

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 3–20

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 3–20

Обзорная статья

УДК 544.6.076.32

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЧАСТЬ 3. ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

А. С. Истомина¹, О. В. Бушкова^{1,2✉}

¹*Институт химии твёрдого тела УрО РАН*

620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

²*Центр компетенции НТИ при Институте проблем химической физики РАН*

142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семёнова, д. 1

Истомина Айгуль Салаватовна, кандидат химических наук, научный сотрудник, istominaaigul@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>

Бушкова Ольга Викторовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, ovbushkova@rambler.ru,
<https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Аннотация. В третьей части обзора обсуждается использование полимерных связующих с электронной проводимостью для изготовления композиционных электродов литиевых электрохимических систем. Рассмотрены полимерные полупроводники («синтетические металлы»), их производные с дополнительно введёнными функциональными группами, сополимеры и смеси полимеров на их основе, а также карбоцепные полимеры и сополимеры с полиароматическими фрагментами. Использование таких материалов значительно улучшает электрическую связность композиционной электродной массы и даёт возможность совсем исключить или свести к минимуму содержание электрохимически инертных электропроводных добавок (сажи, графитовой пудры); это положительно сказывается на удельной ёмкости и стабильности циклирования электродов. Улучшение условий электронного переноса особенно важно для эффективного использования активных материалов с крайне низкой собственной проводимостью, таких, как Si, Li₄Ti₅O₁₂, LiFePO₄ и т. п.

В заключительной части обзора суммированы общие принципы целенаправленного выбора полимерного связующего.

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

Для цитирования: Истомина А. С., Бушкова О. В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 3. Проводящие полимеры // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 3–20. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

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

Review

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers

A. S. Istomina¹, O. V. Bushkova^{1,2✉}

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

Aigul S. Istomina, istominaaigul@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>

Olga V. Bushkova, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Abstract. The third part of the review is devoted to polymer binders with electronic conductivity used to make composite electrodes for lithium electrochemical systems. Polymer semiconductors (“synthetic metals”), related polymers with additionally introduced functional groups, related copolymers and mixtures of polymers, as well as carbon chain polymers and copolymers with incorporated polyaromatic fragments are considered. Such materials significantly improve electrical connectivity of the composite electrode and make it possible to eliminate or minimise the content of electrochemically inert conductive additives (carbon black, graphite powder), which positively influences on the specific capacity and cycling stability of the electrodes. Improving conditions of electronic transfer is especially important for the efficient use of active materials with extremely low intrinsic conductivity, such as Si, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 , etc. The final part of the review summarizes general principles of the targeted selection of a polymer binder.

Keywords: polymer binders, conductive polymers, composite electrodes, lithiumion batteries

For citation: Istomina A. S., Bushkova O. V. Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 3–20 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

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

Окончание (начало см.: 2020. Т. 20, № 3. С. 115–131; 2020. Т. 20, № 4. С. 175–205).

5. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Как было показано в предыдущих разделах, макромолекулы полимера могут вносить вклад в литий-ионную проводимость и благодаря этому заметно снижать поляризацию электрода. Однако можно использовать в качестве связующих и полимеры с электронной проводимостью, что открывает новые перспективы в создании электродных композиций. Полимер, одновременно выполняющий функции связующего и электронного проводника, даёт возможность исключить или свести к минимуму содержание электрохимически инертной проводящей добавки (сажи). Это позволяет заметно повысить удельную ёмкость электродов, даже используя те же самые активные вещества [1, 2].

Электронной проводимостью от 10^{-10} до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ обладают полимерные полупроводники («синтетические металлы») – соединения с сопряжёнными двойными связями различного строения (полиены, полиароматические соединения, продукты частичной термической деструкции карбоцепных полимеров-диэлектриков) [1, 3, 4–6]. В отличие от проводимости

гетерогенных композиций с электропроводящими добавками (сажа, металлические порошки, волокна и т. д.), электронная проводимость полисопряжённых полимеров называется «собственной», поскольку обусловлена наличием в молекулярной структуре подвижных носителей заряда. Проводимость полисопряжённых полимеров резко возрастает в результате допирования; при этом получают материалы с металлической или полупроводниковой проводимостью от 1 до $10^5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Допирование осуществляют путём химического либо электрохимического окисления (*p*-допирование) или восстановления (*n*-допирование); вследствие этих процессов полимерные цепи приобретают соответственно положительные или отрицательные заряды. Электронейтральность полимера в целом сохраняется за счёт внедрения в полимерную матрицу допантов – ионов противоположного знака. Допирование является обратимым и регулируемым процессом, позволяющим менять электропроводность полимеров в широком диапазоне [7].

Помимо высокой подвижности электронов вдоль цепи сопряжения, для достижения значительной электронной проводимости требуется также, чтобы носители могли переходить с одной макромолекулы на другую. Поэтому электрическая проводимость полисопряжённых полимеров может быть

повышена под влиянием факторов, приводящих к увеличению межмолекулярного взаимодействия и облегчающих тем самым межмолекулярные переходы носителей (давление, кристаллизация, ориентация) [3–5].

Полимер будет эффективным связующим только в том случае, если сочетает высокую электронную проводимость с гибкостью, прочностью, эластичностью и ограниченным набуханием в электролите; кроме того, он должен обеспечивать ещё и сильное адгезионное взаимодействие с активным материалом. С этой целью широко используют модификацию известных проводящих полимеров: в макромолекулы с сопряженными двойными связями часто вводят функциональные группы, содержащие гетероатомы O или N; распространённым приёмом является также использование карбоцепных полимеров с полиароматическими фрагментами в боковых цепочках [1, 2]. Примеры электропроводящих полимеров, апробированных в качестве связующих электродной массы в литиевых электрохимических системах, приведены далее.

Широко распространённым представителем проводящих полисопряжённых полимеров является полианилин (поли(N-фенилп-фенилендиаминимин)) (PANI), находящий всё более широкое применение в электрохимических устройствах и технологиях. Его достоинствами являются простота синтеза, низкая стоимость и высокая устойчивость к условиям внешней среды [8]. Макромолекула полианилина содержит мономерные звенья, состоящие из восстановленных (y) и окисленных ($1 - y$) блоков (см. рис. 1). Окислительно-восстановительное состояние PANI определяется значением y , которое может непрерывно варьироваться от нуля до единицы. При $y = 0.5$ полианилин находится в форме эмеральдина, значение $y = 0$ соответствует полностью окисленной форме – пернигранилину, а $y = 1$ – полностью восстановленной форме – лейкоэмеральдину. Пернигранилин и эмеральдин могут существовать как в форме соли, так и форме основания (рис. 1). Таким образом,

под названием «полианилин» объединяется целое семейство соединений с одинаковым строением (с точностью до длины цепи) и различным окислительным состоянием [9]. Формы PANI различаются по цвету, стабильности и электропроводности. Наибольший интерес представляет соль эмеральдина, обладающая значительной проводимостью. Она образуется при обработке эмеральдинового основания органическими и неорганическими кислотами (допирование). Протоны кислоты в первую очередь взаимодействуют с иминными атомами азота, что приводит к образованию поликатиона. Делокализация катион-радикалов внутри молекулы обеспечивает электронную проводимость PANI. Электронная проводимость эмеральдина зависит от степени его протонирования, а также от среды [8, 9]. Например, в бензонитриле она достигает величины $120 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [9]. Электронная проводимость структурированного PANI может достигать $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ благодаря делокализации катион-радикалов не только по внутримолекулярному, но и по межмолекулярному механизму [8].

PANI был успешно применён как связующее в положительных электродах на основе LiFePO_4 и V_2O_5 [10, 11]; для получения электродной суспензии использовали растворитель NMP. Как отмечают авторы [10], PANI продемонстрировал хорошие связующие свойства по отношению к электродной композиции и хорошую адгезию к алюминиевой фольге; он обеспечил заметное повышение удельной ёмкости по сравнению с PVdF. По-видимому, проводящее полимерное связующее значительно улучшает электрохимическую связность композиционного электрода за счёт оптимизации пространственного расположения электронных контактов, прикреплённых к частицам активного материала, не затрудняя при этом обмен ионами Li^+ между активным материалом и раствором электролита (в соответствии с моделью, описанной в работе [12]); это положительно сказывается на кинетике электродных процессов.

