

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiMn₂O₄- И Li₄Ti₅O₁₂-ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА СВЯЗУЮЩЕГО

© М. А. Каменский, А. И. Мухтудинова, С. Н. Елисева*, В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

* E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Поступила в Редакцию 2 июня 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 10 ноября 2020 г.

В работе исследованы электрохимические свойства электродных материалов на основе LiMn₂O₄ и Li₄Ti₅O₁₂ с двумя разными связующими: проводящим комбинированным связующим на основе поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом — в зависимости от температуры. Методом гальваностатического заряда/разряда показано, что в интервале температур +25÷–30°C емкость электродных материалов уменьшается при понижении температуры и незначительно зависит от типа связующего. Кроме того, внутреннее сопротивление (поляризация) ниже для электродов со связующим на основе проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы; литий-марганцевая шпинель; титанат лития; электрохимические характеристики; отрицательные температуры

DOI: 10.31857/S0044461821020134

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными источниками энергии для питания устройств портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники, транспорта и многих других приложений. Это объясняется их высокой удельной мощностью и энергией, низким саморазрядом [1]. Наиболее широко литий-ионные аккумуляторы используются при температурах, близких к комнатной ($\approx 25^\circ\text{C}$), однако важно обеспечить их бесперебойную работу в широком температурном диапазоне, в том числе и при низких температурах. Так, для ряда транспортных средств, оборудования военного назначения, средств радиосвязи и иных устройств, эксплуатируемых в экстремальных условиях, необходимо обеспечить

функционирование аккумулятора в температурном интервале $-40\div+60^\circ\text{C}$.

При эксплуатации в отрицательном диапазоне температур удельная емкость для электродных материалов всегда ниже по сравнению с наблюдаемой емкостью при комнатной температуре. Наиболее часто снижение удельной емкости объясняют возрастанием внутреннего сопротивления в ячейке, вызванного снижением ионной проводимости электролита, возрастанием сопротивления переносу заряда и замедленной диффузией в зерне материала [2–4]. С учетом заметного снижения ионной проводимости электролитов при низких температурах большинство исследований направлены на улучшение характеристик электролитов для литий-ионных аккумуляторов,

в частности, подбор смеси органических растворителей различной природы, которая не замерзает в необходимом для практических приложений диапазоне температур [5–8].

Иной подход к улучшению функциональных характеристик электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов при пониженных температурах связан с улучшением электронной и ионной проводимости композитного электрода. Это достигается за счет модификации зерен электроактивного материала, в частности, допирования [2, 9, 10]; создания поверхностных покрытий на частицах [11]; модификации проводящей добавки [12]. Подобные способы модификации позволяют улучшить диффузию ионов лития в решетке вследствие незначительного расширения кристаллической решетки материала [9] или увеличения пористости структуры, однако данный подход является весьма сложным и дорогостоящим для коммерческой реализации.

Альтернативным подходом к улучшению электрохимических свойств электродных материалов при температурах ниже 0°C является подбор подходящего связующего в композитном электроде [1, 13]. Наиболее часто в качестве связующего используется поливинилиденфторид [14, 15]. Данный полимер обладает высокой электрохимической стабильностью и прочно скрепляет частицы проводящей добавки и зерен электроактивного материала. Однако его существенными недостатками являются низкая электронная и ионная проводимость, недостаточная гибкость, а также необходимость использовать горючий и токсичный растворитель *N*-метилпирролидон [14, 16, 17]. В качестве альтернативных связующих рассматриваются полисахариды, например, карбоксиметилцеллюлоза [18, 19], стирол-бутадиеновый каучук в сочетании с карбоксиметилцеллюлозой [20, 21] и ряд других полимеров. Влияние связующего на электрохимические характеристики анодных материалов в зависимости от температуры было рассмотрено для TiO_2 [22] и графита [23]. Для электродов на основе TiO_2 со связующими карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом в диапазоне токов 0.2–2 С влияние связующего на электрохимические свойства минимально, разница в емкостях незначительна. Графитовый анод при отрицательных температурах на водном связующем на основе карбоксиметилцеллюлозы и стирол-бутадиенового каучука работает несколько хуже. Это объясняется тем, что температура стеклования для смеси карбоксиметилцеллюлозы и каучука составляет -4.5°C , в то время как для поливинилиденфторида она равна -42°C [13].

