

УДК 544.6.076.32

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

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: 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. Istomina¹, <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>, istominaaigul@gmail.com
Olga V. Bushkova^{1,2✉}, <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: 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 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-

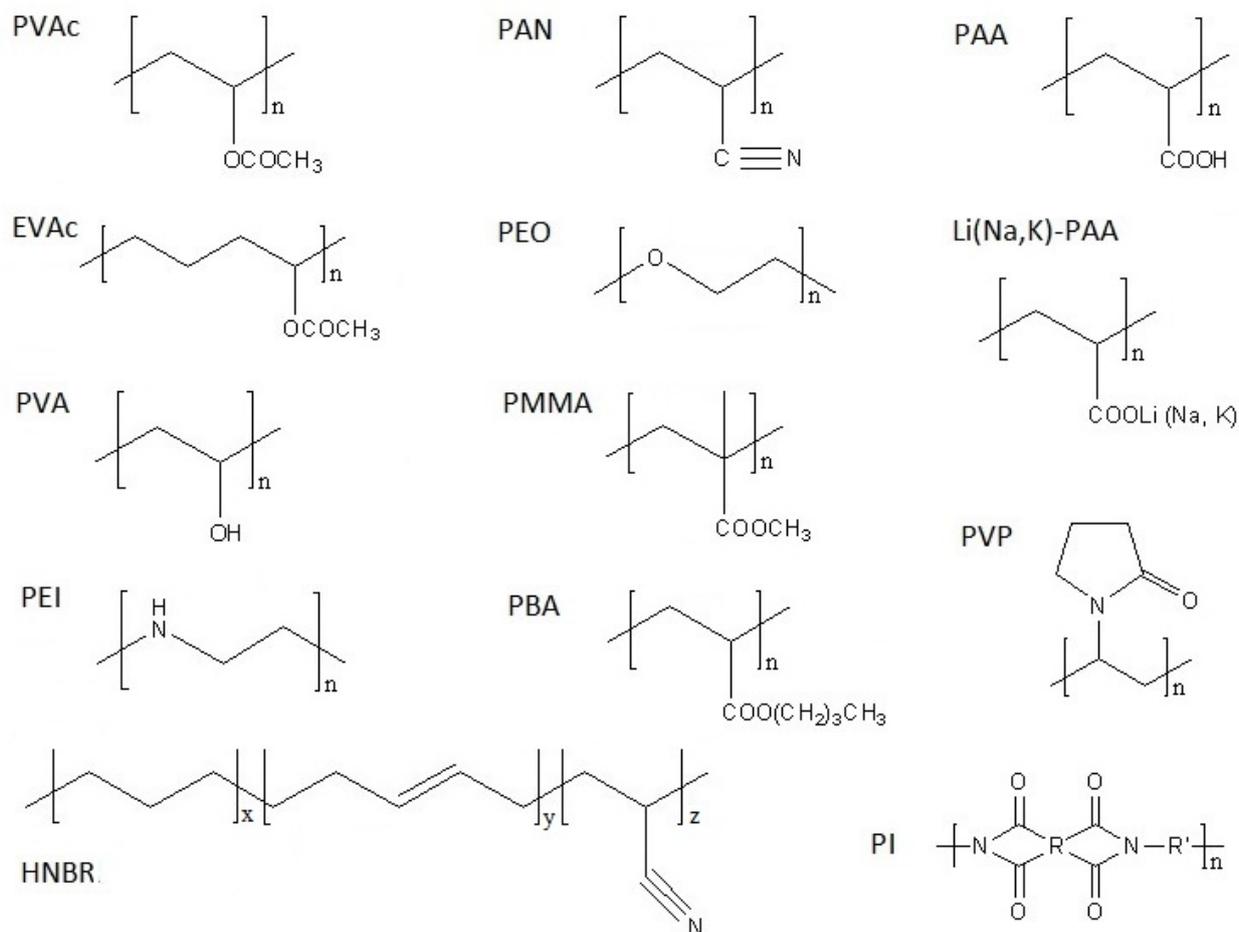


Рис. 1. Структурные формулы нефторированных синтетических полимерных связующих: поливинилацетат (PVAc), полиакрилонитрил (PAN), полиакриловая кислота (PAA), этиленвинилацетат (EVAc), полиэтиленоксид (PEO), литиевая (натриевая, калиевая) соль полиакриловой кислоты (Li (Na, K)-PAA), поливиниловый спирт (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_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 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 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 Li_2S – 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, полиэтиленимин 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 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 LiMn_2O_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 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 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 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 Li_xC_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 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°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-

