

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 151–155

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 151–155

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова<sup>1</sup>, С. А. Ли<sup>2</sup>, Е. В. Рыжикова<sup>2</sup>, А. М. Скундин<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН*

*Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский университет (МЭИ)*

*Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14*

**Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru)

**Ли Сергей Андреевич**<sup>2</sup>, бакалавр, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, [li.sergey.99@mail.ru](mailto:li.sergey.99@mail.ru)

**Рыжикова Евгения Владимировна**<sup>2</sup>, бакалавр, <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, [jeny4880523@gmail.com](mailto:jeny4880523@gmail.com)

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru)

**Аннотация.** Проведено сравнение характеристик положительных электродов литий-серных аккумуляторов, изготовленных со связующими на основе фторопласта (PVDF Solef 5310 и Кунар) и полиэтиленоксида (ПЭО). Показано, что преимущества имеют электроды, изготовленные с использованием PVDF Кунар и с ПЭО при его ограниченном содержании в активной массе. Установлено также, что электроды с ПЭО обладают повышенной удельной ёмкостью в начальный период циклирования, а электроды с Кунар характеризуются минимальным темпом снижения ёмкости при циклировании.

**Ключевые слова:** литий-серный аккумулятор, связующее, PVDF, полиэтиленоксид

**Для цитирования:** Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Влияние связующего на характеристики положительных электродов литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 151–155. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

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

Article

## The binder influence on the performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries

T. L. Kulova, S. A. Li, E. V. Ryzhikova, A. M. Skundin<sup>✉</sup>

<sup>1</sup>*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*National Research University "Moscow Power Engineering Institute"*

*14 Krasnokazarmennaya St., 111250 Moscow, Russia*

**Tatiana L. Kulova**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru)

**Sergey A. Li**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, [li.sergey.99@mail.ru](mailto:li.sergey.99@mail.ru)

**Evgeniya V. Ryzhikova**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, [jeny4880523@gmail.com](mailto:jeny4880523@gmail.com)

**Alexander M. Skundin**<sup>1✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru)

**Abstract.** The comparison of performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries made using the binders based on fluoroplastic (PVDF Solef 5310 and Kynar) and polyethylene oxide (PEO) was carried out.

The electrodes made using PVDF Kynar or limited amounts of PEO were shown to have certain advantages. It was also found that electrodes with PEO had an increased specific capacity during the initial period of cycling, whereas electrodes with Kynar were characterized by the minimum capacity fading during cycling.

**Keywords:** lithium-sulfur battery, binder, PVDF, polyethylene oxide

**For citation:** Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The binder influence on the performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 151–155 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-серные аккумуляторы представляют собой довольно сложные системы, характеристики которых зависят от многих взаимосвязанных материаловедческих, конструктивных и технологических факторов. В частности, заметное влияние на свойства аккумуляторов оказывает такой вспомогательный компонент, как связующее вещество в активной массе положительного электрода (электроды без связующего хотя и описаны, но распространения не получили).

К настоящему времени опубликовано большое количество исследований по проблемам связующего в литий-серных аккумуляторах (см., например, обзорные публикации [1–5]), однако выводы этих работ крайне противоречивы. Так, наиболее популярными связующими являются материалы на основе фторопластов (например, PVDF) и на основе полиэтиленоксида (ПЭО), хотя во многих работах утверждается абсолютная нецелесообразность их применения в литий-серных аккумуляторах.

В данной работе проведено сравнение электродов с использованием двух типов фторопластов и одной марки ПЭО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые электроды готовили на основе коммерческого препарата серы (Sigma-Aldrich, reagentgrade, powder). Электроды готовили по традиционной намазной технологии с использованием подложек из сетки из нержавеющей стали. После нанесения (намазки) активной массы электроды сушили при температуре 50°C для испарения N-метилпирролидона или ацетонитрила соответственно. После этого электроды прессовали давлением 1 т/см<sup>2</sup>. Для удаления остатков воды проводили окончательную сушку электродов под вакуумом при температуре не выше 50°C в течение 16 часов. Далее электроды были помещены в герметичный бокс, где была определена конечная масса активного вещества. Было исследовано 5 вариантов активной массы:

1) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего поливинилиденфторида PVDF Solef 5310, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

2) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего поливинилиденфторида Kynar PVDF, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

3) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

4) 70 мас.% серы, 10 мас.% сажи Ketjen Black и 20 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

5) 70 мас.% серы, 10 мас.% сажи Ketjen Black и 20 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в ацетонитриле.

Для оценки характеристик электродов проводили циклические гальваностатические измерения с использованием герметичной трёхэлектродной ячейки с описанным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электро-

дом сравнения. Электролитом служил 1 М раствор имида лития в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1 : 1). Содержание воды в электролите, измеренное титрованием по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 30 ppm. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы»), содержание воды и кислорода в котором не превышало 1 ppm.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые ячеек с электродами по вариантам (1)–(3), полученные в режиме С/8. За режим 1 С принимался ток 1675 мА/г.