Ранее в работе [24] был показан эффект использования проводящего комбинированного связующего на основе водной дисперсии проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната и карбоксиметилцеллюлозы на функциональные свойства электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Были получены улучшенные функциональные характеристики электродов, в частности, удельная емкость при разных токах заряда/разряда, улучшение стабильности в ходе длительного циклирования, уменьшение сопротивления переносу заряда [25, 26].

Цель работы — сравнительное исследование влияния природы двух различных связующих (смеси поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторида) на удельную емкость коммерчески доступных материалов: катодного материала на основе LiMn_2O_4 и анодного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в интервале температур $+25\div-30^\circ\text{C}$.

Экспериментальная часть

Для изготовления электродных материалов использовались коммерчески доступные реагенты: LiMn_2O_4 (размер частиц <0.5 мкм, МТИ Согр., № Lib-LMO) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (размер частиц 200 нм, Aldrich, № 702277), водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната (1.3 мас%, Aldrich, № 483095), карбоксиметилцеллюлоза (МТИ Согр., № Lib-CMC), поливинилиденфторид (Aldrich, № 182702); в качестве дополнительной проводящей добавки — углеродная сажа Super P (Timcal Inc., № Lib-SP).

Приготовление электродных материалов начиналось с получения растворов полимерных связующих (комбинированное связующее связующее растворяли в воде, поливинилиденфторид — в *N*-метилпирролидоне). В полученные вязкие растворы добавляли предварительно прокаленный (при $T = 130^\circ\text{C}$ в течение 3 ч) порошок электроактивного материала (LiMn_2O_4 или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), смесь перемешивали 15 мин в агатовой ступке. Далее в полученную массу добавляли уголь, после чего всю смесь перемешивали в течение 1 ч до получения гомогенной вязкой массы. Соотношения компонентов представлены в табл. 1. Выбор соотношений компонентов основан на ранее полученных результатах [24].

Полученную однородную активную массу наносили на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора слоем толщиной 150 мкм. После намазки электродные материалы сушили в течение 5 ч в вакууме при

Таблица 1
Составы электродных материалов (мас%)

Образец	Электроактивный материал	Угольная сажа	Поли(3,4-этилендиокситиофен):полистиролсульфонат	Карбоксиметил-целлюлоза	Поливинилиден-фторид
LMO _{PVDF}	80	10	0	0	10
LMO _{comb}	86	10	2	2	0
LTO _{PVDF}	90	6	0	0	4
LTO _{comb}	90	6	2	2	0

температуре 65°C. Далее электроды подвергали прокатке.

Для исследований использовали серии электродов по пять одинаковых образцов. Полученные для конкретного электродного материала величины удельной емкости усредняли.

Для проведения электрохимических тестов были приготовлены электроды с площадью поверхности 1.77 см², количество электроактивного компонента на поверхности электрода (загрузка) составило 4.5–5.0 мг·см⁻². Электроды были уложены в ячейки типа coin-cell 2032 против литиевого анода. Сборку макетов аккумуляторов проводили в сухом перчаточном боксе (VAC, США) в атмосфере аргона. В качестве сепаратора использовали полипропиленовую мембрану Celgard 2320. В ячейках с LiMn₂O₄-электродами использовался коммерческий низкотемпературный электролит на основе 1 М LiPF₆ в смеси этилкарбонат:этилметилкарбонат:диметилкарбонат (1:1:1) (ТС-Е 262, Tinci, Китай). Для Li₄Ti₅O₁₂-электродов использовался коммерческий электролит LP 313 (Китай). Данные типы электролитов рассчитаны на температуры до -50°C.

Исследования методом гальваностатического заряда/разряда проводили на автоматической гальваностатической рабочей станции (Neware Co.) в диапазоне потенциалов относительно пары Li/Li⁺ от 3.0 до 4.3 В для LiMn₂O₄-электродов и в диапазоне 1.0–2.5 В для Li₄Ti₅O₁₂-электродов в симметричном режиме токами 0.5 и 1 С. Полученные величины емкости нормировали на массу электроактивного материала. Для проведения измерений при пониженных температурах (0–30°C) использовали жидкостный криотермостат LOIP FT-311-80 (ООО ЛОИП), в качестве хладагента — чистый этанол ($T_{\text{зам}} = -114^\circ\text{C}$).