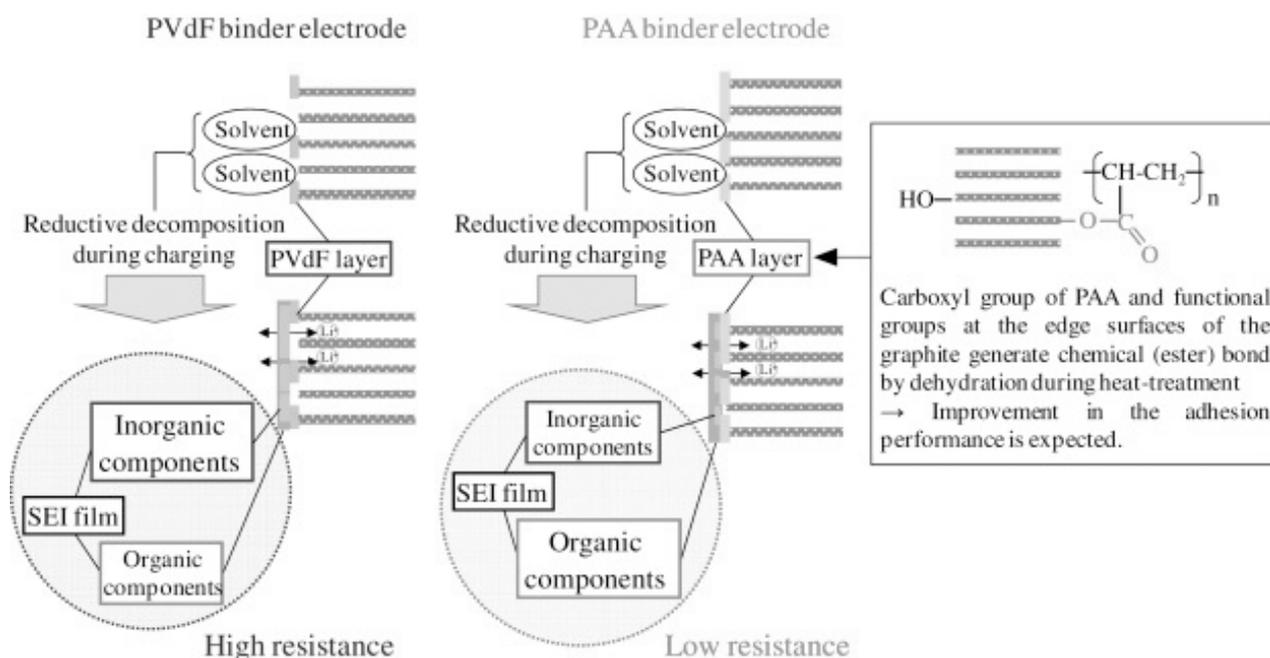


Рис. 2. Схематическая модель, описывающая влияние типов связующих на реакцию образования SEI и состав поверхностного слоя на отрицательном электроде из природного графита [21]

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 неподделённая пара электронов у атома кислорода карбоксильной группы PAA взаимодействует с катионом лития в электролитном растворе, ускоряя его десольватацию и облегчая внедрение 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