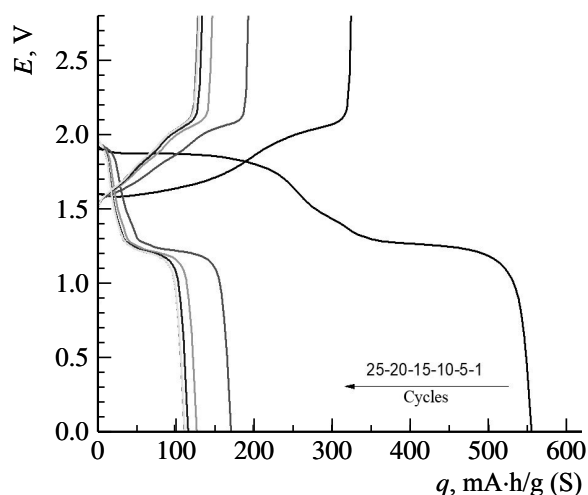


Рис. 1. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода со связующим PVDF Solef 5310

The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with PVDF Solef 5310 binder

Как видно, качественно вид гальваностатических кривых для всех трёх вариантов одинаков, но количественные различия очень заметны. Во всех случаях ёмкость на первом цикле заметно превышает ёмкость на последующих циклах, что вообще характерно для литий-серной системы. Для электрода со связующим PVDF Solef 5310 катод-

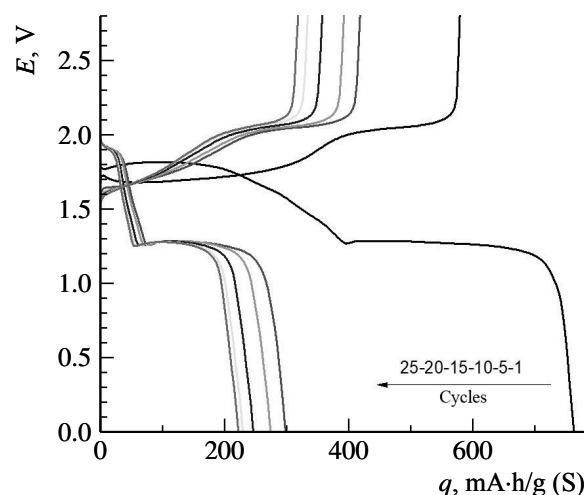


Рис. 2. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода со связующим Кунар

Fig. 2. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with Kynar binder

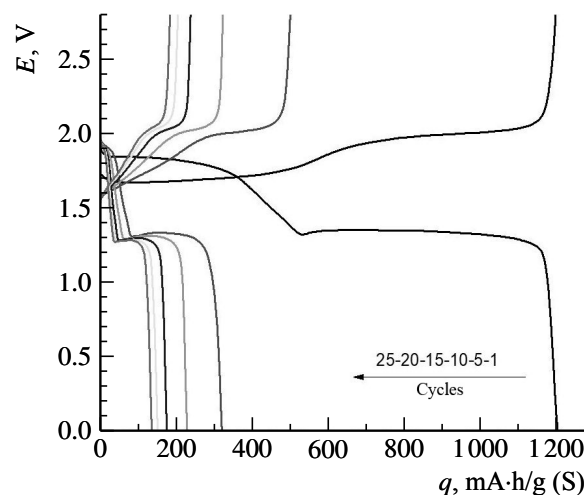


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 10%-ю ПЭО в качестве связующего (раствор в N-метилпирролидоне)

Fig. 3. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 10% PEO used as a binder (N-methylpyrrolidone solution)

ная ёмкость на первом цикле значительно превышает анодную, для электрода со связующим Кунар эта разница несколько меньше, а для электрода со связующим на основе ПЭО она вообще ничтожна. (Различие в анодной и катодной ёмкости на одном и том же цикле связано с процессами челночного переноса и других взаимодействий полисульфидов лития, и его обсуждение выходит за рамки настоящей работы).

Во всех остальных случаях, как правило, анодная ёмкость превышает катодную, и эти различия оказываются разными для электродов с разными связующими.

Изменение количества ПЭО в активной массе, а также изменение растворителя для этого типа связующего привели к кардинальному изменению вида разрядных и зарядных кривых, обусловленному значительным увеличением поляризации (рис. 4, 5).

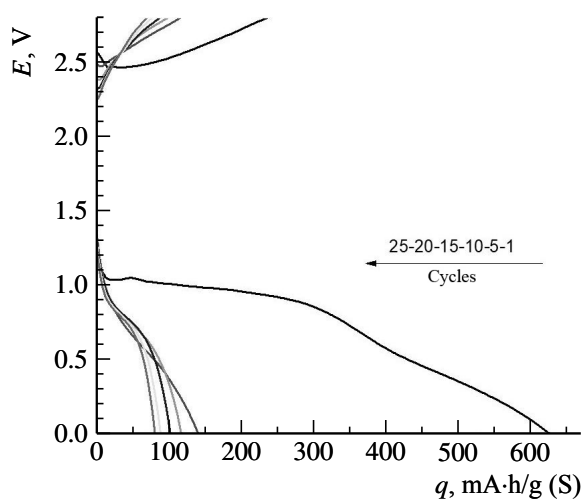


Рис. 4. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 20% ПЭО в качестве связующего (раствор в N-метилпирролидоне)

Fig. 4. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 20% PEO used as a binder (N-methylpyrrolidone solution)

Увеличение поляризации при использовании повышенного содержания ПЭО (независимо от типа растворителя) привело к ожидаемому снижению разрядной и зарядной ёмкости.

Более наглядно количественное влияние типа связующего на характеристики положительных электродов видно из рис. 6, где показано изменение разрядной ёмкости электродов по мере циклирования.

Как видно, по показателю удельной ёмкости неоспоримое преимущество имеют электроды, изготовленные со связующими Кунаг (вариант 2) и с ограниченным количеством ПЭО (вариант 3), причём вариант 3 имеет повышенную ёмкость на начальных циклах, но довольно быстрое падение ёмкости по мере циклирования.

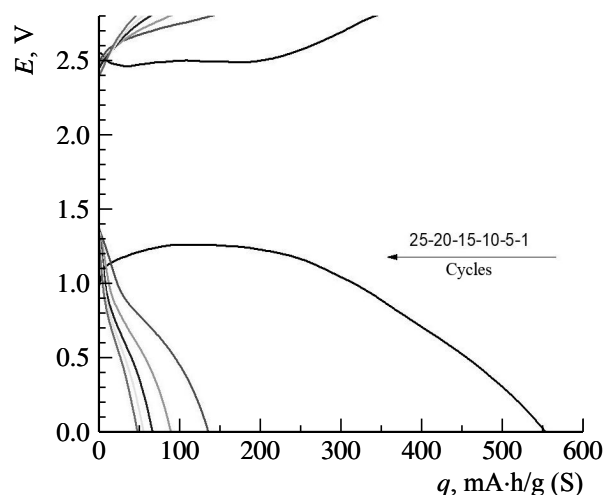


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 20% ПЭО в качестве связующего (раствор в ацетонитриле)

Fig. 5. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 20% PEO used as a binder (acetonitrile solution)

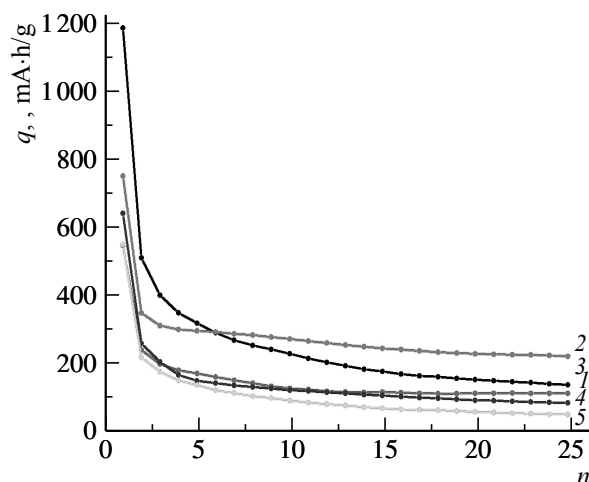


Рис. 6. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла серных электродов с различным связующим компонентом при токе циклирования C/8. На рисунке указаны номера активных масс соответственно

Fig. 6. Dependence of the discharge capacity on the cycle number of sulfur electrodes with different kinds of binder at the current rate C/8. The numbers of active masses are shown near the curves

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гальваностатического циклирования проведена оценка влияния типа связующего в активной массе положительных электродов литий-серного аккумулятора

ра на их ёмкость и темп снижения ёмкости при циклировании. Изучены два типа фторопластовых связующих PVDF и Kynar, растворенных в N-метилпирролидоне и связующее полиэтиленоксид, растворенный в N-метилпирролидоне и ацетонитриле. Установлено, что лучшими характеристиками обладают электроды, изготовленные с ис-

пользованием PVDF Kynar и с ПЭО при условии ограничения его содержания в активной массе, причём электроды с ПЭО обладают повышенной удельной ёмкостью в начальный период циклирования, а электроды с Kynar характеризуются минимальным темпом снижения ёмкости при циклировании.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### FINANCING THE WORK

The work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

#### REFERENCES

1. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032.
2. Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 2186–2204.
3. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
4. 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, pp. 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
5. Yuan H., Huang J.-Q., Peng H.-J., Titirici M.-M., Xiang R., Chen R., Liu Q., Zhang Q. A Review of Functional Binders in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, iss. 31, article no. 1802107. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802107>

---

Поступила в редакцию 15.05.2021 / После рецензирования 25.06.2021 / Принята 06.08.2021  
Received 15.05.2021 / Revised 25.06.2021 / Accepted: 06.08.2021