

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-1-38-45>

УДК 544.6.076.324.1

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА СВЯЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДОВ НА ОСНОВЕ LaNi_5

С. Д. Мәлік¹, С. К. Әбдімомын¹, М. К. Скаков², Е. Т. Коянбаев³, А. Ж. Миниязов³, Ф. И. Мальчик^{*}

¹ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² *РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан*

³ *Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан*

** E-mail для контактов: frodo-007@mail.ru*

В условиях растущих требований к экологичности и эффективности систем хранения энергии никель-металлгидридные (Ni-MH) аккумуляторы продолжают привлекать внимание благодаря своей безопасности и доступности. Оптимизация компонентов таких аккумуляторов является приоритетной задачей для повышения их электрохимических характеристик и долговечности. Одним из ключевых компонентов являются аноды на основе гидрид образующего сплава, электрохимические свойства которых, такие как стабильность и ёмкость, в значительной мере зависят от выбора связующего материала, влияющего на структурную целостность, проводимость и устойчивость анода при циклическом заряде и разряде. В данной работе исследовано влияние различных полимерных связующих на электрохимические свойства анодов на основе LaNi_5 для Ni-MH аккумуляторов. Сплав LaNi_5 был синтезирован твердофазным методом из оксидов металлов, структура которого была подтверждена методом рентгенофазового анализа. Для исследования были изготовлены электроды с использованием трех типов связующих: политетрафторэтилена (PTFE), поливинилиденфторида (PVdF) и ультрадисперсного полиэтилена (PE). Электрохимические характеристики анодов изучались методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда. Результаты показали, что тип связующего существенно влияет на электропроводность, емкость и циклическую стабильность электродов. Аноды со связующим PTFE продемонстрировали наилучшие электрохимические характеристики с высокой удельной емкостью (~200 мА·ч/г) и стабильностью при многократном циклировании. Электроды с PE показали высокую начальную емкость, но быструю деградацию при циклировании, а аноды с PVdF характеризовались стабильной, но низкой емкостью. Исследование подтверждает, что выбор связующего материала имеет решающее значение для оптимизации производительности Ni-MH аккумуляторов.

Ключевые слова: *никель-металлгидридные аккумуляторы, LaNi_5 , полимерные связующие, политетрафторэтилен, поливинилиденфторид, полиэтилен.*

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в области энергетических технологий указывают на необходимость разработки новых эффективных, стабильных и экологически чистых систем хранения энергии. Одним из ключевых компонентов таких систем являются аккумуляторы, которым необходимо улучшение емкостных характеристик и стабильности при длительной эксплуатации. Никель-металлгидридные (Ni-MH) аккумуляторы, несмотря на жесткую конкуренцию со стороны литий-ионных аккумуляторов, остаются востребованными благодаря их высокой экологической безопасности, дешевизны (относительно литиевых батарей) и возможности более легкой переработки [1]. Это делает их привлекательными для широкого применения.

Ключевую роль в обеспечении долговечности и эффективности работы Ni-MH аккумуляторов играют анодные материалы, основу которых составляют бинарные сплавы с высокими водородопоглощающими свойствами. В частности, сплавы с кристаллическими структурами AB_2 , A_2B , AB_5 и AB (где элемент А представляет лантаноиды и щелочноземельные металлы, а элемент В – металлы d- и p-групп) находят

широкое применение благодаря своим уникальным водородоаккумулирующим свойствам [2]. Эти материалы обладают способностью эффективно поглощать и выделять водород, что делает их идеальными для использования в анодах Ni-MH аккумуляторов.

Анодные материалы для Ni-MH аккумуляторов должны отвечать строгим требованиям, так как их характеристики напрямую влияют на работоспособность устройства. Помимо высокой водородопоглощающей способности, материалы должны обладать быстрой кинетикой для эффективного образования и разложения гидридов, что особенно важно при работе на высоких токах заряда и разряда. Также требуется высокая механическая устойчивость к разрушению/деградации во время циклов заряда-разряда, коррозионная стойкость и хорошая электронная проводимость. Гидрофильность и развитая удельная поверхность, которые способствуют хорошей смачиваемости электролитом и обеспечивают доступ электролита ко всему объему материала, также являются немаловажными аспектами. Ключевым критерием для коммерческого использования таких материалов является их доступность, низкая цена и наименьшая токсичность/вредность [3].

Готовый анод для Ni-MH батареи является многокомпонентной системой, состоящей из подложки, самого активного материала, проводящего материала и связующего. Связующее оказывает значительное влияние на свойства электрода, такие как механическая прочность, адгезия к токоприёмнику, электропроводность, химическая стабильность по отношению к электролиту, а также себестоимость и экологическая безопасность [4]. Подбор и оптимизация связующих материалов становится ключевым шагом для повышения эффективности работы Ni-MH аккумуляторов.