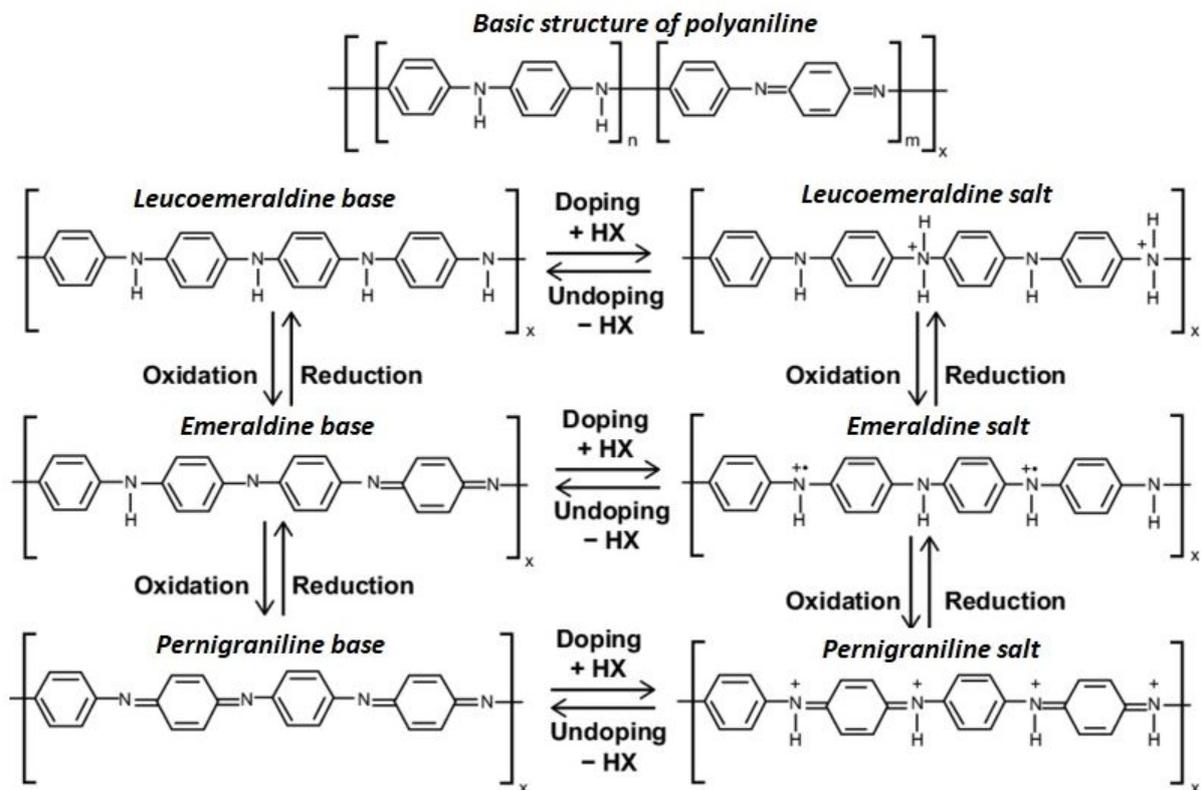


Рис. 1. Структурная формула полианилина (здесь $0 \leq y \leq 1$), формы полианилина и их взаимные превращения [8]

Fig. 1. The chemical structure of polyaniline (here $0 \leq y \leq 1$), the forms of polyaniline and their interconversions [8]

Существенными недостатками PANI, значительно затрудняющими его практическое применение в литий-ионных технологиях, является сложность получения растворов в органических и неорганических растворителях, а также хрупкость. В этой связи авторы [13–15] использовали для приготовления электродов на основе LiFePO_4 производное PANI – поли-о-метоксианилин (POMA) (рис. 2) – в качестве добавки к основному связующему – PVdF. POMA продемонстрировал в целом сходное с PANI окислительно-восстановительное поведение, сопоставимую электронную проводимость и устойчивость к внешней среде [14]. При этом POMA значительно лучше растворяется в органических растворителях (в частности, в NMP), чем PANI, благодаря присутствию в макромолекуле групп $-\text{OCH}_3$, и его легче перерабаты-

вать [15]. Использование POMA привело к увеличению ёмкости электродов на 14% по сравнению с PVdF. Однако электрохимические измерения в стандартном электролите 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и этилметилкарбоната (EC/EMC) (1 : 1) показали для POMA протекание окислительно-восстановительной реакции в диапазоне потенциалов от 2 до 4 В, вызывающей обратимое снижение электропроводности [13].

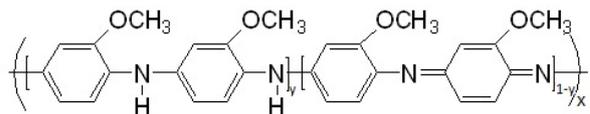


Рис. 2. Структурная формула поли-о-метоксианилина (POMA) [14]

Fig. 2. The chemical structure of poly-o-methoxyaniline (POMA) [14]

Особый интерес представляет использование полимерных связующих с электрон-

ной проводимостью для кремниевых электродов. Интересные результаты представлены в недавней работе [16], где авторы получили из водного раствора пространственную структуру многофункционального связующего, состоящую из двух взаимопроницающих сеток, образованных допированным PANI и полиакриловой кислотой. Сетка электронпроводящего PANI была сформирована путём полимеризации анилина в ходе изготовления электродов; добавка фитиновой кислоты (РА) обеспечила допирование PANI и одновременно желирование электродной суспензии. В таком связующем допированный PANI действует как непрерывная электропроводящая сетчатая структура, а РАА с высокой плотностью карбоксильных групп повышает стабильность кремниевых электродов, обеспечивая сильное связывание токового коллектора с наночастицами кремния. Электропроводность композиционного связующего PANI/РАА/РА составила $0.15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В результате удалось повысить загрузку кремния до $1.0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-1}$ и при этом получить потерю удельной ёмкости всего 16.4% после 100 циклов. Срок службы таких кремниевых электродов превысил 1000 циклов при плотности тока $4.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ [16].

Эффективными связующими для кремниевого электрода оказались и водорастворимые графт-сополимеры хитозана с полианилином (CS-g-PANI) (рис. 3), успешно синтезированные в работе [17] при варьировании частоты расположения привитых цепей PANI в основной цепи хитозана. Наилучшую стабильность при циклировании показал электрод с сополимером состава хитозан : анилин = 1 : 1 (по массе) благодаря сбалансированности по проводимости и электропроводности; его удельная ёмкость после 200 циклов в режиме 1С составила $1091 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при кулоновской эффективности 99.4%. Авторы [17] полагают, что простота синтеза CS-g-PANI (прививка проводящих цепей PANI к экологически безопасному хитозану путём радикальной полимеризации анилина) и дешевизна таких

сополимеров, проявивших себя как отличное многофункциональное связующее, будет способствовать коммерциализации литий-ионных аккумуляторов с кремниевым анодом.

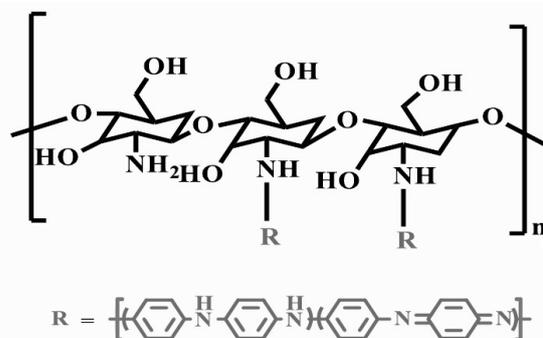


Рис. 3. Структурная формула сополимера хитозана с полианилином (CS-g-PANI) [17]

Fig. 3. The chemical structure of the chitosan copolymer with polyaniline (CS-g-PANI) [17]

К числу типичных представителей класса полимерных проводников относится полипиррол (PPy) (рис. 4). Этот полимер обладает высокой проводимостью в сочетании с эластичностью, гибкостью и химической

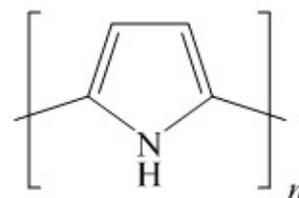


Рис. 4. Структурная формула полипиррола

Fig. 4. The chemical structure of polypyrrole

стабильностью. Он обратимо интеркалирует Li^+ в интервале потенциалов 2.0–4.5 с теоретической ёмкостью $72 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Поэтому PPy может не только служить проводящим агентом, но и проявлять катодную активность. [18, 19]. Полипиррол был использован как проводящий поверхностный слой (искусственный CEI) на гранулах $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [19], безуглеродном LiFePO_4 (к PPy добавляли полиэтиленгликоль) [18, 20] и LiV_3O_8 [21]; все авторы использовали полимеризацию *in situ*. Во всех случаях отмечался положительный эффект; для LiFePO_4 слой полипиррола

с успехом заменил традиционно используемую сажу, существенно улучшив циклируемость и ёмкостные характеристики. Электронной проводимостью обладают и нанонити из PPy, что позволяет использовать их как твердофазный компонент композиционного электрода в сочетании, например, с наночастицами SnO₂ [22] или с твёрдым раствором Li_{1.26}Fe_{0.22}Mn_{0.52}O₂ [23].