Обсуждение результатов

При понижении температуры с 25 до -30°C в случае LiMn₂O₄-электродов с поливинилиденфторидом происходит закономерное снижение емкости матери-

алов практически в 2 раза (табл. 2). При температуре -30°C наблюдается заметное падение удельной емкости в зависимости от номера цикла, в то время как при более высоких температурах от цикла к циклу емкость не изменяется (рис. 1). Это свидетельствует о постепенной деградации энергозапасяющих свойств электродов при -30°C.

Для электродов с проводящим связующим наблюдается аналогичная тенденция, однако емкости во всем температурном диапазоне выше, чем для электродов с поливинилиденфторидом (табл. 2). Как и в случае электродов LMO_{PVDF}, при $T = -30^\circ\text{C}$ для электродов LMO_{comb} наблюдается постепенное понижение емкости с ростом числа циклов, причем наклоны зависимости величины Q от номера цикла практически одинаковые. Таким образом, для электродов с обоими связующими наблюдается деградация удельной емкости при -30°C. После возврата к комнатной температуре емкость обоих материалов падает лишь на 3 мАч·г⁻¹ по сравнению с первоначальными значениями.

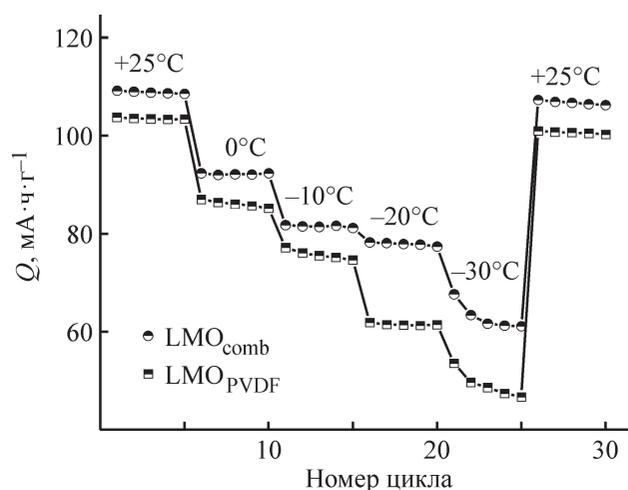


Рис. 1. Зависимость емкости электродов на основе LiMn₂O₄ с двумя различными связующими (поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом) от температуры при токе 0.5 С.

Таблица 2

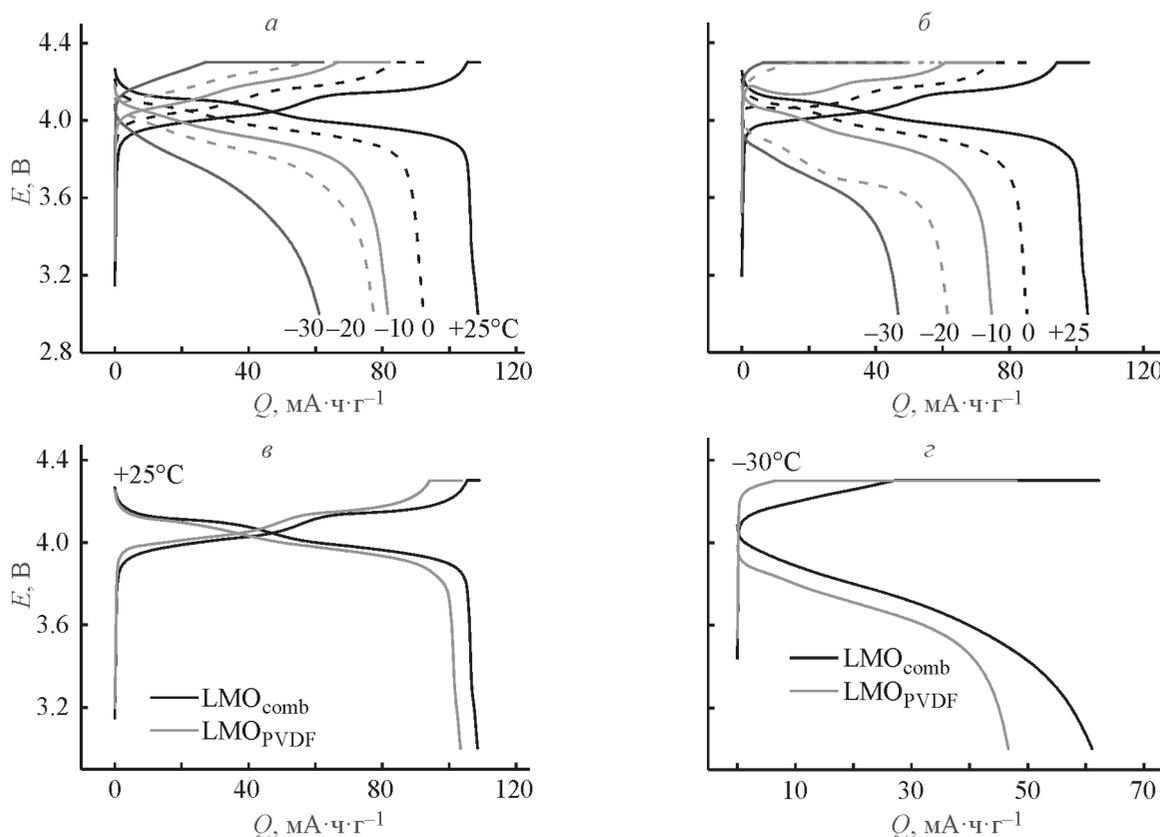
 Удельные емкости LiMn_2O_4 -электродов в зависимости от температуры при токе 0.5 C для пятого цикла