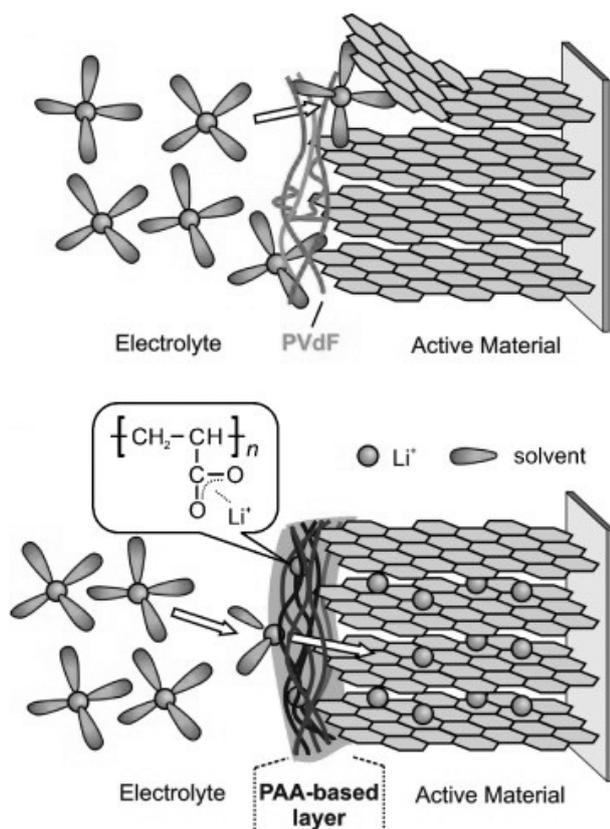


Рис. 3. Схематические изображения интерфейсного слоя между графитом и Li^+ -содержащим пропиленкарбонатом в качестве электролита: PVdF (вверху) и PAA (внизу) [22]

Fig. 3. The schematic illustrations of the interface layer between graphite and 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 LiMn_2O_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 V_2O_5 [30] и 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-

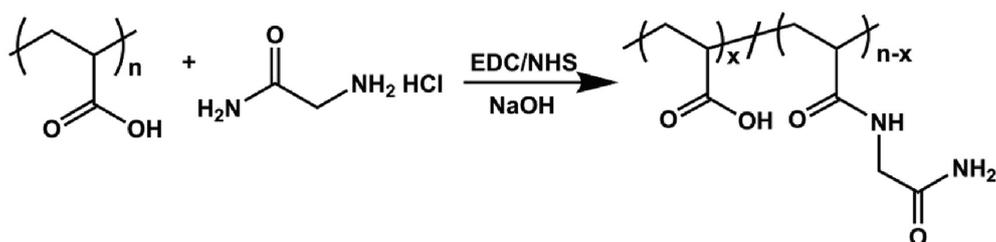


Рис. 4. Схема синтеза полимерного связующего PAA-GA; в качестве связывающих агентов использованы N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (EDC) и N-гидроксисукцинимид (NHS) [29]

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 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 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 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 сажой, 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 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 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].

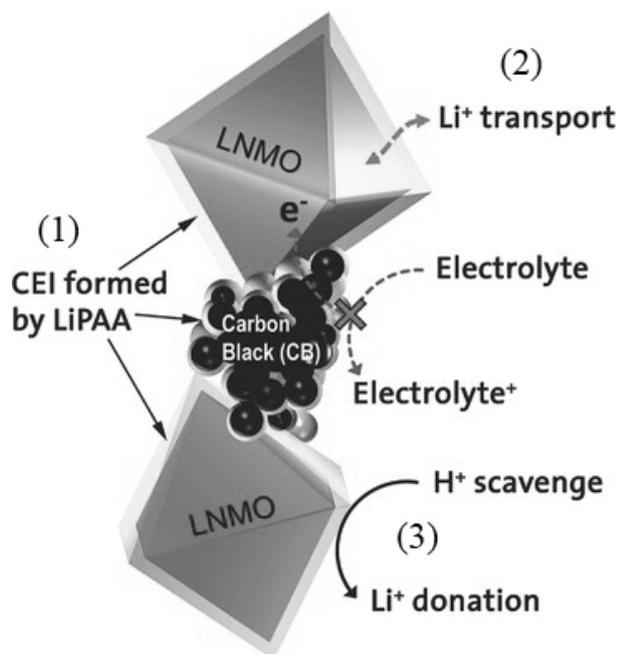


Рис. 5. Комплексная роль связующего Li-PAA в качестве интерфейса на границе раздела катодный материал/электролит: (1) – пассивация поверхности сажи и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, предотвращающая окисление раствора электролита; (2) – облегчение переноса Li^+ через границу раздела фаз;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

Авторы [31] отмечают, что электроды на основе 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 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 Нафiona (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