Для предотвращения механической деструкции анодов в процессе абсорбции и десорбции водорода (заряда/разряда аккумулятора) используют различные типы связующих. Они помогают создать механически прочную структуру, способную выдерживать многократные циклы без потери эффективности. В качестве связующих применяются металлические порошки (чаще всего медь (Cu), реже никель (Ni), кобальт (Co), золото (Au) и платина (Pt)) и полимерные органические вещества, такие как политетрафторэтилен (PTFE), полиэтилен (PE), поливиниловый спирт (PVA), полистирол (PS), полиуретан, полиакриловая кислота (PAA) и силиконы. Эти компоненты могут использоваться как по отдельности, так и в различных комбинациях. Металлические связующие обычно составляют 60–80 масс.% от общей анодной массы, что приводит к увеличению массы электрода и снижению его удельной ёмкости. Кроме того, металлические порошки должны обладать высокой пластичностью и иметь размер частиц, в 2–3 раза меньше, чем размер рабочего материала, для обеспечения необходимой дисперсности. Также многократное циклирование увеличивает вероятность окисления металлических порошков, что может привести к разрушению электрода. В связи с этим применение металлических порошков в качестве связующего не всегда оправдано [5].

Полимерные связующие, составляющие 10–20 масс.% от состава электродного материала, обладают лучшими механическими и химическими характеристиками, что снижает риск разрушения электрода при многократных циклах и минимизирует вероятность окисления самого активного материала. Однако полимерные связующие являются диэлект-

риками и значительно понижают электронную проводимость электродной массы в отличие от порошков металлов в качестве связующих и в некоторых случаях способны блокировать поверхность, предотвращая ионный контакт [4]. Соответственно, количество и вид связующего должны быть четко подобраны и оптимизированы. Тем не менее полимеры более предпочтительны для создания долговечных и стабильных электродов. В таблице 1 приведены свойства полимерных связующих для электродных материалов.

Наиболее популярным полимерным связующим электродов является PVdF, благодаря высокой механической прочности и химической стабильности. Однако PVdF имеет ряд недостатков, связанных с малой экологичностью, наличием фторированных групп, применением токсичного и вредного растворителя N-метилпирролидона (NMP) [14]. Экологичной альтернативой PVdF может быть PTFE, так как он может быть диспергирован в воде и стабилизирован смачивающими веществами. Однако PTFE имеет схожие недостатки, связанные с наличием фторированных групп. Другие более экологически безвредные варианты связующих полимерных материалов считаются поливиниловый спирт и полиакриловая кислота [15]. Однако их применение вызывает опасения из-за малой механической прочности, химической и электрохимической стабильности [16]. Помимо этого, данные связующие гидрофильные, что может ускорить коррозию электродного материала.

Полиэтилен является интересной и перспективной альтернативой благодаря своей экологичности и отсутствию фторированных групп, что делает его более безопасным для окружающей среды [14]. Кроме того, PE обладает достаточной механической прочностью и хорошей гибкостью, что может снизить риск разрушения электрода при циклировании. PE гидрофобен, поэтому может способствовать более длительной эксплуатации электродов в условиях агрессивных сред [17]. Несмотря на это, PE остается мало изученным в контексте его применения в электрохимических системах, что открывает возможности для дальнейших исследований и улучшений его свойств для повышения эффективности и стабильности электродов.

Таблица 1. Свойства полимерных связующих, использующихся в качестве связующего [6–13]

Связующее	Экологичность используемых растворителей	Отсутствие -F групп	Механическая прочность	Химическая стабильность	Адгезия к электродным материалам
PVDF	-	-	высокая	высокая	средняя
PTFE	+	-	высокая	высокая	средняя
PVA	+	+	средняя	средняя	высокая
PAA	+	+	средняя	высокая	высокая
PE	+	+	средняя	средняя	-

