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 1–16. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>
5. Schipper F., Aurbach D. A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries. *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1095–1121. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193516120120>
6. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114,

- no. 23, pp. 11503–11618. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr500003w>
7. Wang Y., Zhong W. H. Development of electrolytes towards achieving safe and highperformance energy-storage devices : A review. *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, no. 1, pp. 22–36. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201402277>
8. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state of the art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 155–195 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>
9. Kulova T. L., Skundin A. M. The problems of low-temperature lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 61–88 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88>
10. Bushkova O. V., Yaroslavtseva T. V., Dobrovolsky Yu. A. New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 677–699. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193517070035>
11. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M., eds. *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*. New York, Springer, 2014. 476 p. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
12. Spotnitz R. Separators for Lithium-Ion Batteries. In: C. Daniel, Besenhard J. O., eds. *Handbook of Battery Materials*. 2nd ed. Wiley-VCH Verlag, 2011, pp. 693–717. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/9783527637188.ch19> Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527637188.ch19>
13. Zhang S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, pp. 351–364. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
14. Deng N., Kang W., Liu Y., Ju J., Wu D., Li L., Hassan B. S., Cheng B. A review on separators for lithiumsulfur battery : progress and prospects. *J. Power Sources*, 2016, vol. 331, pp. 132–155. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.044>
15. Nestler T., Schmid R. Münchgesang W., Bazhenov V., Schilm J., Leisegang T., Meyer D. C. Separators – Technology review : Ceramic based separators for secondary batteries. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol. 1597, no. 1, pp. 155–184. DOI: <https://www.doi.org/10.1063/1.4878486>
16. Arora P., Zhang Z. Battery separators. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr020738u>
17. 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>
18. 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>
19. 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.enstm.2018.11.013>
20. 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>
21. Nagai A. Applications of PVdF-related materials for lithium-ion batteries. In: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, eds. *Lithium-ion batteries : Science and technologies*. New York, Springer, 2009, pp. 155–162. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>
22. Yamamoto H., Mori H. SBR binder (for negative electrode) and ACM binder (for positive electrode). In: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, eds. *Lithium-ion batteries : Science and technologies*. New York, Springer, 2009, pp. 163–180. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>
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. 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>
25. Tager A. A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1978. 544 p. (in Russian).
26. Semchikov Y. D. *Vysokomolekuljarnye soedinenija* [Polymers]. Moscow, Academia Publ., 2010. 368 p. (in Russian).
27. *PVDF electrode binders & separator coatings*, 2018. Available at: <https://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/slash.content/medias/downloads/brochures/kynar-brochures/2017-new-kynar-battery-brochure-optimized.pdf> (accessed 20 January 2020).
28. *High performance binder for electrode. Kyreha KF polymer*, 2016. Available at: https://www.kureha.co.jp/en/business/material/pdf/KFpolymer_BD_en.pdf (accessed 20 January 2020).
29. *High performance materials for batteries*, 2017. Available at: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/High-Performance-Materials-for-Batteries_EN.pdf (accessed 20 January 2020).

30. *Styrene-butadiene rubber and polyvinylidene fluoride based binders*. Available at: <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials/binders> (accessed 20 January 2020).
31. 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:1026225001109>
32. *Solef® PVDF aqueous dispersions for lithium batteries*. Available at: https://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Solef-PVDF-Aqueous-Dispersion-for-Lithium-Batteries_EN-229550.pdf (accessed 20 January 2020).
33. *Water based cathode binder*, 2020. Available at: <https://www.jsrmicro.be/emerging-technologies/battery-binder/water-based-cathode-binder> (accessed 20 January 2020).
34. *Binders for lithium ion rechargeable batteries*. Available at: http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/imagelec/battery.html (accessed 20 January 2020).
35. *Introduction of LA132 aqueous binder*. Available at: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-6.html> (accessed 20 January 2020).
36. *Introduction of LA133 aqueous binder*. Available at: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-8.html> (accessed 20 January 2020).
37. Wu Q., Ha S., Prakash J., Dees D. W., Lu W. Investigations on high energy lithium-ion batteries with aqueous binder. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, pp. 1–6. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.068>
38. Tanabe T., Gunji T., Honma Y., Miyamoto K., Tsuda T., Mochizuki Y., Kaneko S., Ugawa S., Lee H., Ohsaka T., Matsumoto F. Preparation of water-resistant surface coated high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and its cathode performance to apply a water-based hybrid polymer binder to Li-Ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 224, pp. 429–438. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.064>
39. Zhong H., Sun M., Li Y., He J., Yang J., Zhang L. The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 1–8. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10008-015-2967-8>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 5, pp. 2103–2109. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 1, pp. 250–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Dikshit A. K., Nandi A. K. Thermoreversible gelation of poly (vinylidene fluoride) in diesters: Influence of intermittent length on morphology and thermodynamics of gelation. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 7, pp. 2616–2625. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma990898g>
43. Wachtler M., Wagner M. R., Schmied M., Winter M., Besenhard J. O. The effect of the binder morphology on the cycling stability of Li-alloy composite electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 510, no. 1–2, pp. 12–19. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00532-0](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00532-0)
44. Yoo M., Frank C. W., Mori S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, no. 4, pp. 850–861. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0209970>
45. Yoo M., Frank C. W., Mori S., Yamaguchi S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 2. Effect of solvent evaporation kinetics and chemical properties of PVDF on the surface morphology of a composite film and its relation to electrochemical performance. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, no. 10, pp. 1945–1953. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0304593>
46. Muller M., Pfaffman L., Jaiser S., Baunach M., Trouillet V., Scheiba F., Scharfer P., Schabel W., Baue W. Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 340, pp. 1–5. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>
47. Park C.-K., Kakirde A., Ebner W., Manivannan V., Chai C., Ihm D.-J., Shim Y.-J. High temperature stable lithium-ion polymer battery. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 775–778. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00606-1](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00606-1)
48. Goren A., Costa C. M., Silva M. M., Lanceros-Mendez S. Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 295, pp. 57–64. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.012>
49. Jarvis C. R., Macklin W. J., Macklin A. J., Mattingley N. J., Kronfli E. Use of grafted PVdF-based polymers in lithium batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 97, pp. 664–666. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00696-6](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00696-6)
50. Zheng M., Fu X., Wang Y., Reeve J., Scudiero L., Zhong W.-H. Poly(vinylidene fluoride)-based blends as new binders for lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, no. 16, pp. 2288–2294. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201800553>
51. Wang Y., Zhang L., Qu Q., Zhang J., Zheng H. Tailoring the interplay between ternary composite binder and graphite anodes toward high-rate and long-life Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, pp. 70–80. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.025>

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

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

Библиографическое описание статьи

Истомина А. С., Бушкова О. В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие коммерциализованные материалы. // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 115–131. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>

For citation

Istomina A. S., Bushkova O. V. Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 1. Polyvinylidene fluoride, its derivatives and other commercialized materials. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 115–131 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>