$T, ^\circ\text{C}$	LMO_{comb}	LMO_{PVDF}
	$\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$	
25	109 ± 1	103 ± 1
0	92 ± 1	85 ± 2
-10	82 ± 1	75 ± 2
-20	77 ± 2	61 ± 3
-30	61 ± 2	47 ± 3
25	106 ± 1	100 ± 1

чальной: $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LMO_{PVDF} и $106 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LMO_{comb} . Это свидетельствует о том, что после заряда/разряда обоих типов электродов при отрицательных температурах ($0, -10, -20, -30^\circ\text{C}$ по пять циклов) при повторном тестировании при комнатной температуре можно получить практически такие же емкости, что были исходно.

Для электродных материалов на основе LiMn_2O_4 независимо от связующего с понижением температуры растет омическая поляризация электродов (рис. 2, а, б). При комнатной температуре наблюдаются два четких плато, соответствующие двустадийному процессу интеркаляции лития в зерно. Для LiMn_2O_4 -электрода с проводящим связующим величина поляризации примерно на 40 mV ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом (рис. 2, в). При -30°C поляризация существенно растет для обоих электродов (в 2.5 раза), однако для LMO_{comb} (390 mV) она по-прежнему ниже по сравнению с LMO_{PVDF} (560 mV) (рис. 2, г).

Таким образом, повышенные величины удельной емкости для LMO_{comb} по сравнению с LMO_{PVDF} сохраняются во всем интервале исследованных температур. Наблюдаемое снижение величин емкости при отрицательных температурах оказывается сравнимым для обоих типов материалов. Можно предположить, что падение емкости и связанное с ним возрастание омического сопротивления связано с ростом омического сопротивления в электролите и снижением


 Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые в зависимости от температуры при токе 0.5 C .

а — LMO_{comb} ; б — LMO_{PVDF} ; в, г — сравнение зарядно-разрядных кривых для разных связующих при граничных температурах: в — $+25^\circ\text{C}$, г — -30°C .