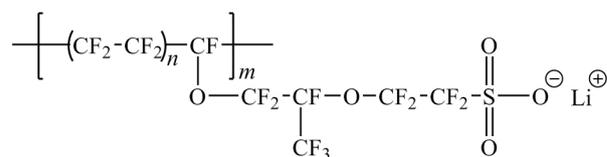


Рис. 6. Структурная формула литированной формы Нафiona

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 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄, 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 LiFePO₄ использовали литированный нафионоподобный иономер с более короткой боковой цепочкой (–OCF₂CF₂SO₃Li). 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⁻¹); 2) его перфторированные макромолекулы проявляют высокую устойчивость в жёстких окислитель-

ных условиях [44]. Примеры использования полиэлектrolитов в форме литиевых солей для электродов из LiFePO₄ 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–, –NH₂, –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

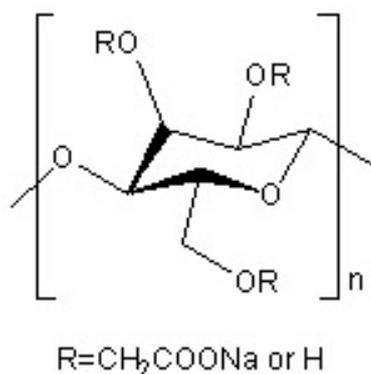


Рис. 7. Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы (СМС) [3]

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 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 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-

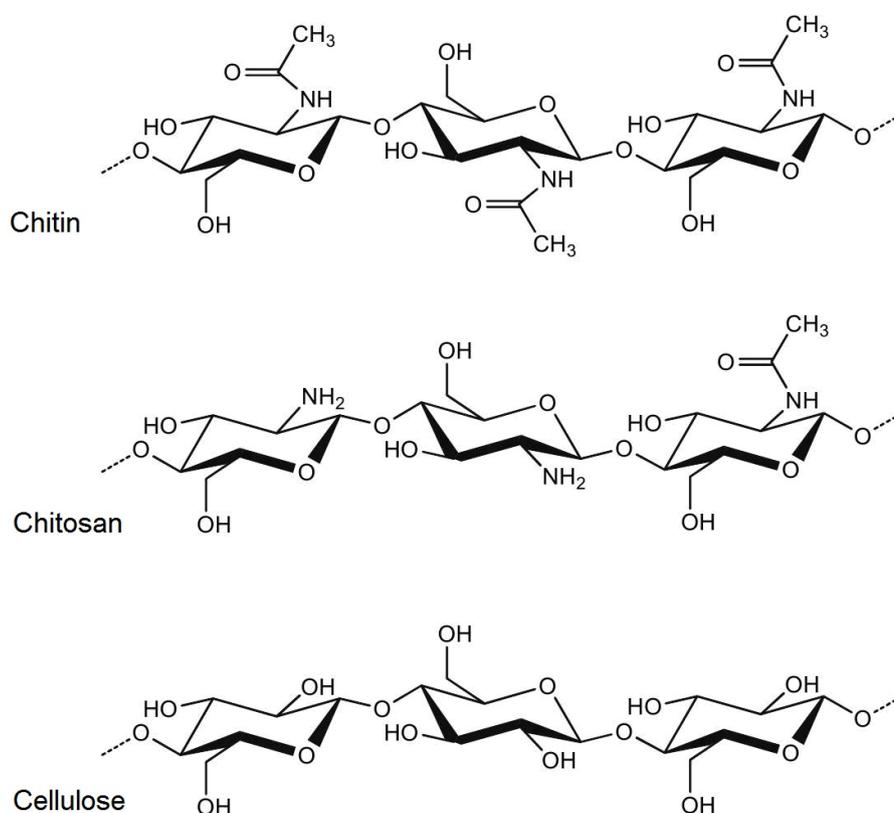


Рис. 8. Структурная формула хитина, хитозана и целлюлозы [67]

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 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 NH_2 - и 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 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°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 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 α -L-гулуруновой (G) и β -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].