Сополимер полипиррола и поли(стирол-4-сульфоната) (PSS-PPy) (рис. 5) был использован авторами [24] как связующее для серного электрода. Как известно, сера, обладающая очень высокой удельной ёмкостью, не проводит электроны. Поэтому необходимым условием для стимулирования электрохимических процессов превращения серы

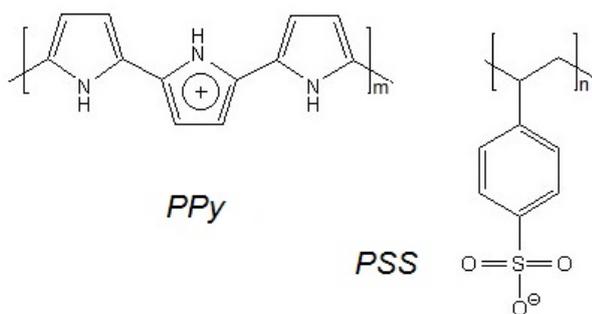


Рис. 5. Структурные формулы блоков полипиррола (PPy) и поли(стирол-4-сульфоната) (PSS) [25]

Fig. 5. The chemical structures of the polypyrrole (PPy) and poly(styrene-4-sulfonate) (PSS) blocks [25]

в сульфид лития и обратно является присутствие в электродной массе проводящей добавки, обеспечивающей электронный транспорт. В то время как блоки PPy улучшают электронную проводимость серного электрода и одновременно абсорбируют молекулы полисульфидов за счёт образования водородных связей между полисульфид-анионом и атомом водорода NH-группы [25, 26], удерживая их в электродной массе, блоки PSS действуют как допант для PPy и способствуют быстрому переносу ионов лития [24, 27]. Кроме того, PPy поглощает электролит в меньшей степени, чем традиционные полимерные связующие, что обеспечивает минимальное набухание и механическую сохранность серного электрода [26, 27]. Ис-

пользование такого многофункционального связующего позволило увеличить загрузку серы до 6.0 мг·см⁻². В результате ячейка Li-S продемонстрировала высокую начальную разрядную ёмкость 1108 мА·ч·г⁻¹ и сохранила 64% ёмкости после 200 циклов разряда/заряда в режиме C/10 [24].

Политиофен (поли(3,4-этилендиокситиофен)) (PEDOT) (рис. 6, вверху) – типичный представитель гетероциклических проводящих полимеров, привлекающий значительное внимание как полимерное связующее благодаря высокой химической и термической стабильности, лёгкости переработки с использованием водных растворов и высокой проводимости. Он химически и электрохимически стабилен; проводимость PEDOT зависит от типа противоиона и обычно составляет ≤ 10 Ом⁻¹·см⁻¹ [9, 28, 29].

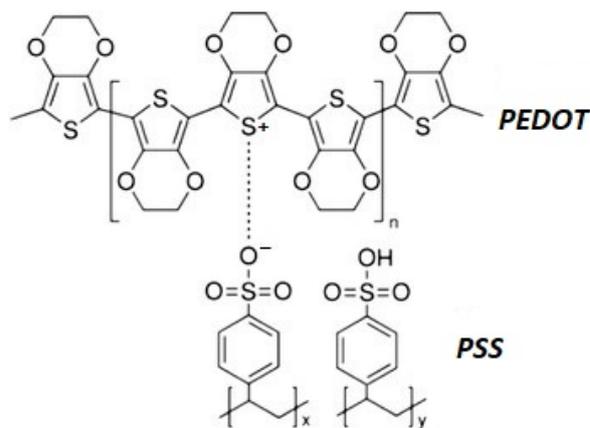


Рис. 6. Структурная формула поли(3,4-этилендиокситиофена), допированного поли(стирол-4-сульфонатом) (PEDOT : PSS) [44]

Fig. 6. The chemical structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene-4-sulfonate) (PEDOT : PSS) [44]

Политиофен, допированный *n*-толуолсульфонатом (PEDOT : p-TOS), был использован в работе [13] в качестве добавки к связующему Na-CMC для электродов на основе LiFePO₄. Электрохимические измерения в стандартном электролите 1 M LiPF₆ в смеси EC/EMC (1 : 1) показали, что, в отличие от POMa, PEDOT : p-TOS электрохимически неактивен и остаётся в своем проводящем состоянии в диапазоне потенциа-

лов 2–4 В. Первоначальная ёмкость электрода с добавкой электропроводящего полимера PEDOT : p-TOS составила $145 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклировании током $C/2$. По своей эффективности PEDOT : p-TOS превзошёл РОМА благодаря более высокой проводимости во всём рабочем интервале потенциалов и позволил сохранить 83% ёмкости при циклировании в режиме $5C$, тогда как РОМА – менее 50% [13].

При использовании PEDOT в качестве проводящего связующего наиболее популярным является допирование полистиролсульфоновой кислотой (PSS) (см. рис. 6). Комплекс PEDOT : PSS представляет собой систему с проводимостью p -типа, величина которой зависит от соотношения полимер/допант [30]. Обычно отношение PEDOT : PSS берут равным 1 : 1.

Активные исследования PEDOT : PSS в качестве связующего ведутся в России в Санкт-Петербургском государственном университете; им посвящён цикл работ [31–37], выполненный для электродов на основе LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, предназначенных для быстрозаряжаемых силовых аккумуляторов. В работе [31] исследовали влияние PEDOT : PSS на электрохимическое поведение электрода на основе коммерчески доступного литий-железофосфата с углеродным покрытием (C- LiFePO_4). Было установлено, что использование проводящего связующего вместо PVdF позволяет вдвое снизить массовое содержание полимера и сажи в композиционном электроде и в результате получить значительный выигрыш в удельной ёмкости. Так, ёмкость электрода C- LiFePO_4 /C (сажа)/PEDOT : PSS (92/4/4 (масс.%)) на 20% выше, чем у электрода традиционного состава C- LiFePO_4 /C/PVDF (84/8/8 (масс.%)) и при токе $C/5$ составляет 165 и $130 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Потеря ёмкости после 150 циклов в режиме $1C$ для электрода с PEDOT : PSS не превышала 1%, тогда как для электрода с PVdF она составила 2%. Формирование тонкого проводящего полимерного слоя на гранулах LiFePO_4 и объединение их в

единую электрически связанную матрицу положительно сказывается на циклируемости электродов [31]. На следующем этапе была изучена возможность полного исключения электрохимически неактивной сажи из состава электродной композиции на основе LiFePO_4 при использовании связующего PEDOT : PSS [32]. Было показано, что введение всего 0.5 масс.% PEDOT : PSS вместо обычных 15–20%, в сумме приходящихся на сажу и полимерное связующее в таких электродах, позволяет увеличить удельную ёмкость электрода до $147 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $C/5$ без потери циклируемости и мощности. (Стоит отметить, что полученные результаты превзошли достигнутые в работе [38] для аналогичной системы с коммерческим C- LiFePO_4 , где наибольшая достигнутая разрядная ёмкость в режиме $C/5$ не превышала $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и отвечала содержанию PEDOT : PSS 8% (масс.%)). Далее в работе [33] для коммерчески доступного C- LiFePO_4 использовали комбинированное многофункциональное полимерное связующее PEDOT : PSS/Na-СМС без добавления сажи. Такой электрод показал разрядную ёмкость $148 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме $C/5$ и $126 \text{ mA}\cdot\text{ч}$ в режиме $5C$, что можно считать превосходным результатом; кроме того, он продемонстрировал стабильное циклирование при токе $1C$ (потеря ёмкости после 100 циклов составила менее 1%). Комбинированное связующее PEDOT : PSS/Na-СМС было впервые протестировано в электроде на основе LiMn_2O_4 (LMO) [34]. Оптимальный состав электродной массы авторы определили как 86 масс.% LiMn_2O_4 , 10 масс.% сажи и 4 масс.% PEDOT : PSS/Na-СМС. Удельная разрядная ёмкость такого электрода составила $126 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при нормированном токе разряда $C/5$ и $75 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при $10C$; при циклировании в режиме $1C$ потеря ёмкости после 200 циклов была менее 5% [34]. Помимо положительных электродов, была исследована возможность применения комбинированного проводящего связующего PEDOT : PSS/Na-СМС и для отрицательного электрода на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[35–37]. Было показано, что замена стандартного PVDF на проводящее полимерное связующее позволяет увеличить долю активного компонента $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в составе электродного материала на 10% и увеличить практическую удельную ёмкость материала до 14% [37]. Удельные ёмкости электродов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PEDOT} : \text{PSS}/\text{Na-CMC}$ (90 : 6 : 2 : 2, масс.%) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PVdF}$ (80 : 10 : 10, масс.%) в режиме C/5 составили 158 и 137 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Потеря ёмкости после 100 циклов при токе разряда 1C составила 2% для электрода с PEDOT : PSS/Na-CMC и 7% для электрода с PVdF; после 1000 циклов электрод $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{C} / \text{PEDOT} : \text{PSS}/\text{Na-CMC}$ потерял всего около 16% от первоначальной ёмкости [35, 36].