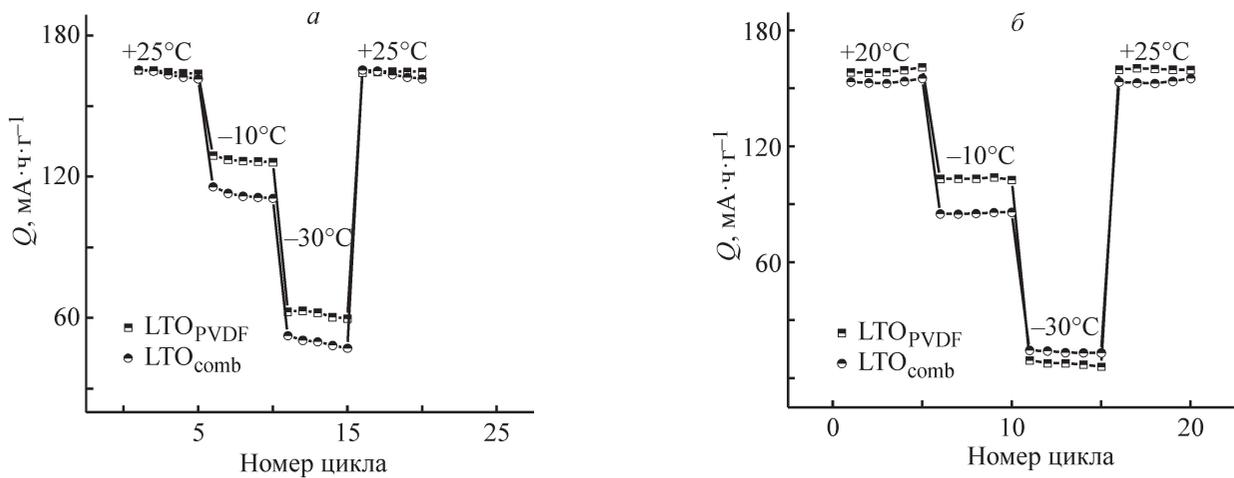


Рис. 3. Зависимость зарядной емкости электродов LTO_{PVDF} и LTO_{comb} от температуры при токе 0.5 C (а), 1 C (б).

электронной проводимости композитных материалов [2–4].

Для материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ было проведено аналогичное сравнение удельной емкости электродов с двумя связующими при отрицательных температурах (рис. 3). С понижением температуры наблюдается снижение удельной емкости электродов независимо от величины тока: при температуре 25°C емкости электродов LTO_{PVDF} и LTO_{comb} составляют

164 и $162 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 3, а, ток 0.5 C), при температуре -30°C емкости падают до 60 и $47 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. При регистрации зарядно-разрядных кривых током 1 C емкость при 25°C составила 161 и $155 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при отрицательной температуре наблюдается падение до близких к нулю значений ($6 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для LTO_{PVDF} и $13 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для LTO_{comb}). Таким образом, при температуре -30°C электроды на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не способны функционировать при

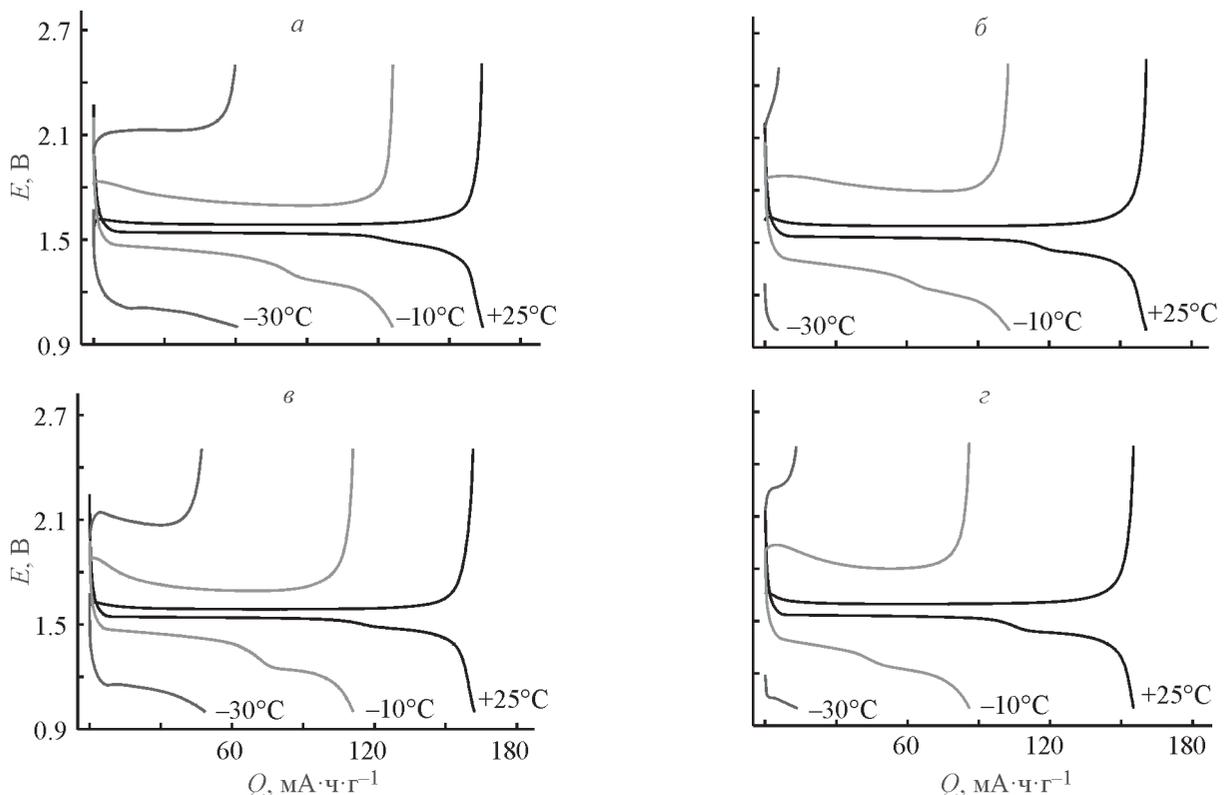


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые для электродов: а, б — LTO_{PVDF} ; в, г — LTO_{comb} — в зависимости от температуры при токе 0.5 C (а, в) и 1 C (б, г).