В данной работе представлен и детально охарактеризован водородоаккумулирующий металлический сплав типа AB_5 с химической формулой LaNi_5 , который является перспективным материалом для использования в качестве анода никель-металлгидридных аккумуляторов. Новизна исследования заключается в сравнительном анализе влияния различных полимерных связующих материалов (PTFE, PVdF и PE) на электрохимические характеристики анодов, включая их емкость, циклическую стабильность и проводимость. В отличие от предыдущих работ, здесь подробно рассмотрены механизмы влияния связующего на структурную целостность, электропроводность и стабильность материала при циклическом заряде-разряде. Основная цель исследования направлена на разработку и получение новых композиционных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами, которые обеспечат повышенную эффективность и долговечность Ni-MH аккумуляторов в реальных условиях эксплуатации. Полученные результаты позволяют обоснованно выбрать наиболее эффективное связующее для оптимизации характеристик никель-металлгидридных аккумуляторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплав, поглощающий водород (AB_5 -типа), синтезирован твёрдофазным методом из оксидов металлов NiO и La_2O_3 аналитической чистоты ($\geq 99,5\%$, Stanchem, Treibacher, Aldrich). На первом этапе из NiO и La_2O_3 был получен промежуточный продукт La_2NiO_4 путём спекания смеси в мольном соотношении 1:1 при 1000°C в течение 6 часов. Далее полученный La_2NiO_4 смешивали с NiO (в мольном соотношении 1:9) и гомогенизировали в планетарной мельнице. Полученный порошок соединяли с CaH_2 и LiCl (в массовом соотношении 1:2:0,9) и нагревали до 550°C в атмосфере Ag/H_2 (95:5) для восстановления. После завершения процесса восстановления образовавшийся оксид кальция (CaO) удаляли путем суспендирования полученного порошка в 4 М растворе хлорида аммония (NH_4Cl).

Для исследования структуры полученных соединений использовался метод рентгенофазовой дифракции (РФД) с длиной волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения $1,5418 \text{ \AA}$ (Tongda TD-3700, Китай). Все измерения проводились в диапазоне углов $10\text{--}80^\circ$ (2θ). Для анализа морфологии частиц была использована сканирующая электронная микроскопия (Quanta 3D 200i Dual system, FEI, США). Электрохимические измерения проводились в конфигурации прижимной трехэлектродной ячейки (рисунок 1) при использовании потенциостата/гальваностата BioLogic-SP300 (BioLogic, Франция). Электрохимические свойства определяли методами циклической вольтамперометрии (CV) и гальваностатического заряда-разряда (CP). В качестве противоелектрода в трехэлектродной системе выступала углеродная ткань, а в качестве электрода сравнения – Hg/HgO (1 М KOH). Все измерения про-

водились при комнатных условиях в 6 М растворе KOH в качестве электролита и со скоростью сканирования 1 мВ/с (в гальваностатическом режиме 1С) в диапазоне потенциалов от $-0,4$ до $-1,2$ В (vs Hg/HgO). Электрическая проводимость электродов была измерена с помощью четырехточечного зондового электрода (Ossila, Нидерланды).

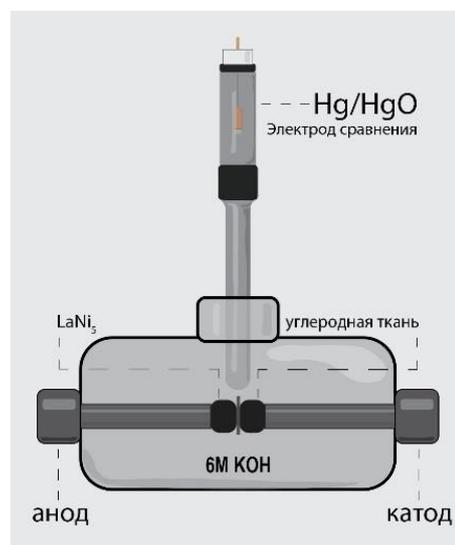


Рисунок 1. Схема лабораторной электрохимической ячейки для исследования анодного материала на основе синтезированного LaNi_5

Электроды на основе LaNi_5 были изготовлены с тремя различными связующими такими как: ультра высодисперсный полиэтилен, поливинилиденфторид растворенный в N-метилпирролидоне (NMP) и политетрафторэтилен 60% эмульсия. Подробный метод изготовления каждого электрода с применением различных связующих представлен ниже:

Приготовление электродов на основе связующего материала PVdF

В агатовую ступку объемом 300 мл насыпают 90 мг синтезированного материала (LaNi_5) и измельчают его пестиком в течение 10 минут. Затем добавляют 335 мкл 3%-го раствора PVdF, растворенного в N-метилпирролидоне, при массовом соотношении $\text{LaNi}_5:\text{PVdF}$, равном 9:1. Смесь перемешивают несколько минут до образования вязкой пасты, которую наносят на графитовую фольгу с использованием вакуумного аппликатора с высотой зазора ракеля («doctor blade») 200 мкм. Пасту затем сушат в вакууме при 100°C в течение 12 часов. Для увеличения плотности и выравнивания толщины электродного материала его пропускают через вальцы. После этого электроды круглой формы диаметром 7 мм вырезают с помощью аппарата для вырезки.