Электрохимическая устойчивость PEDOT : PSS позволяет использовать его как связующее положительных электродов класса 4В на основе LiCoO_2 [39]. Авторы этой работы придерживались концепции исключения сажи из состава электродной массы и использовали PEDOT : PSS с мольным отношением 1 : 3.3 (по мономерным звеньям) как электронпроводящую добавку и одновременно связующее. Незначительного количества этого материала (0.4 масс.%) оказалось достаточно для существенного повышения разрядной ёмкости и плотности энергии электрода по сравнению с электродом $\text{LiCoO}_2/\text{PVdF}/\text{сажа}$ стандартного состава (95 : 3 : 2 (масс.%) [39].

Полимеры с электронной проводимостью активно исследуются в целях применения в ЛИА с кремний-содержащим отрицательным электродом. Проблемы высокоёмкого кремния, в решении которых мог бы помочь правильный подбор полимерного связующего, как уже упоминалось выше, заключаются в низкой электронной проводимости Si в нелитированном состоянии, кратном увеличении объема частиц Si при внедрении лития (до 300%) с последующим разрушением при экстракции Li^+ и, как следствие, в потере электронного контакта между частицами и разрушении SEI [40–

42]. Для стабильного циклирования кремнийсодержащего электрода необходимы высокое содержание полимерного связующего и проводящей добавки в электродной массе, однако это отрицательно сказывается на ёмкости аккумулятора. Как показано далее, благодаря использованию полимеров с электронной проводимостью удаётся свести к минимуму долю электрохимически неактивного материала в электроде и увеличить содержание активного.

Несмотря на то, что PEDOT : PSS не является эластомерным и не содержит функциональных групп, способных взаимодействовать с поверхностью кремния, он проявляет хорошие связующие свойства и эффективно действует как электронпроводящая добавка; это позволяет исключить сажу из состава электрода [43]. В частности, электрод на основе наночастиц кремния, содержащий 20 масс.% PEDOT : PSS после обработки муравьиной кислотой показал начальную ёмкость 2858 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и обратимую ёмкость 1950 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 100 циклов. Электрод хорошо циклировался даже в том случае, когда содержание PEDOT : PSS снизили до 5 масс.% [43]. Водный раствор смешанного многофункционального связующего PEDOT : PSS/Na-CMC авторы [44] использовали для приготовления электродов на основе наночастиц кремния с добавлением сажи, варьируя соотношение электронпроводящих компонентов – сажи и PEDOT : PSS. Наилучшие характеристики показал электрод состава Si/Na-CMC/PEDOT : PSS/сажа = 7 : 1 : 1 : 1, сохранивший удельную разрядную ёмкость 1834 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и кулоновскую эффективность 98.5% после 100 циклов при плотности тока 0.2 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$; потеря ёмкости составляла при этом 0.4% за цикл. Даже при высокой плотности тока 10 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ усреднённая разрядная ёмкость составила 871 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при кулоновской эффективности > 99.7%.

Авторы работы [45] решили объединить для электрода на основе наночастиц Si преимущества двух типов полимерных связующих путем введения в электропро-

водящий полимер функциональных карбоксильных групп. Для сравнения использовали немодифицированный PEDOT : PSS и Na-СМС. Были исследованы три водорастворимых производных политиофена в форме литиевых солей, в которых карбоксилатные группы находятся в боковых заместителях и закреплены одиночными алкеновыми группами разной длины – поли [3-(ацетат лития) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiA), поли [3-(литий-4-бутаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiB), поли[3-(литий-6-гексаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiH) (рис. 7). Основная цепь макромолекулы из звеньев политиофена отвечает за электронную проводимость, а карбоксилатные группы обеспечивают сильное взаимодействие с поверхностью частиц кремния как при увеличении их объёма в ходе внедрения лития, так и при уменьшении объёма в ходе его экстракции. Кроме того, они отвечают за адгезию к другим электродным компонентам и к токовому коллектору; наличие ионов лития облегчает протекание электродной реакции. Помимо Si, в работе [45] были исследованы анодные полуэлементы с графитовым электродом. Было установлено, что наиболее высокую обратимую ёмкость обеспечивает полимер с самой короткой боковой цепочкой – PT-3-LiA, и этот эффект наблюдался как для графита, так и для кремния. В последнем случае начальная ёмкость электродов, состоящих из смеси Si/сажа/

связующее, взятых в соотношении 1 : 1 : 1 (по массе), достигала $3000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$; после 100 циклов в режиме C/12 она составляла $1700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при кулоновской эффективности, близкой к 100%. Достигнутая начальная ёмкость оказалась на $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (т. е. на 22%) выше, чем величины, полученные для обоих реперных электродов со связующими PEDOT : PSS (обладающим только электронной проводимостью без Li^+ -ионной) и Na-СМС (способным внести вклад только в ионную проводимость). Аналогичные результаты были получены и для графитового электрода состава графит/сажа/связующее (85 : 5 : 10, масс.%), который при использовании связующего PT-3-LiA показал идеально стабильное циклирование в тех же условиях с характеристиками, превосходящими достигнутые для других связующих – PEDOT : PSS и PVdF [45].

В качестве электропроводящих связующих для кремнийсодержащих электродов довольно широко исследуются карбоцепные полимеры и сополимеры с полиароматическими фрагментами (чаще всего пиреном) в боковых цепочках. Так, авторы [46] показали, что при использовании синтезированного ими поли(1-пиренметилметакрилата) (рис. 8), растворимого в NMP, нет необходимости в добавке проводящих частиц сажи в состав кремний-углеродного электрода. Значения удельной ёмкости

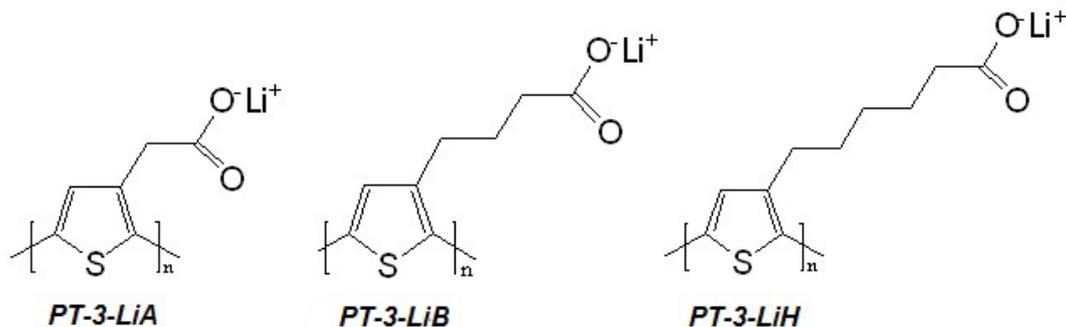


Рис. 7. Структурные формулы связующих поли[3-(ацетат лития) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiA), поли[3-(литий-4-бутаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiB) и поли[3-(литий-6-гексаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiH) [46]

Fig. 7. The chemical structures of poly[3-(lithium acetate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiA), poly[3-(lithium-4-butanoate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiB), poly[3-(lithium-6-hexanoate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiH) [46]

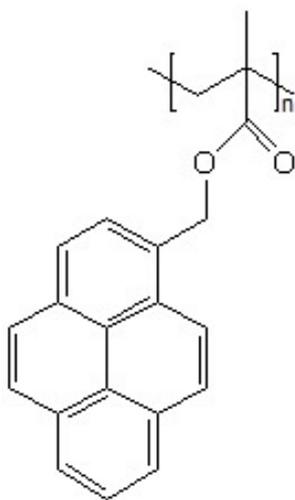


Рис. 8. Структурная формула поли(1-пиренметилметакрилата) [47]

Fig. 8. The chemical structure of poly(1-pyrene-methylmethacrylate) [47]

выше $2.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-2}$ сохраняются даже после 100 циклов заряда-разряда. Кроме того, была обнаружена высокая эффективность первого цикла заряда-разряда, что является значительным прогрессом в коммерческом применении композитных кремниевых электродов [46]. В работе [47] для использования в электроде на основе кремний/графенового композита авторы синтезировали поли(1-пиренбутилметакрилат) (PBuPy) и сополимер поли(1-пиренбутилметакрилата)

та) с метакриловой кислотой (PBuPyMAA) (рис. 9), растворимые в NMP. Пиреновый фрагмент обеспечивает надёжный электронный контакт макромолекулы с графеном за счёт взаимодействия π -электронов, тогда как карбоксильные группы отвечают за связывание макромолекулы с поверхностью наночастиц Si путём формирования водородных связей. Гибкий бутиловый сегмент, расположенный в боковой цепочке между этими группами, действует как «пружина», сглаживая механические деформации и поддерживая механическую и электрическую целостность электрода в ходе внедрения/экстракции лития (рис. 10). При циклировании электрода с таким связующим током $333 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ была достигнута величина удельной ёмкости выше $5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-2}$ и объёмной ёмкости более $1700 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ [47].