заряде и разряде токами 1 С и выше. Примечателен тот факт, что при одинаковом соотношении компонентов в электродном материале емкость LTO_{PVDF} независимо от тока заряда и температуры выше, чем для электрода LTO_{comb} , в отличие от данных для состава с поливинилиденфторидом, где использовалось соотношение 80/10/10 [26].

На зарядно-разрядных кривых для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов при $+25^\circ\text{C}$ для обоих составов наблюдаются четкие плато, соответствующие процессу интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития (рис. 4, а–б). Величина поляризации растет с увеличением тока (1 С) вдвое для обоих типов электродов независимо от типа связующего.

Для LTO_{PVDF} и LTO_{comb} наблюдается значительный рост поляризации с понижением температуры, как и в случае катодов на основе LiMn_2O_4 . Так, для LTO_{PVDF} при токе 0.5 С и температуре -30°C величина поляризации составила 1.03 В, а для LTO_{comb} — 940 мВ. Таким образом, внутреннее сопротивление для электродного материала с проводящим связующим несколько ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом как связующим. При токе 1 С и температуре -30°C оценить поляризацию не представляется возможным.

Выводы

Емкость электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со связующими: поли-3,4-этилендиокситиофеном:полистиролсульфонатом с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом — в температурном интервале $+25\div-30^\circ\text{C}$ снижается при понижении температуры.

Для электродов на основе LiMn_2O_4 с проводящим связующим поли-3,4-этилендиокситиофеном:полистиролсульфонатом и карбоксиметилцеллюлозой во всем исследуемом диапазоне температур наблюдались емкости выше по сравнению с LMO_{PVDF} на $6\text{--}14 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [погрешность измерения составила $\pm(1\text{--}3) \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$). Также величина поляризации при $T = -30^\circ\text{C}$ для электрода LMO_{comb} ниже на 150 мВ по сравнению с LMO_{PVDF} . Это свидетельствует о положительном влиянии добавки проводящего полимера на свойства электродного материала при отрицательной температуре.

Для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов с одинаковым соотношением компонентов наблюдались сопоставимые по величине емкости при комнатной температуре независимо от величины тока заряда/разряда, при понижении температуры на низком токе (0.5 С) электрод

LTO_{PVDF} демонстрировал более высокую емкость, чем LTO_{comb} . Несмотря на это, поляризация для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электрода с проводящим связующим несколько ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом. При повышении плотности тока до 1 С и понижении температуры до -30°C емкость обоих типов электродов стремительно падает и становится близка к 0.

Таким образом, при использовании комбинированного проводящего связующего поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой для электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ достигаются удельные емкости, при отрицательной температуре сопоставимые с емкостями для электродов с коммерческим связующим поливинилиденфторидом. Эти данные позволяют рассматривать экологичное комбинированное проводящее связующее как альтернативу для применения в литий-ионных аккумуляторах.

Финансирование работы

Выполнение работы поддержано грантом Санкт-Петербургского государственного университета № 26455158.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. Н. Елисеева и В. В. Кондратьев разработали схему эксперимента; А. И. Мухтудинова и М. А. Каменский приготовили электродные материалы и провели электрохимические измерения; М. А. Каменский и С. Н. Елисеева участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Каменский Михаил Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7542-0902>

Мухтудинова Алина Ибрагимовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9130-3426>