Приготовление электродов на основе связующего материала PE

В агатовую ступку объемом 300 мл загружают 90 мг активного материала (LaNi_5) и 10 мг порошка ультрадисперсного полиэтилена высокого давления,

после чего смесь тщательно гомогенизируют в течение 10 минут (массовое соотношение LaNi_5 -PE 9:1). Затем 15 мг полученной смеси загружают в пресс-форму диаметром 8 мм и прессуют при давлении 150 бар.

Приготовление электродов на основе связующего материала PTFE

В агатовую ступку объемом 300 мл загружают 450 мг рабочего материала (LaNi_5) и 84 мг 60%-ной эмульсии политетрафторэтилена в воде при массовом соотношении LaNi_5 : PTFE, равном 9:1. Смесь тщательно перемешивают пестиком в течение нескольких минут, после чего по каплям добавляют изопропиловый спирт до получения тестообразной консистенции. Полученную электродную массу многократно вминают и раскатывают для равномерной гомогенизации компонентов. Затем массу прокатывают на вальцах до толщины плёнки около 10 мкм. Полученные электроды сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 2–3 часов, а затем в вакуумном сушильном шкафу при 80 °C в течение 12 часов. После этого из полученного материала с помощью аппарата для вырезки формируют электроды круглой формы диаметром 7 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Электрохимические характеристики, такие как ёмкость, циклическая стабильность и обратимость реакции представляют собой один из ключевых аспектов при разработке металлгидридных электродов, поскольку они оказывают непосредственное влияние на параметры и эффективность работы батарей. Прежде всего, одним из наиболее значимых показателей является ёмкость электрода, которая определяет количество абсорбированного водорода и, следовательно, количество энергии, которое может быть накоплено и высвобождено в ходе работы батареи. Следует отметить, что повышение ёмкости приводит к увеличению плотности энергии батареи, что является особенно важным для энергоёмких приложений, таких как электромобили и системы хранения энергии.

Таким образом, изучение и оптимизация таких параметров, как ёмкость и циклическая стабильность, являются критически важными для повышения эффективности, долговечности и мощности металлгидридных аккумуляторных систем.

Для подтверждения структуры полученного соединения был проведён рентгенофазовый анализ. На рисунке 2 представлена рентгенограмма LaNi_5 , синтезированного методом твердофазного спекания из оксидов. Полученные данные рентгеновской дифракции подтвердили, что синтезированный сплав LaNi_5 (типа AB_5) обладает гексагональной структурой типа CaCu_5 . Характерные пики на рентгенограмме соответствуют стандартным данным для структуры CaCu_5 , а уточнение по методу Ритвельда подтверждает его чистоту (полное отсутствие примесей) и успешное получение требуемой кристаллической фазы [18].

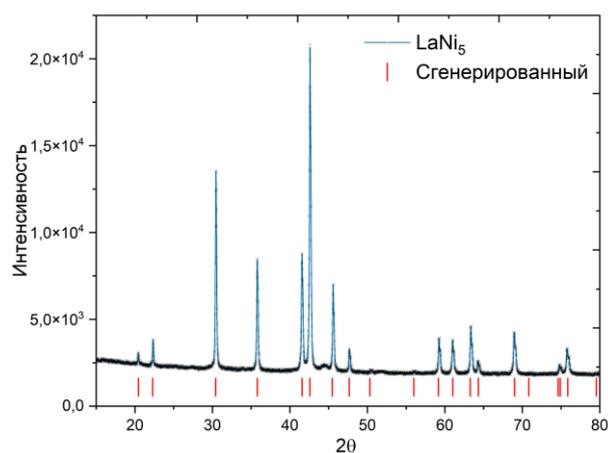


Рисунок 2. Дифрактограмма LaNi_5 , синтезированного методом твердофазного спекания из оксидов

Для анализа морфологии и размера частиц синтезированного материала были проведены исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 3 видны наноструктурированные частицы, сгруппированные в крупные агломераты размером до нескольких микрометров. Индивидуальные частицы различаются по размеру, формируя сложные бесструктурные формирования LaNi_5 . Измерения показывают, что размер частиц варьируется от 100 до 500 нм, что указывает на присутствие как мелких, так и крупных кристаллитов. Таким образом, полученный материал в основном находится в диапазоне нано размеров.