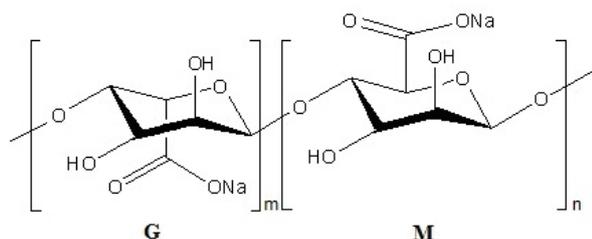


Рис. 9. Структурная формула альгината натрия (SA, Alg) [1, 3, 74]

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 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 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,

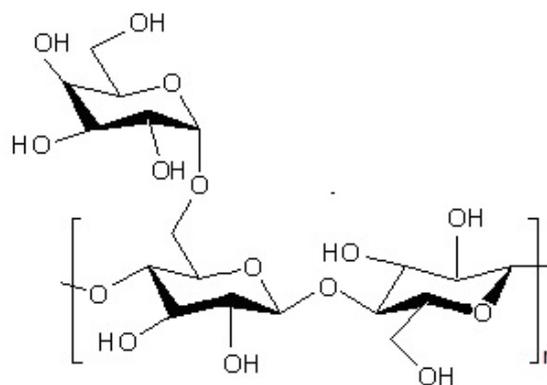


Рис. 10. Структурная формула гуаровой камеди (GG) [82]

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 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 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°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

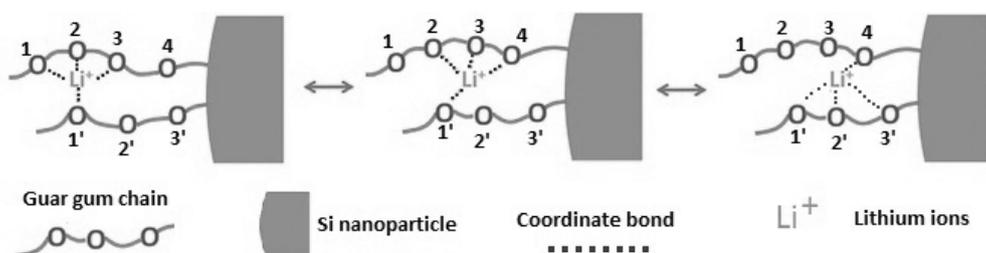


Рис. 11. Схематическое изображение литий-ионного переноса в GG связующем. Литий-ионный транспорт описывается как движение ионов лития между комплексообразующими центрами, чему способствует движение сегментов GG [82]

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].

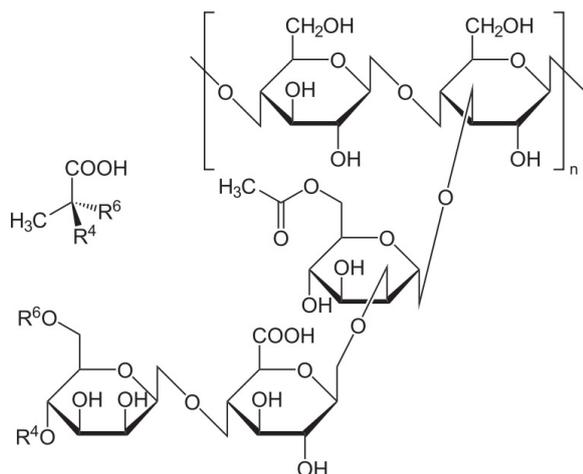


Рис. 12. Структурная формула кантановой камеди (XG) [1]

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

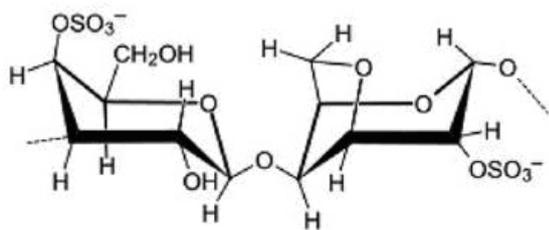


Рис. 13. Структурная формула каррагинана [1]

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, –NH₂ 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, LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , 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 LiFePO₄-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. V₂O₅ 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/LiFePO₄ 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 LiMn_2O_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 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 LiFePO₄ (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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄-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. V₂O₅ 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/LiFePO₄ 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 LiMn₂O₄ 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 LiFePO₄-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 polimerov* [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 LiFePO₄ (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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄ 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

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 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>