Дополнительную информацию об использовании проводящих и других многофункциональных полимеров в кремнийсодержащих электродах можно найти в специализированных обзорах [2, 40, 41, 48, 49].

Полимерное связующее с электронной проводимостью может быть получено путём термической обработки полиакрилонитрила. Как известно [3, 50–53], это приводит к циклизации с образованием пиридиновых групп и фрагментов структуры замещённого графита с системой сопряжённых двой-

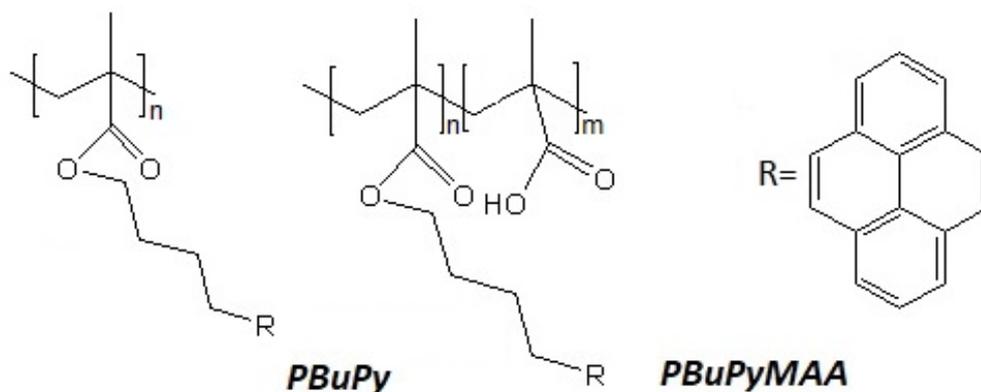


Рис. 9. Структурная формула поли(1-пиренбутилметакрилата) (PBuPy) и сополимера поли(1-пиренбутилметакрилата) с метакриловой кислотой (PBuPyMAA) [49]

Fig. 9. The chemical structure of poly(1-pyrene-butyl methacrylate) (PBuPy) and a copolymer of poly(1-pyrene-butyl methacrylate) with methacrylic acid (PBuPyMAA) [49]

ных связей (рис. 11) и, как следствие, к появлению электронной проводимости. Авторы [50] высокомолекулярный PAN в гото-

вом электроде на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ подвергли термической обработке при 300°C в вакууме. Такой электрод продемонстрировал

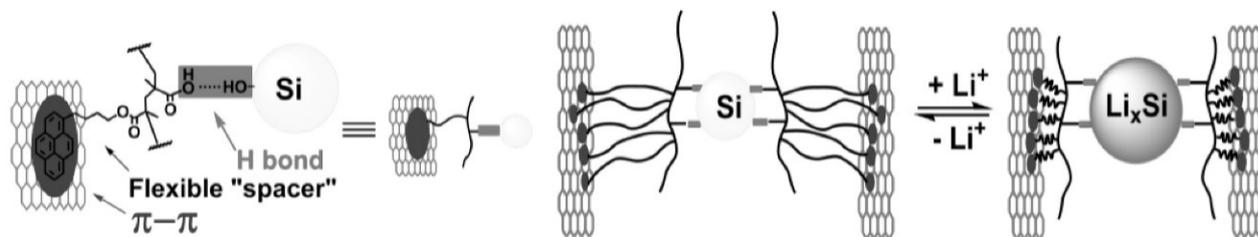


Рис. 10. Схематическое изображение действия полимера как молекулярной пружины для сохранения целостности электрода во время изменения объема кремния [49]

Fig. 10. The mechanism of the polymer activity as a molecular spring to maintain the electrode integrity during the volume change of silicon [49]

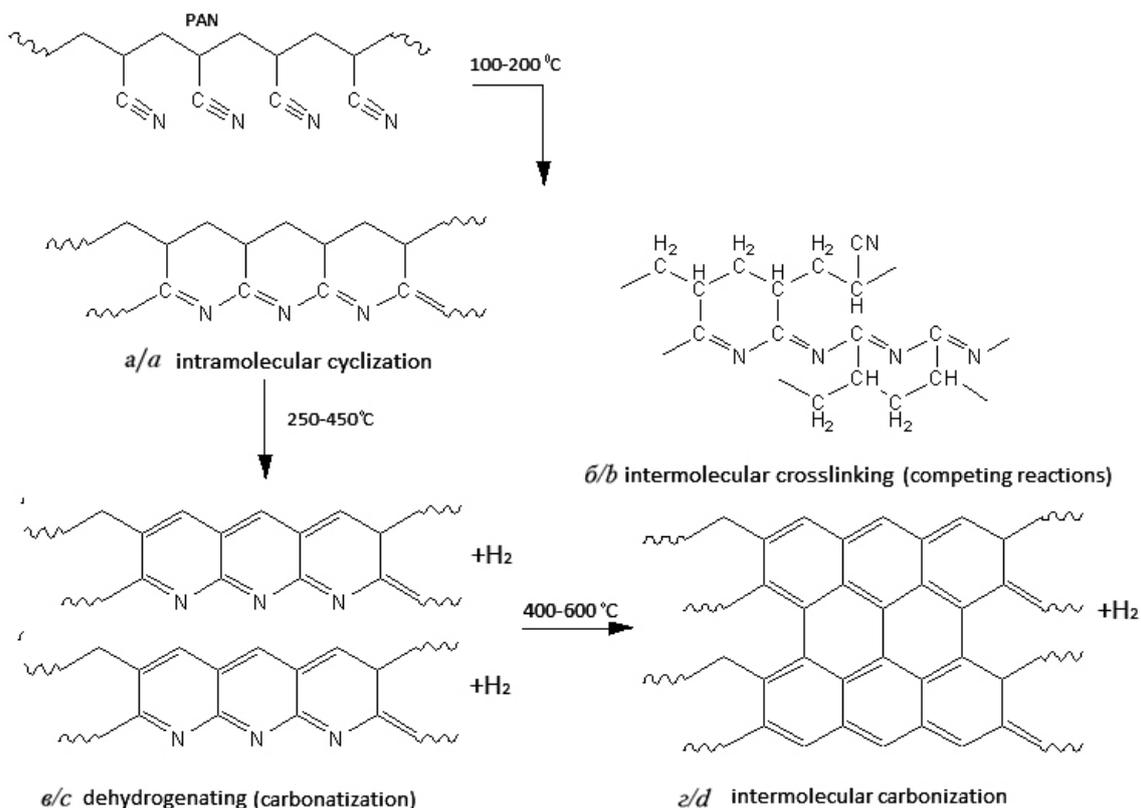


Рис. 11. Термические превращения полиакрилонитрила: *a* – внутримолекулярная циклизация нитрильных групп с образованием лестничного полимера; *b* – параллельно протекающее межмолекулярное взаимодействие нитрильных групп, приводящее к «сшиванию» полимерных цепей; *c* – дегидрирование углеводородной цепи полимера (карбонизация); *d* – межмолекулярная карбонизация, приводящая к сшивке цепей линейного полимера с образованием черного пространственно-сшитого полимера [51, 53]

Fig. 11. Thermal transformations of polyacrylonitrile: *a* – the intramolecular cyclization of nitrile groups to form a ladder polymer; *b* – the parallel reaction of the of nitrile groups interaction, resulting in a “crosslinking” of the polymer chains; *c* – dehydrogenation of the polymer hydrocarbon chain (carbonization); *d* – intermolecular carbonization, leading to the crosslinking of the chains of a linear polymer with the formation of a black 3D-crosslinked polymer [51, 53]

значительное повышение ёмкостных и мощностных характеристик при отрицательных температурах (-20°C) [50].

Приведённые выше примеры использования проводящих полимеров в качестве связующего иллюстрируют растущий интерес к данному направлению оптимизации состава электродной массы. Число исследований в этой области в последние годы быстро растёт; при этом особое внимание уделяется многофункциональным полимерам или смесям (см., например, обзор [2]).