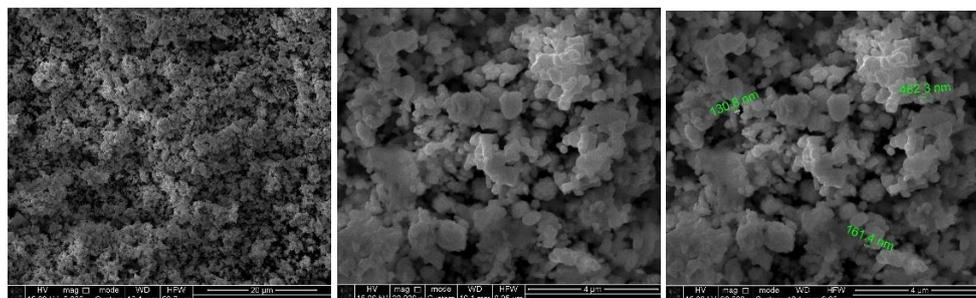


Рисунок 3. Микрофотографии LaNi_5 , синтезированного методом твердофазного спекания из оксидов

Определение влияния типа связующего на электрохимическое поведение электродов на основе LaNi_5

Связующее вещество играет ключевую роль в составе электродного материала, так как оно обеспечивает однородную дисперсию всех компонентов, адгезию электрода к поверхности токосъемника и надежное соединение частиц между собой. Использование подходящего связующего позволяет поддерживать целостность электрода во время эксплуатации, предотвращая его разрушение и деградацию.

Таким образом, связующее не только служит средством объединения частиц, но и способствует созданию перколяционной сети, обеспечивающей эффективное распределение доменов активных частиц по всему объему электрода. Это критически важно для поддержания проводимости и равномерного распределения электрического тока, что напрямую влияет на электрохимические характеристики всего материала.

В данном исследовании было проведено сравнение между различными электродными материалами, приготовленными с использованием связующих PTFE, PE и PVdF. Процесс создания электродов была описана выше.

Электрическая проводимость электродных материалов играет важнейшую роль в определении их электрохимических свойств. Высокая проводимость способствует эффективному переносу электронов в объеме композита анода, что является критическим фактором для повышения производительности электрохимических систем. В нашем исследовании была измерена проводимость электродных материалов, изготовленных с использованием различных связующих веществ, и полученные данные приведены в таблице 2.

Электроды с PTFE в качестве связующего показали высокую проводимость (3100 См/м), свидетельствуя о наименьшей степени блокировки поверхности активного материала LaNi_5 при сохранении механической прочности. Электроды со связующим на основе PVdF продемонстрировали самую низкую проводимость (0,1–10 См/м). Это может быть связано с тем, что PVdF частично блокирует активные поверхности материала, в связи с тем, что он обладает большей текучестью и распределяется на поверхности частиц, снижая эффективность передачи электронов и ограничивая взаимодействие с активными участками. Электроды на основе PE показали наивысшую проводимость ($2,95 \cdot 10^5$ См/м), что свидетельствует о хорошем контакте между частицами и улучшенном распределении тока в материале.

После этого для каждого электрода были сняты циклические вольтамперограммы (ЦВА) с целью оценки их электрохимических характеристик. Результаты показывают, что тип связующего оказывает существенное влияние на электрохимическую активность рабочего материала, значительно изменяя его

поведение в процессе заряда и разряда. Циклические вольтамперные кривые электродов на основе LaNi_5 со связующими PTFE, PVdF, PE представлены на рисунке 4.

Таблица 2. Значения проводимости анодов на основе LaNi_5 с различными связующими

Связующее	Проводимость, См/м
PTFE	3100
PVdF	0,1–10
PE	$2,95 \cdot 10^5$

Электроды с PTFE и PE показали высокие значения пиков тока как при абсорбции, так и при десорбции водорода. Для PTFE максимальный катодный ток достигал около 6000 мА/г, а анодный – около 2500 мА/г. Электроды на основе PE продемонстрировали сопоставимые показатели, с пиками тока около 4000 мА/г для катодного процесса и 1500 мА/г для анодного. Высокая реакционная активность этих электродов может быть обусловлена тем, что PTFE и PE обеспечивают эффективный контакт между частицами активного материала, способствуя быстрой передаче электронов.

Электроды с PVdF показали наименьшие значения пиков тока: максимальные катодные и анодные токи составили примерно 2500 мА/г и 1000 мА/г соответственно. Низкая электрохимическая активность этих электродов может быть связана с тем, что PVdF, будучи непроводящим полимером, может частично изолировать активные поверхности, обволакивая частицы LaNi_5 и препятствуя эффективной сорбции и десорбции водорода. Это согласуется его низкой электропроводностью электродного материала на основе PVdF.