Елисеева Светлана Николаевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2015-2151>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] *Rodrigues M.-T. F., Babu G., Gullapalli H., Kalaga K., Sayed F. N., Kato K., Joyner J., Ajayan P. M.* A materials perspective on Li-ion batteries at extreme temperatures // *Nat. Energy*. 2017. V. 2. N 8. P. 17108. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.108>
- [2] *Zhang W., Sun X., Tang Y., Xia H., Zeng Y., Qiao L., Zhu Z., Lv Z., Zhang Y., Ge X., Xi S., Wang Z., Du Y., Chen X.* Lowering charge transfer barrier of LiMn_2O_4 via nickel surface doping to enhance Li^+ intercalation kinetics at subzero temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 36. P. 14038–14042. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05531>
- [3] *Singer J. P., Birke K. P.* Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells // *J. Energy Storage*. 2017. V. 13. P. 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.002>
- [4] *Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudi S.* The limits of low-temperature performance of Li-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. N 8. P. 2893. <https://doi.org/10.1149/1.1393622>
- [5] *Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S.* Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. N 4. P. A361–A370. <https://doi.org/10.1149/1.1453407>
- [6] *Xu K.* Tailoring electrolyte composition for LiBOB // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. N 10. P. A733–A738. <https://doi.org/10.1149/1.2961055>
- [7] *Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C.* On the study of electrolyte solutions for Li-ion batteries that can work over a wide temperature range // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 12. P. A1383–A1391. <https://doi.org/10.1149/1.3507259>
- [8] *Turk M. C., Johnson C. A., Roy D.* Electroanalytical evaluation of temperature dependent electrolyte functions for lithium ion batteries: Investigation of selected mixed carbonate solvents using a lithium titanate electrode // *J. Energy Storage*. 2018. V. 20. P. 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.10.013>
- [9] *Kubicka M., Bakierska M., Swietoslawski M., Chudzik K., Molenda M.* The temperature effect on the electrochemical performance of sulfur-doped LiMn_2O_4 in Li-ion cells // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 128–135. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0418-9>
- [10] *Pu Z., Lan Q., Li Y., Liu S., Yu D., Lv X.-J.* Preparation of W-doped hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /brookite nanocomposites for high rate lithium ion batteries at -20°C // *J. Power Sources*. 2019. V. 437. P. 226890. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226890>
- [11] *Yuan T., Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z.* Synthesis of pristine and carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their low-temperature electrochemical performance // *J. Power Sources*. Elsevier B.V. 2010. V. 195. N 15. P. 4997–5004. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.020>
- [12] *Marinero M., Nobili F., Birrozzi A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R.* Improved low-temperature electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite anodes for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 109. P. 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.093>
- [13] *Hou J., Yang M., Wang D., Zhang J.* Fundamentals and challenges of lithium ion batteries at temperatures between -40 and 60°C // *Adv. Energy Mater.* 2020. P. 1904152. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904152>
- [14] *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. V. 16. N 38. P. 20347–20359. <https://doi.org/10.1039/c4cp02475c>
- [15] *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. V. 118. N 18. P. 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
- [16] *Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., Passerini S.* Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage — the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. N 11. P. 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/C8EE00640G>
- [17] *Ma Y., Ma J., Cui G.* Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 20. P. 146–175. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>
- [18] *Zhang Z., Zeng T., Lai Y., Jia M., Li J.* A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. V. 247. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.051>
- [19] *Lee B. R., Oh E. S.* Effect of molecular weight and degree of substitution of a sodium-carboxymethyl cellulose binder on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodic performance // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. N 9. P. 4404–4409. <https://doi.org/10.1021/jp311678p>
- [20] *Buqa H., Holzappel M., Krumeich F., Veit C., Novák P.* Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. N 1. P. 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.073>
- [21] *Yan X., Zhang Y., Zhu K., Gao Y., Zhang D., Chen G., Wang C., Wei Y.* Enhanced electrochemical properties

- of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder // *J. Power Sources*. 2014. V. 246. P. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.072>
- [22] Mancini M., Nobili F., Tossici R., Marassi R. Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for lithium ion batteries prepared with anatase TiO_2 and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 85. P. 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.115>
- [23] Yen J., Chang C.-C., Lin Y., Shen S.-T., Hong J.-L. Effects of styrene-butadiene rubber/carboxymethylcellulose (SBR/CMC) and polyvinylidene difluoride (PVDF) binders on low temperature lithium ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. N 10. P. A1811–A1818. <https://doi.org/10.1149/2.083310jes>
- [24] Eliseeva S. N., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Effect of combined conductive polymer binder on the electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries // *Energies*. 2020. V. 13. N 9. P. 2163. <https://doi.org/10.3390/en13092163>
- [25] 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. V. 766. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
- [26] Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Holze R., Kondratiev V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // *Solid State Ionics*. 2019. V. 333. P. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
-