В заключение стоит упомянуть, что применению проводящих полисопряжённых полимеров в качестве связующего электродной массы предшествовали попытки их использования как электроактивных материалов [9, 54–56]. Например, полианилин при тестировании в качестве материала положительного электрода показал хорошую удельную ёмкость (до $140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), низкий саморазряд и высокую производительность при циклировании в диапазоне напряжений от 1.5 до 4 В [57, 58]. Однако коммерческое использование полианилина, как и других полимеров с электронной проводимостью, в качестве активного материала положительного электрода литиевых аккумуляторов осложняется тем, что по стабильности в заряженном состоянии, циклируемости и объёмной энергии они пока сильно уступают коммерциализованным неорганическим материалам. В то же время перспективы использования полисопряжённых полимеров и их производных в качестве электрон-проводящего связующего представляются вполне оптимистичными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведённые в данном обзоре сведения позволяют заключить, что наиболее перспективная стратегия состоит в использовании многофункционального связующего, способного сочетать в себе все преимущества каждого отдельного компонента и выполнять дополнительные функции помимо простого связывания компонентов электрод-

ной массы. Связующее может сформировать на поверхности частиц активного материала защитный слой (искусственный SEI или CEI), минимизирующий побочные реакции между электродом и электролитом, благодаря чему улучшаются электрохимические характеристики аккумулятора. Замена непроводящего связующего на полимер, способный участвовать в транспорте ионов Li^+ , снижает импеданс системы и уменьшает поляризацию электродов. Полимеры с электронной проводимостью могут быть модифицированы для придания им многофункциональности с целью улучшения адгезии к поверхности активного вещества и облегчения переноса ионов лития. Их использование позволяет увеличить загрузку активного вещества и повысить электрическую связность композиционного электрода (в некоторых случаях удаётся полностью отказаться от введения электрохимически неактивной электронпроводящей добавки – сажи). Полимерное связующее, способное образовывать самовосстанавливающуюся пространственную «сетку» водородных связей между макромолекулами и формировать водородные связи с поверхностью частиц активного вещества повышает энергетические параметры и устойчивость к циклированию, что особенно заметно для материалов отрицательного электрода с большими изменениями объёма в литированном и делитированном состоянии. Полимер с высоким содержанием функциональных групп может обеспечить равномерное распределение частиц сажи в электродной массе, улучшая условия электронного переноса в электроде. Мультифункциональность полимерного связующего обеспечивается как путём сополимеризации или введения функциональных боковых заместителей, так и путём использования смесей полимеров. Химическая модификация макромолекул связующего позволяет варьировать его растворимость в воде и органических растворителях.

Для правильного выбора полимерного связующего необходимо принимать во вни-

мание не только особенности электрохимического поведения конкретного активного материала, но и механизмы взаимодействия макромолекул с поверхностями всех компонентов электрода, включая электронпроводящую добавку (сажу) и токовый коллектор. При этом нужно иметь в виду, что на механизм межфазного взаимодействия влияют как физико-химические характеристики поверхности (поверхностная свободная энергия, природа химических элементов и функциональных групп, химическая и электрохимическая реакционная способность), так и геометрические параметры (размер частиц и шероховатость поверхности) [2]. Характер связывания мо-

жет измениться во времени в результате набухания электродной массы в электролите и длительного циклирования аккумулятора. Нестабильность связующего может вызвать коллапс электродов и спровоцировать аварийную ситуацию [1]. Поэтому выбор полимерного связующего влияет не только на энергетические характеристики и долговечность аккумулятора, но и на его безопасность.

Накопленные к настоящему времени сведения представляются достаточными для целенаправленного выбора полимерного связующего при разработке новых и оптимизации коммерциализованных электрохимических систем.

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. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
2. 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. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>
3. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В. А. Каргина [и др.]. М. : Сов. энцикл., 1972. Т. 1. 1224 с.
4. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С., Эйдельмант М. П., Койков С. Н., Шуваев В. П., Борисова М. Э. Электрические свойства полимеров / под ред. Б. И. Сажина ; 3-е изд., перераб. Л. : Химия, 1986. 224 с.
5. Diaz A. F., Rubinson J. F., Mark H. B. Electrochemistry electrode applications of electroactive / conductive polymers // *Adv. Polym Sci.* 1988. Vol. 84. P. 113–139. <https://www.doi.org/10.1007/bfb0025905>
6. Ates M., Karazehir T., Sarac A. S. Conducting polymers and their applications // *Current Phys. Chem.* 2012. Vol. 2. P. 224–240. <https://www.doi.org/10.2174/1877946811202030224>
7. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // *Успехи химии.* 1997. Т. 66, № 5. С. 489–505. <https://www.doi.org/10.1070/rc1997v066n05abeh000261>
8. Боева Ж. А., Сергеев В. Г. Полианилин : синтез, свойства и применение // *Высокомолек. соед. С.* 2014. Т. 56, № 1. С. 153–164. <https://www.doi.org/10.7868/S2308114714010038>
9. Электрохимия полимеров / под ред. М. Р. Тарасевича, Е. И. Хрущевой. М. : Наука, 1990. 238 с.
10. Tamura T., Aoki Y., Ohsawa T., Dokko K. Polyaniline as a functional binder for LiFePO₄ cathodes in lithium batteries // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40, № 8. P. 828–830. <https://www.doi.org/10.1246/cl.2011.828>
11. Kuwabata S., Idzu T., Martin C. R., Yoneyama H. Charge-discharge properties of composite films of polyaniline and crystalline V₂O₅ particles // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 8. P. 2707–2710. <https://www.doi.org/10.1149/1.1838702>
12. Gaberscek M., Jamnik J. Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 2647–2651. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.035>
13. Dasa P. R., Gräfensteina A., Ledwocha D., Ostera O., Komsyyskaa L., Wittstock G. Conducting polymers as binder additives for cathodes in Li ion

battery // *ECS Trans.* 2014. Vol. 63, № 1. P. 31–43. <https://www.doi.org/10.1149/06301.0031ecst>

14. *Mattoso L. H. C., MacDiarmid A. G., Epstein A. J.* Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline) // *Synth. Met.* 1994. Vol. 68, № 1. P. 1–11. [https://www.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90140-6](https://www.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90140-6)

15. *Akcelrud L., Gonçalves D., Dos Santos D. S. J., Mattoso L. H. C., Karasz F. E., Faria R. M.* Poly (o-methoxy aniline) : Solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films // *Synth. Met.* 1997. Vol. 90, № 1. P. 5–11. [https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03895-2](https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03895-2)

16. *Wang X., Zhang Y., Shi Y., Zeng X., Tang R., We L.* Conducting polyaniline/poly (acrylic acid)/phytic acid multifunctional binders for Si anodes in lithium ion batteries // *Ionics.* 2019. Vol. 25. P. 5323–5331. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-03122-1>

17. *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. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>

18. *Fedorková A., Nacher-Alejos A., Gómez-Romero P., Oriňáková R., Kaniansky D.* Structural and electrochemical studies of PPy / PEG-LiFePO₄ cathode material for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 943–947. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.060>

19. *Zhang P., Zhang L., Ren X., Yuan Q., Liu J., Zhang Q.* Preparation and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-PPy composites cathode materials for lithium-ion battery // *Synth. Met.* 2011. Vol. 161, № 11–1. P. 1092–1097. <https://www.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.021>

20. *Fedorková A., Orimáková R., Orinák A., Wiemhöfer H., Kaniansky D., Winter M.* Surface treatment of LiFePO₄ cathode material with PPy/PEG conductive layer // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, № 12. P. 2173–2178. <https://www.doi.org/10.1007/s10008-009-0967-2>

21. *Chew S. Y., Feng C., Ng S. H., Wang J., Guo Z., Liu H.* Low-temperature synthesis of polypyrrole-coated LiV₃O₈ composite with enhanced electrochemical properties // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154, № 7. P. A633–A637. <https://www.doi.org/10.1149/1.2734778>

22. *Cui L., Shen J., Cheng F., Tao Z., Chen J.* SnO₂ nanoparticles@polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196 № 4. P. 2195–2201. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.075>

23. *Zhao Y., Lv Z., Wang Y., Xu T.* Combination of Fe-Mn based Li-rich cathode materials and conducting-polymer polypyrrole nanowires with high rate capability // *Ionics.* 2018. Vol. 24, № 1. P. 51–60. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2166-y>

24. *Han P., Chung S.-H., Manthiram A.* Designing a high-loading sulfur cathode with a mixed ionic-electronic conducting polymer for electrochemically stable lithium-sulfur batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 17. P. 317–324. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.002>

25. *Fu Y., Manthiram A.* Enhanced cyclability of lithium-sulfur batteries by a polymer acid-doped polypyrrole mixed ionic-electronic conductor // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, № 15. P. 3081–3087. <https://www.doi.org/10.1021/cm301661y>

26. *Liu Y., Yan W., An X., Du X., Wang Z., Fan H., Liu S., Hao X., Guan G.* A polypyrrole hollow nanosphere with ultra-thin wrinkled shell: Synergistic trapping of sulfur in lithium-sulfur batteries with excellent elasticity and buffer capability // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 271. P. 67–76. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.131>

27. *Mangold K.-M., Weidlich C., Schuster J., Jüttner K.* Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix // *J. Appl. Electrochem.* 2005. Vol. 35, № 12. P. 1293–1301. <https://www.doi.org/10.1007/s10800-005-9061-3>

28. *Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12, № 7. P. 481–494. [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)

29. *Skotheim T. A., Reynolds J. R.* Conjugated polymers: Processing and applications. CRC Press, 2006. 656 p.