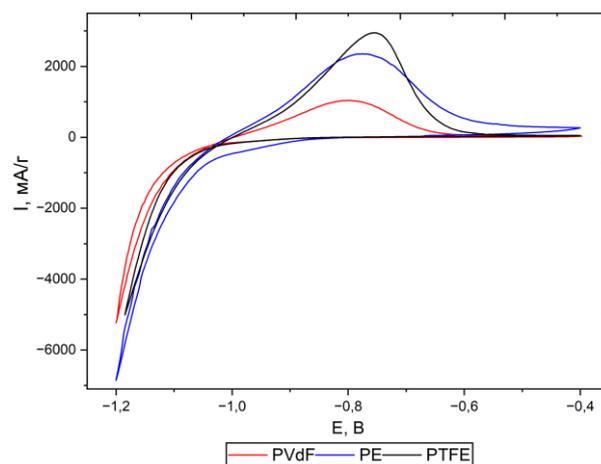
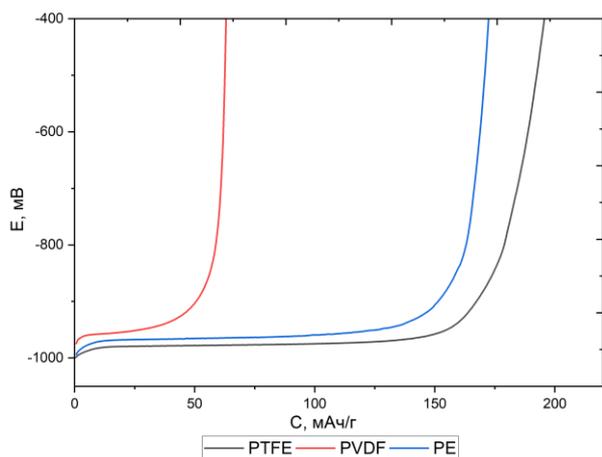


Рисунок 4. Циклические вольтамперные кривые анодов на основе LaNi_5 со связующими PE, PVdF, PTFE

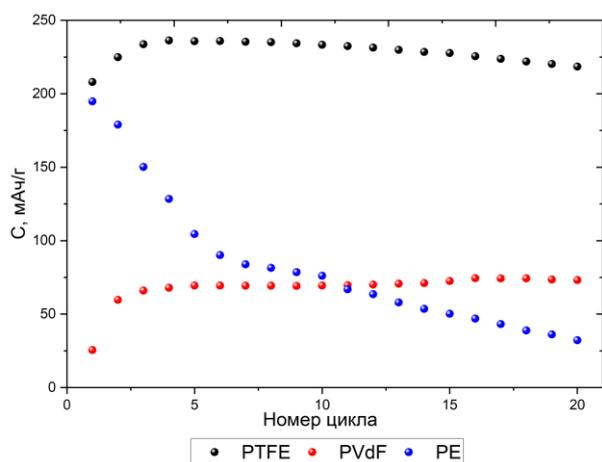
На рисунке 5а представлены кривые гальваностатического разряда первого цикла при токе 1 С для анодов, изготовленных с использованием различных связующих (PTFE, PVdF и PE). Видно, что материал с PTFE демонстрирует наибольшую ёмкость разряда

($\sim 200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), что указывает на его высокую эффективность и стабильность в процессе разряда.

Материал с PVdF, напротив, показывает низкую ёмкость разряда ($\sim 50 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) и резкий рост напряжения, что указывает на быструю потерю ёмкости и меньшую эффективность этого связующего при высоких токах разряда. PE показывает промежуточные результаты между PTFE и PVdF, обеспечивая ёмкость около $150 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что свидетельствует о его пригодности для применения, однако не столь высокой эффективности, как у PTFE.



а)



б)

Рисунок 5. (а) – кривая гальваностатического разряда при 1 C (второй цикл); (б) – тест на стабильность циклирования при 1 C (диапазон потенциалов от $-1,2 \text{ В}$ до $-0,4 \text{ В}$ против Hg/HgO)

На рисунке 5б показаны данные длительного гальваностатического циклирования при токе 1 C . Видно, что материалы, изготовленные с использованием PTFE, показал наибольшую начальную ёмкость ($\sim 240 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). В первые несколько циклов наблюдается процесс активации, при котором ёмкость постепенно растёт, достигая максимального значения на уровне около $240 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ после постепенно снижа-

лась в течение первых 10 циклов и стабилизировалась на уровне $\sim 200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Этот процесс можно объяснить активацией материала на ранних стадиях циклирования, после структура электрода стабилизируется, и последующее снижение ёмкости становится минимальным. Это свидетельствует о высокой стабильности PTFE как связующего материала, обеспечивающего долгосрочную производительность и устойчивость при многократном циклировании.

Электроды с PVdF показали значительно более низкую начальную ёмкость ($\sim 60 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), которая оставалась практически неизменной на протяжении всех 20 циклов. Несмотря на стабильность ёмкости, её низкий уровень ограничивает применение PVdF в условиях, требующих высокой ёмкости.

Аноды, изготовленные с PE, продемонстрировали начальную ёмкость около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, однако уже после нескольких циклов ёмкость начала резко снижаться, и к 20-му циклу упала до $\sim 40 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Это указывает на недостаточную механическую стабильность материала при многократном циклировании, что ведёт к быстрой деградации электродов и снижению их эффективности.