30. *Stocker T., Kohler A., Moos R.* Why does the electrical conductivity in PEDOT : PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2012. Vol. 50, № 14. P. 976–983. <https://www.doi.org/10.1002/polb.23089>

31. *Елисева С. Н., Левин О. В., Толстомятова Е. Г., Алексева Е. В., Кондратьев В. В.* Влияние добавки проводящего полимера на свойства катодного материала на основе LiFePO₄ для литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88, № 7. С 1055–1058. <https://www.doi.org/10.1134/S1070427215070071>

32. *Levin O. V., Eliseeva S. N., Alekseeva E. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V.* Composite LiFePO₄/poly-3,4-ethylenedioxythiophene cathode for lithium-ion batteries with low content of non-electroactive components // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. P. 8175–8189.

33. *Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V.* New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene-sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of Li-FePO₄-based cathode materials // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 161. P. 117–119. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.078>

34. Vorobeva K. A., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Improved electrochemical properties of cathode material LiMn_2O_4 with conducting polymer binder // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 766. P. 33–44. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
35. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical performance of lithium titanate anode fabricated using a water-based binder // *Mendelev Comm.* 2019. Vol. 29, № 1. P. 105–107. <https://www.doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.036>
36. Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Holzea R., Kondratieva V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // *Solid State Ionics.* 2019. Vol. 333. P. 18–29. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
37. Шкреба Е. В., Елисеева С. Н., Апраксин Р. В., Кондратьев В. В. Исследование электрохимических свойств электродов на основе титаната лития с проводящим полимерным связующим // *Электрохимическая энергетика.* 2017. Т. 17, № 3. С. 123–134. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-123-134>
38. Das P. R., Komsiyiska L., Osters O., Wittstock G. PEDOT: PSS as a functional binder for cathodes in lithium ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, № 4. P. A674–A678. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581504jes>
39. Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y. Conducting polymer-skinned electroactive materials of lithium-ion batteries: Ready for monocomponent electrodes without additional binders and conductive agents // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2014. Vol. 6, № 15. P. 12789–12797. <https://www.doi.org/10.1021/am502736m>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries // *Ionics.* 2019. Vol. 25, № 5. P. 2103–2109. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 1. P. 250–257. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Li J. Y., Xu Q., Li G., Yin Y. X., Wan L. J., Guo Y. G. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries // *Mater. Chem. Front.* 2017. Vol. 1, № 9. P. 1691–1708. <https://www.doi.org/10.1039/c6qm00302h>
43. Higgins T. M., Park S. H., King P. J., Zhang C. J., McEvoy N., Berner N. C., Daly D., Shmeliov A., Khan U., Duesberg G., Nicolosi V., Coleman J. N. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 3. P. 3702–3713. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>
44. Shao D., Zhong H., Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries // *ChemElectroChem.* 2014. Vol. 1, № 10. P. 1679–1687. <https://www.doi.org/10.1002/celc.201402210>
45. Salem N., Lavrisa M., Abu-Lebdeh Y. Ionically-functionalized poly(thiophene) conductive polymers as binders for silicon and graphite anodes for li-ion batteries // *Energy Technol.* 2016. Vol. 4, № 2. P. 331–340. <https://www.doi.org/10.1002/ente.201500250>
46. Zhao H., Dub A., Linga M., Battaglia V., Liu G. Conductive polymer binder for nano-silicon/graphite composite electrode in lithium-ion batteries towards a practical application // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 209. P. 159–162. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.061>
47. Zheng T., Jia Z., Lin N., Langer T., Lux S., Lund I., Gentschev A.-C., Qiao J., Liu G. Molecular Spring Enabled High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries // *Polymers.* 2017. Vol. 9. P. 657–667. <https://www.doi.org/10.3390/polym9120657>
48. 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. <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>
49. Obrovac M. N., Chevrier V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11444–11502. <https://www.doi.org/10.1021/cr500207g>
50. Suna Y., Dong H., Xu Y., Zhang Y., Zhao C., Wang D., Liu Z., Liu D. Incorporating cyclized-polyacrylonitrile with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheet for high performance lithium ion battery anode material // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 246. P. 106–114. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.080>
51. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // *Успехи химии.* 1986. Т. 55, № 1. С. 62–78. <https://www.doi.org/10.1070/RC1986v055n01ABEH003170>
52. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. Конформационные и структурные превращения полиакрилонитрила и полиакрилонитрила- α -D при термодеструкции в средах с пониженным содержанием кислорода // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29, № 9. С. 1950–1955.
53. Семенистая Т. В., Петров В. В. Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства. Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2015. 169 с.
54. Novak P., Muller K., Santhanam K. S. V., Haas O. Electrochemically active polymers for

rechargeable batteries // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 1. P. 207–282. <https://www.doi.org/10.1021/cr941181o>

55. Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D. A. A synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes // *Polym. Adv. Technol.* 2002. Vol. 13, № 10–12. P. 697. <https://www.doi.org/10.1002/pat.259>

56. Muench S., Wild A., Friebe C., Haupler B., Janoschka T., Schubert U. S. Polymer-based organic batteries // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 16.

P. 9438–9484. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070>

57. Goto F., Abe K., Ikabayashi K., Yoshida T., Morimoto H. The polyaniline/lithium battery // *J. Power Sources.* 1987. Vol. 20, № 3–4. P. 243. [https://www.doi.org/10.1016/0378-7753\(87\)80118-0](https://www.doi.org/10.1016/0378-7753(87)80118-0)

58. Manuel J., Raghavan P., Shin C., Heo M.-Y., Ahn J.-H., Noh J.-P., Cho G.-B., Ryu H.-S., Ahn H.-J. Electrospayed polyaniline as cathode material for lithium secondary batteries // *Mat. Res. Bull.* 2010. Vol. 45, № 3. P. 265–268. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.021>

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. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>

2. 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. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>

3. Kargin V. A., ed. *Entsiklopedija polimerov* [Encyclopedia of Polymers : in 3 vols]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopedija Publ., 1972, vol. 1. 1224 p. (in Russian).

4. Sazhin B. I., Lobanov A. M., Romanovskaja O. S., Eidel'nant M. P., Koikov S. N., Shuvaev V. P., Borisova M. E. *Jelektricheskie svojstva polimerov* [Electrical properties of polymers]. Leningrad, Himija, 1986. 224 p. (in Russian).

5. Diaz A. F., Rubinson J. F., Mark H. B. Electrochemistry electrode applications of electroactive / conductive polymers. *Adv. Polym Sci.*, 1988, vol. 84, pp. 113–139. <https://www.doi.org/10.1007/bfb0025905>

6. Ates M., Karazehir T., Sarac A. S. Conducting polymers and their applications. *Current Phys. Chem.*, 2012, vol. 2, pp. 224–240. <https://www.doi.org/10.2174/1877946811202030224>

7. Vernitskaya T. V., Efimov O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, no. 5, 443–457. <https://www.doi.org/10.1070/rc1997v066n05abeh000261>

8. Boeva Z. A., Sergeyev V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. Ser. C*, 2014, vol. 56, no. 1, pp. 144–153. <https://www.doi.org/10.1134/s1811238214010032>

9. Tarasevich M. R., Hrushheva E. I., eds. *Jeletrohimiya polimerov* [The Electrochemistry of Polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 238 p. (in Russian).

10. Tamura T., Aoki Y., Ohsawa T., Dokko K. Polyaniline as a functional binder for LiFePO₄ cathodes in lithium batteries. *Chem. Lett.*, 2011, vol. 40, no. 8, pp. 828–830. <https://www.doi.org/10.1246/cl.2011.828>

11. Kuwabata S., Idzu T., Martin C. R., Yoneyama H. Charge–discharge properties of composite films of polyaniline and crystalline V₂O₅ particles. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 8, pp. 2707–2710. <https://www.doi.org/10.1149/1.1838702>

12. Gaberscek M., Jamnik J. Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2647–2651. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.035>

13. Dasa P. R., Gräfensteina A., Ledwocha D., Ostera O., Komsysiaska L., Wittstock G. Conducting polymers as binder additives for cathodes in Li ion battery. *ECS Trans.*, 2014, vol. 63, no. 1, pp. 31–43. <https://www.doi.org/10.1149/06301.0031ecst>

14. Mattoso L. H. C., MacDiarmid A. G., Epstein A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). *Synth. Met.*, 1994, vol. 68, no. 1, pp. 1–11. [https://www.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90140-6](https://www.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90140-6)

15. Akcelrud L., Gonçalves D., Dos Santos D. S. J., Mattoso L. H. C., Karasz F. E., Faria R. M. Poly (o-methoxy aniline): Solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. *Synth. Met.*, 1997, vol. 90, no. 1, pp. 5–11. [https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03895-2](https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03895-2)

16. Wang X., Zhang Y., Shi Y., Zeng X., Tang R., We L. Conducting polyaniline/poly (acrylic acid)/phytic acid multifunctional binders for Si anodes in lithium ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, pp. 5323–5331. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-03122-1>

17. 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. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>

18. Fedorková A., Nacher-Alejos A., Gómez-Romero P., Oriňáková R., Kaniánsky D. Structural and

- electrochemical studies of PPy / PEG-LiFePO₄ cathode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 943–947. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.060>
19. Zhang P., Zhang L., Ren X., Yuan Q., Liu J., Zhang Q. Preparation and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-PPy composites cathode materials for lithium-ion battery. *Synth. Met.*, 2011, vol. 161, no. 11–12, pp. 1092–1097. <https://www.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.021>
20. Fedorková A., Oriráková R., Oriráková A., Wiemhöfer H., Kaniansky D., Winter M. Surface treatment of LiFePO₄ cathode material with PPy / PEG conductive layer. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, no. 12, pp. 2173–2178. <https://www.doi.org/10.1007/s10008-009-0967-2>
21. Chew S. Y., Feng C., Ng S. H., Wang J., Guo Z., Liu H. Low-temperature synthesis of Polypyrrole-coated LiV₃O₈ composite with enhanced electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 7, pp. A633–A637. <https://www.doi.org/10.1149/1.2734778>
22. Cui L., Shen J., Cheng F., Tao Z., Chen J. SnO₂ nanoparticles@polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, pp. 2195–2201. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.075>
23. Zhao Y., Lv Z., Wang Y., Xu T. Combination of Fe-Mn based Li-rich cathode materials and conducting-polymer polypyrrole nanowires with high rate capability. *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 51–60. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2166-y>
24. Han P., Chung S.-H., Manthiram A. Designing a high-loading sulfur cathode with a mixed ionic-electronic conducting polymer for electrochemically stable lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, pp. 317–324. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.002>
25. Fu Y., Manthiram A. Enhanced cyclability of lithium-sulfur batteries by a polymer acid-doped polypyrrole mixed ionic-electronic conductor. *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, no. 15, pp. 3081–3087. <https://www.doi.org/10.1021/cm301661y>
26. Liu Y., Yan W., An X., Du X., Wang Z., Fan H., Liu S., Hao X., Guan G. A polypyrrole hollow nanosphere with ultra-thin wrinkled shell: synergistic trapping of sulfur in lithium-sulfur batteries with excellent elasticity and buffer capability. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, pp. 67–76. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.131>
27. Mangold K.-M., Weidlich C., Schuster J., Jüttner K. Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 12, pp. 1293–1301. <https://www.doi.org/10.1007/s10800-005-9061-3>
28. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv. Mater.*, 2000, vol. 12, no. 7, pp. 481–494. [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)
29. Skotheim T. A., Reynolds J. R. *Conjugated polymers: processing and applications*. CRC Press, 2006. 656 p.
30. Stöcker T., Kohler A., Moos R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2012, vol. 50, no. 14, pp. 976–983. <https://www.doi.org/10.1002/polb.23089>
31. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Kondratiev V. V. Effect of addition of a conducting polymer on the properties of the LiFePO₄-based cathode material for lithium-ion batteries. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 7, pp. 1146–1149. <https://www.doi.org/10.1134/S1070427215070071>
32. Levin O. V., Eliseeva S. N., Alekseeva E. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Composite LiFePO₄ / poly-3,4-ethylenedioxythiophene cathode for lithium-ion batteries with low content of non-electroactive components. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, pp. 8175–8189.
33. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene-sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO₄-based cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, pp. 117–119. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.078>
34. Vorobeva K. A., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Improved electrochemical properties of cathode material LiMn₂O₄ with conducting polymer binder. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 766, pp. 33–44. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
35. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical performance of lithium titanate anode fabricated using a water-based binder. *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, no. 1, pp. 105–107. <https://www.doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.036>
36. Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatovaa E. G., Holzea R., Kondratieva V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 333, pp. 18–29. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
37. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. The study of electrochemical properties of lithium titanate based electrodes with conducting polymer binder. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 123–134 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-123-134>
38. Das P. R., Komsysiaka L., Ostera O., Wittstock G. PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*,

2015, vol. 162, no. 4, pp. A674–A678. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581504jes>

39. Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y. Conducting polymer-skinned electroactive materials of lithium-ion batteries: Ready for monocomponent electrodes without additional binders and conductive agents. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, vol. 6, no. 15, pp. 12789–12797. <https://www.doi.org/10.1021/am502736m>

40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si / C composite as anode for Li-ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 5, pp. 2103–2109. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>

41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 1, pp. 250–257. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>

42. Li J. Y., Xu Q., Li G., Yin Y. X., Wan L. J., Guo Y. G. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries. *Mater. Chem. Front.*, 2017, vol. 1, no. 9, pp. 1691–1708. <https://www.doi.org/10.1039/c6qm00302h>

43. Higgins T. M., Park S. H., King P. J., Zhang C. J., McEvoy N., Berner N. C., Daly D., Shmeliov A., Khan U., Duesberg G., Nicolosi V., Coleman J. N. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 3702–3713. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>

44. Shao D., Zhong H., Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2014, vol. 1, no. 10, pp. 1679–1687. <https://www.doi.org/10.1002/celc.201402210>

45. Salem N., Lavrisa M., Abu-Lebdeh Y. Ionically-functionalized poly(thiophene) conductive polymers as binders for silicon and graphite anodes for li-ion batteries. *Energy Technol.*, 2016, vol. 4, no. 2, pp. 331–340. <https://www.doi.org/10.1002/ente.201500250>

46. Zhao H., Dub A., Linga M., Battaglia V., Liu G. Conductive polymer binder for nano-silicon / graphite composite electrode in lithium-ion batteries towards a practical application. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 159–162. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.061>

47. Zheng T., Jia Z., Lin N., Langer T., Lux S., Lund I., Gentshev A.-C., Qiao J., Liu G. Molecular spring enabled high-performance anode for lithium ion

batteries. *Polymers*, 2017, vol. 9, pp. 657–667. <https://www.doi.org/10.3390/polym9120657>

48. 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. <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>

49. Obrovac M. N., Chevrier V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11444–11502. <https://www.doi.org/10.1021/cr500207g>

50. Suna Y., Dong H., Xu Y., Zhang Y., Zhao C., Wang D., Liu Z., Liu D. Incorporating cyclized-polyacrylonitrile with Li₄Ti₅O₁₂ nanosheet for high performance lithium ion battery anode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 246, pp. 106–114. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.080>

51. Zil'berman E. N. The Reactions of Nitrile-containing Polymers. *Russ. Chem. Rev.*, 1986, vol. 55, no. 1, pp. 39–48. <https://www.doi.org/10.1070/RC1986v055n01ABEH003170>

52. Andreeva O. A., Burkova L. A., Firsov Ye. I. Conformational and structural transformations of polyacrylonitrile and polyacrylonitrile- α -D during thermodegradation in media with low content of oxygen. *Polym. Sci. Ser. A*, 1987, vol. 29, no. 9, pp. 1950–1955 (in Russian).

53. Semenistaya T. V., Petrov V. V. *Metallosoderzhaschii poliakrilonitril: sostav, struktura, svoystva* [Metal-containing Polyacrylonitrile: Composition, Structure, Properties]. Taganrog, Izdatel'stvo Yuzhnogo federal'nogo universiteta, 2015. 169 p. (in Russian).

54. Novak P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 1, pp. 207–282. <https://www.doi.org/10.1021/cr941181o>

55. Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D. A. A synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes. *Polym. Adv. Technol.*, 2002, vol. 13, no. 10–12, pp. 697. <https://www.doi.org/10.1002/pat.259>

56. Muench S., Wild A., Friebe C., Haupler B., Janoschka T., Schubert U. S. Polymer-based organic batteries. *Chem. Rev.* 2016, vol. 116, no. 16, pp. 9438–9484. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070>

57. Goto F., Abe K., Ikabayashi K., Yoshida T., Morimoto H. The polyaniline/lithium battery. *J. Power Sources*, 1987, vol. 20, no. 3–4, pp. 243–248. [10.1016/0378-7753\(87\)80118-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(87)80118-0)

58. Manuel J., Raghavan P., Shin C., Heo M.-Y., Ahn J.-H., Noh J.-P., Cho G.-B., Ryu H.-S., Ahn H.-J. Electrospayed polyaniline as cathode material for lithium secondary batteries. *Mat. Res. Bull.*, 2010, vol. 45, no. 3, pp. 265–268. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.021>