Таким образом, PTFE является наиболее предпочтительным связующим для обеспечения высокой ёмкости и стабильности в условиях циклирования, тогда как PVdF демонстрирует стабильную, но низкую ёмкость, а PE характеризуется значительным снижением ёмкости, что ограничивает его применение для длительных циклических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что тип связующего оказывает значительное влияние на электрохимические свойства анодных материалов на основе LaNi_5 . Связующее PTFE обеспечивает высокую удельную ёмкость и стабильность электродов при многократных циклах заряд-разряд, благодаря способности сохранять прочное соединение частиц и механическую целостность материала, что улучшает процессы сорбции и десорбции водорода.

Хотя PVdF широко используется в электрохимических системах, в данном случае его непроводящая природа и склонность блокировать активные поверхности привели к снижению проводимости и уменьшению удельной ёмкости электродов.

Связующее PE показало нестабильность под циклическими нагрузками, что ограничивает его применение в долговечных аккумуляторах. Значительное снижение ёмкости в процессе циклирования указывает на недостаточную механическую устойчивость этого материала.

Таким образом, для повышения эффективности и долговечности Ni-MH аккумуляторов требуется тщательно подбирать связующие материалы с учётом их влияния на электропроводность, механическую стабильность и взаимодействие с активным материалом. PTFE продемонстрировал лучшие результаты среди протестированных связующих (ёмкость $\sim 200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$

в течение 20 циклов), однако остаётся важным продолжить исследования, направленные на создание материалов с аналогичными или улучшенными характеристиками.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR21882200).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Yu Y. et al. Environmental impact assessment and end-of-life treatment policy analysis for Li-ion batteries and Ni-MH batteries // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2014. – Vol. 11, No. 3. – P. 3185–3198.
2. Bala H. et al. Evaluation of electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of LaNi₅-based materials using galvanostatic charge/discharge measurements // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, No. 22. – P. 16817–16822.
3. Jurczyk M. et al. Nanocrystalline LaNi₅-type electrode materials for Ni-MHx batteries // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 171, No. 1–2. – P. 30–37.
4. Nguyen V.A., Kuss C. Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – Vol. 167, No. 6. – P. 065501.
5. Züttel A., Meli F., Schlapbach L. Effects of electrode compacting additives on the cycle life and high-rate dischargeability of Zr(V_{0.25}Ni_{0.75})₂ metal hydride electrodes in alkaline solution // *J. Alloys Compd.* – 1994. – Vol. 206, No. 1. – P. 31–38.
6. Li J. et al. Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – Vol. 7, No. 24.
7. Cholewinski A. et al. Polymer Binders: Characterization and Development toward Aqueous Electrode Fabrication for Sustainability // *Polymers (Basel)*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 631.
8. Bresser D. et al. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11, No. 11. – P. 3096–3127.
9. Schneider H. et al. Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium–sulfur batteries // *J. Power Sources*. – 2012. – Vol. 205. – P. 420–425.
10. Park B.-H., Choi J.-H. Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application // *Electrochim. Acta*. – 2010. – Vol. 55, No. 8. – P. 2888–2893.
11. Zhang W., Dahbi M., Komaba S. Polymer binder: a key component in negative electrodes for high-energy Na-ion batteries // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 13. – P. 36–44.
12. Nirmale T.C., Kale B.B., Varma A.J. A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: Small steps towards a sustainable lithium ion battery // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2017. – Vol. 103. – P. 1032–1043.
13. Qin T. et al. Design of functional binders for high-specific-energy lithium-ion batteries: from molecular structure to electrode properties // *Ind. Chem. Mater.* – 2024. – Vol. 2, No. 2. – P. 191–225.
14. Bresser D. et al. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*. – 2018. – Vol. 11, No. 11. – P. 3096–3127.
15. Chen H. et al. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices: review-article // *Chem. Rev. American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 118, No. 18. – P. 8936–8982.
16. Zhang Y., Guo J., Li T. Research progress on binder of activated carbon electrode // *Adv. Mater. Res.* – 2012. – Vol. 549. – P. 780–784.
17. Ahmad D. et al. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications // *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff. Taylor & Francis*. – 2018. – Vol. 40, No. 22. – P. 2686–2725.
18. Joubert J.-M. et al. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol. 862. – P. 158163.

LaNi₅ НЕГІЗІНДЕГІ АНОДТАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ БАЙЛАНЫСТЫРУШЫ МАТЕРИАЛДЫҢ ӘСЕРІН ТАЛДАУ

С. Д. Мәлік¹, С. Қ. Әбдімомын¹, М. К. Скаков², Е. Т. Коянбаев³, А. Ж. Миниязов³, Ф. И. Мальчик^{*}

¹ *әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

² *«Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан*

³ *ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: frodo-007@mail.ru

Энергия сақтау жүйелерінің экологиялық қауіпсіздігі мен тиімділігіне қойылатын талаптардың өсуіне байланысты никель-металлгидридті (Ni-MH) аккумуляторлар қауіпсіздігі мен қолжетімділігі арқасында назар аударуды жалғастыруда. Мұндай аккумуляторлардың компоненттерін оңтайландыру олардың электрохимиялық сипаттамалары мен ұзақ мерзімді тұрақтылығын жақсарту үшін басым міндет болып табылады. Негізгі компоненттердің бірі – гидрид түзуші қорытпа негізіндегі анодтар, олардың тұрақтылық және сыйымдылық сияқты электрохимиялық қасиеттері, циклдік зарядтау және разрядтау кезінде анодтың құрылымдық тұтастығына, өткізгіштігіне және тұрақтылығына әсер ететін байланыстырушы материалды таңдауға айтарлықтай тәуелді. Бұл жұмыста Ni-MH аккумуляторларына арналған LaNi₅ негізіндегі анодтардың электрохимиялық

қасиеттеріне әртүрлі полимерлік байланыстырушы материалдардың әсері зерттелген. LaNi_5 қорытпасы металл оксидтерінен қатты фазалы әдіспен синтезделді, оның құрылымы рентгендік фазалық талдау әдісімен расталды. Зерттеу үшін үш түрлі байланыстырушы материалдарды қолдана отырып электродтар жасалды: политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVdF) және ультрадисперсті полиэтилен (PE). Анодтардың электрохимиялық сипаттамалары циклдік вольтамперометрия және гальваностатикалық заряд-разряд әдістерімен зерттелді. Нәтижелер байланыстырушы материалдың түрі электродтардың электр өткізгіштігіне, сыйымдылығына және циклдік тұрақтылығына айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. PTFE байланыстырушы материалымен жасалған анодтар жоғары меншікті сыйымдылықпен (~200 $\text{mA}\cdot\text{сaғ}/\text{г}$) және көп циклды процесте тұрақтылықпен ең жақсы электрохимиялық сипаттамаларды көрсетті. PE негізіндегі электродтар жоғары бастапқы сыйымдылықты, бірақ циклдеу кезінде тез деградацияны көрсетті, ал PVdF негізіндегі анодтар тұрақты, бірақ төмен сыйымдылықпен сипатталды. Зерттеу байланыстырушы материалды дұрыс таңдаудың Ni-MH аккумуляторларының өнімділігін оңтайландыруда шешуші рөл атқаратынын дәлелдейді.

Түйін сөздер: никель-металлгидридті аккумуляторлар, LaNi_5 , полимерлік байланыстырушы материалдар, политетрафторэтилен, поливинилиденфторид, полиэтилен.

STUDY OF THE EFFECT OF BINDER MATERIAL CHOICE ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LaNi_5 BASED ANODES

S. D. Malik¹, S. K. Abdimomyn¹, M. K. Skakov², Ye. T. Koyanbayev³, A. Z. Miniyazov³, F. I. Malchik^{1*}

¹ *al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

² *RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan*

³ *Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

* *E-mail for contacts: frodo-007@mail.ru*

With growing demands for environmental sustainability and efficiency in energy storage systems, nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries continue to attract attention due to their safety and affordability. Optimization of components in such batteries is a priority task for improving their electrochemical characteristics and durability. One of the key components is anodes based on hydrogen-forming alloys, whose electrochemical properties, such as stability and capacity, significantly depend on the choice of binder material, which affects the structural integrity, conductivity, and resilience of the anode during cyclic charging and discharging. This paper investigates the influence of various polymer binders on the electrochemical properties of anodes based on LaNi_5 for Ni-MH batteries. The LaNi_5 alloy was synthesized using the solid-phase method from metal oxides, and its structure was confirmed by X-ray phase analysis. Electrodes were fabricated using three types of binders: polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), and polyethylene (PE). The electrochemical characteristics of the anodes were studied using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. Results showed that the type of binder substantially affects the electrical conductivity, capacity, and cycling stability of the electrodes. Anodes with PTFE binder demonstrated the best electrochemical characteristics, high specific capacity (~200 mAh/g), and stability during multiple cycling. Electrodes with PE showed high initial capacity but rapid degradation during cycling, while anodes with PVdF were characterized by stable but low capacity. The study confirms that the choice of binder material is crucial for optimizing the performance of Ni-MH batteries.

Keywords: nickel-metal hydride batteries, LaNi_5 , polymer binders, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene.