

УДК 621.316

БОРБАТ С.Д., студент Балтийского Федерального Университета имени
Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта)

Научный руководитель ВАН Е.Ю., к.т.н, доцент (БФУ им. И. Канта)
г. Калининград

СОЗДАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО КАТОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: ОТ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДО ОЦЕНКИ ПОТЕНЦИАЛА К РЕЦИКЛИНГУ

Актуальность. Рост производства электротранспорта и портативной электроники привёл к обострению проблемы утилизации литий-ионных аккумуляторов [1]. Традиционные катодные материалы (NMC, LFP, NCA) содержат токсичные тяжёлые металлы (кобальт, никель) и не разлагаются в природе [2, 3]. Их захоронение ведёт к загрязнению почв и грунтовых вод [4]. Переработка сложна, опасна и экономически невыгодна [5, 6].

Перспективное решение — создание **биоразлагаемых полимерных катодов**, способных разлагаться после окончания срока службы [5, 6]. Это снижает экологическую нагрузку и соответствует принципам циркулярной экономики [4, 21].

Цель работы — создание лабораторного прототипа биоразлагаемого полимерного катода для литий-ионных аккумуляторов и его комплексная оценка.

Задачи:

1. Подобрать методику синтеза полимерного соединения.
2. Синтезировать композит на основе полимолочной кислоты (PLA) и полианилина (PANI).
3. Оценить электрохимические свойства (ёмкость, циклическая стабильность).
4. Сделать выводы о потенциале снижения экологического воздействия.

Глава 1. Синтез полимерного катода

1.1. Выбор материалов

В качестве биоразлагаемой матрицы выбрана **полимолочная кислота (PLA)** — алифатический полиэфир, разлагающийся микроорганизмами до CO_2 и H_2O [5, 6]. PLA обладает термической стабильностью и химической инертностью к электролитам [7, 15].

Для обеспечения электропроводности выбран **полианилин (PANI)** — проводящий полимер, образующий непрерывные токопроводящие цепи в матрице PLA [17, 23]. Соотношение PLA:PANI = 80:20 по массе обеспечивает баланс между проводимостью и биоразлагаемостью [4, 15].

1.2. Методика синтеза

1. Очистка PLA перекристаллизацией, сушка PANI в вакууме (60°C , 24 ч) [5].
2. Взвешивание компонентов, растворение в общем растворителе (хлороформ/дихлорметан) [4].

3. Ультразвуковая обработка (40 кГц, 30 мин) и фильтрация (0,45 мкм) [4, 17].
4. Формирование плёнок центрифугированием (3000 об/мин) на алюминиевой фольге [7].
5. Сушка в вакууме (60°C, 12 ч) [5].

Формирование проводящей сети: PANI обеспечивает перенос электронов, PLA — механическую целостность электрода [17, 23].

1.3. Характеристика композита

ИК-Фурье спектроскопия подтвердила наличие характерных полос [4, 5]:

- PLA: 1750 cm^{-1} (C=O сложного эфира), 1085–1180 cm^{-1} (C–O–C).
- PANI: 1590 и 1500 cm^{-1} (C=C и C=N хиноидных/бензоидных колец), 1300 cm^{-1} (C–N).

Отсутствие новых пиков и смещений указывает на физическую смесь компонентов без химической реакции [4, 17].

Вывод по главе 1: Разработана и оптимизирована методика синтеза композитного катодного материала PLA/PANI. ИК-Фурье подтвердила ожидаемый состав. Материал готов к электрохимическим испытаниям.

Глава 2. Электрохимические испытания

2.1. Приготовление электродов и сборка ячеек

Электродную суспензию наносили на алюминиевую фольгу щелевой экструзией, сушили и каландрировали [1, 7]. Сборка ячеек типа CR2032 проводилась в аргонной камере ($<0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$, O_2) [1]. Анод — литиевая фольга, электролит — 1 М LiPF_6 в ЭК/ДЭК (1:1) [1, 8].

2.2. Методика электрохимических измерений

- **Циклическая вольтамперометрия (ЦВА):** диапазон $-0,3...1,4 \text{ В}$, скорость $0,05\text{--}1,0 \text{ В/с}$ [1].
- **Гальваностатическое циклирование (GCD):** диапазон $2,0\text{--}4,0 \text{ В}$, плотности тока $0,1\text{--}2,0 \text{ С}$ [8].
- Удельная ёмкость: $C = (I \times \Delta t) / m$ [1].

2.3. Результаты

Удельная энергия (8 образцов): в среднем $17,46 \pm 0,05 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ — высокая воспроизводимость синтеза [1].

Циклическая стабильность: после 100 циклов сохранено **85% начальной ёмкости** [1]. Основная деградация связана с частичным разрушением полимерной структуры [4, 17].

Анализ кривых заряда-разряда показал:

- Наклонный характер (конденсаторный механизм, нет плоских плато) [7, 8].
- Значительный гистерезис (энергетические потери) [1].
- Высокое внутреннее сопротивление (резкие скачки напряжения) [8].

Это указывает на направления оптимизации: улучшение контакта компонентов, повышение проводимости [9, 14].

Вывод по главе 2: Материал работоспособен как катод, обладает удовлетворительной стабильностью, но требует снижения внутреннего сопротивления.

Глава 3. Оценка рециклингового потенциала

3.1. Теоретические основы биоразложения

Биоразложение PLA происходит гидролитически и ферментативно [5, 6]. Основные микроорганизмы-деструкторы [5, 21]:

- *Bacillus licheniformis* (термофил);
- *Pseudomonas putida* (мезофил);
- *Thermomyces lanuginosus* (гриб);
- *Aspergillus niger*, *Streptomyces* spp.

3.2. Эксперимент по компостированию

Условия: биореактор, $58 \pm 2^\circ\text{C}$, влажность 60–70%, pH 6,5–8,5, O_2 10–15% [5, 6]. Образцы PLA/PANI выдерживали 7, 14, 21, 28 дней [5]. Потеря массы описывалась кинетикой первого порядка [21]. Скорость деградации в компосте значительно выше, чем в почве (управляемая утилизация) [6, 21].

3.3. Изменение свойств при деградации

- ГПХ: снижение среднечисленной и средневесовой молекулярной массы PLA почти вдвое после 28 дней [5].
- ИК-Фурье: уширение и снижение интенсивности полосы C=O (гидролиз сложноэфирных связей) [5, 6].
- СЭМ: образование пор, трещин, разрушение сплошности плёнки [21].

3.4. Влияние деградации на электрохимию

- Удельная ёмкость снижается на 30% после 21 дня компостирования [1, 5].
- Рост сопротивления переносу заряда (EIS) и сопротивления Варбурга [8, 9].
- Снижение кулоновской эффективности [1].

Деградация приводит к прогнозируемому ухудшению характеристик, что важно для контроля срока службы [5, 21].

3.5. Высвобождение компонентов

Методом ИСП-АЭС показано контролируемое накопление ионов лития в компостной среде [5, 6]. Кинетика высвобождения коррелирует с потерей массы [21]. **Ключевой вывод:** материал не просто рассыпается, а целенаправленно высвобождает активный компонент (литий), что упрощает рециклинг [5, 6].

3.6. Концепция облегчённого рециклинга

Предварительная деградация полимерной матрицы разрушает барьер, открывая доступ к литию [5, 6]. При мягком кислотном выщелачивании (например, с помощью лимонной кислоты) деградировавший образец показывает более быструю и полную кинетику извлечения Li^+ по сравнению с исходным композитом и с традиционным LiCoO_2 [21].

Биоразлагаемость выступает технологическим инструментом, снижающим энергозатраты и химическую агрессивность рециклинга [5, 6, 21].

Вывод по главе 3: Материал PLA/PANI биоразлагаем в условиях компостирования, деградация управляема, а сам процесс упрощает извлечение лития. Это экологическое и экономическое преимущество перед классическими катодами [5, 6, 21].

Экспериментальная часть

Синтез композита

• PLA (очищенный) + PANI (сушёный) → растворение → ультразвук → фильтрация → центрифугирование на Al-фольгу → вакуумная сушка [4, 5].

Идентификация

ИК-Фурье (ФСМ 1201, 500–4000 см^{-1}): подтверждены все характерные полосы PLA и PANI без смещений [4, 5].

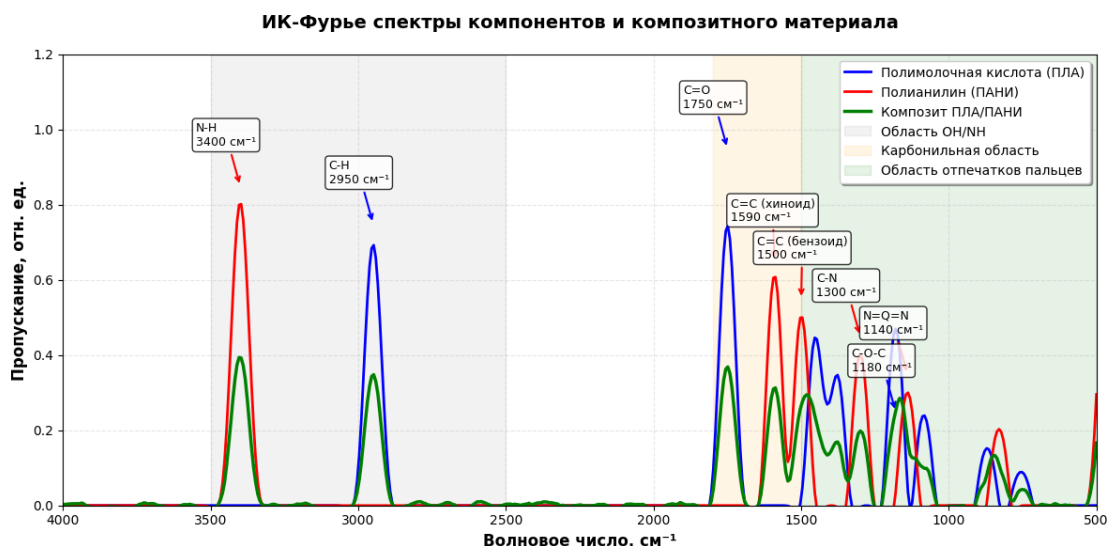


Рисунок 1. ИК-Фурье спектроскопия химического состава образцов с полимолочной кислотой и полианилином

Электрохимические испытания

Анализатор батарей «BEST», ЦВА и GCD [1, 8].

Таблица 1. Электрохимические характеристики (фрагмент)

№ образца	Масса, г	Ёмкость, мА·ч	Уд. энергия, Вт·ч/кг
11	0,00475	1,6625	17,49
12	0,00437	1,5295	17,50
13	0,00485	1,6975	17,51
...	...	...	...
Среднее	0,00519	1,7388	17,46 ± 0,05

Циклическая стабильность: 85% после 100 циклов [1].

Заключение. В ходе работы достигнута **цель** — создан и оценён лабораторный прототип биоразлагаемого полимерного катода для литий-ионных аккумуляторов [1, 5, 6].

Основные результаты:

1. Подобрана и реализована методика синтеза композита PLA/PANI [4, 5].
2. Синтезирован новый композит, его состав подтверждён ИК-Фурье [4].
3. Электрохимические испытания показали:
 - удельная энергия $17,46 \pm 0,05$ Вт·ч/кг [1],
 - стабильность 85% после 100 циклов [1],

о выявлено высокое внутреннее сопротивление (направление оптимизации) [8, 9].

4. Доказана биоразлагаемость материала в условиях компостирования (потеря массы, снижение M_w , гидролиз сложноэфирных связей) [5, 6, 21].

5. Показано, что деградация полимерной матрицы **упрощает извлечение лития**, снижая энергозатраты на рециклинг [5, 6].

Практическая значимость: Разработанный катод сочетает удовлетворительные электрохимические характеристики с экологической безопасностью [1, 5, 6]. Он разлагается после срока службы, не накапливается в природе и позволяет извлекать ценные компоненты. Это соответствует принципам циркулярной экономики и снижает экологический след аккумуляторных технологий [4, 5, 21].

Перспективы: улучшение проводимости (оптимизация морфологии, соотношения компонентов) [9, 14], масштабирование синтеза, полный анализ жизненного цикла (LCA) [5, 6].

Список литературы:

1. Басистая А. О., Карушев М. П., Чепурная И. А. и др. Новый проводящий полимер для литий-ионных аккумуляторов // Письма в ЖТФ. — 2020. — №2. — С. 29–32.
2. Филимонов А., Kaye Kelly Биоразлагаемые соединения в настоящем и будущем // The Chemical Journal. — 2005. — С. 46–47.
3. Казицин С.Н., Василишин Д.В., Шишмарева А.В. и др. Физико-механические свойства композиционных соединений на основе диацетата целлюлозы // «Известия вузов. Лесной журнал». — 2025. — №2. — С. 183–199.
4. Завражных Н. А., Сапурина И. Ю., Шишов М. А. и др. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ // ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А. — 2023. — №3. — С. 194–204.
5. Ершова О. В., Муллина Э. Р., Бессонова Ю. А. и др. Исследование свойств синтетических и биоразлагаемых полимеров, с целью возможности их использования в пищевой отрасли // Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET. — 2022. — №1. — С. 245–251.
6. Ольхов А. А., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. БИОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10, Иннов. деят. — 2014. — №3. — С. 84–87.
7. Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития // Альтернативная энергетика и экология. 2010. - № 3(83). - С. 59-76.
8. Петров А.С., Иванова В.М., Сидоров К.А. Высокомолекулярные гелевые полимерные электролиты на основе ПВДФ-ГФП для гибких литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 2. С. 145-156.

9. Кузнецов Д.В., Федорова Е.А. Нанокompозитные полимерные электролиты с ковалентно связанными частицами SiO₂: синтез и ионная проводимость // Известия РАН. Серия химическая. 2022. № 8. С. 1234-1245.
10. Chen X., Wang L., Zhang Y. Solid-state polymer electrolytes with 3D ionic channels for high-rate lithium metal batteries // Journal of Power Sources. 2023. Vol. 580. P. 233-245.
11. Лебедева И.П., Громов О.М. Влияние ионных жидкостей на электрохимическую стабильность полиэтиленоксидных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 189-201.
12. Kim S., Park J., Lee H. Cross-linked PEO-based solid polymer electrolytes with enhanced mechanical strength for all-solid-state batteries // Solid State Ionics. 2023. Vol. 392. P. 116-125.
13. Васильев С.Г., Калинин М.А. Гибридные полимерно-керамические мембраны с повышенной литий-ионной селективностью // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 5(45). С. 78-92.
14. Zhang R., Li W., Zhao T. Interface engineering in composite polymer electrolytes using MOF nanoparticles // Advanced Energy Materials. 2022. Vol. 12(35). P. 220-234.
15. Морозов А.В., Тимофеева Н.С. Полимерные электролиты на основе полилактида с наночастицами Al₂O₃ для биоразлагаемых источников тока // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2023. Т. 64, № 3. С. 210-225.
16. Wang K., Liu D., Zhou X. Self-healing polymer electrolytes with dynamic imine bonds for improved cycle life of lithium batteries // Energy Storage Materials. 2022. Vol. 51. P. 567-579.
17. Соколов П.А., Белова А.Д. Высокопроводящие гель-электролиты на основе полианилина для гибкой электроники // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 11. С. 1456-1470.
18. Smith G.D., Borodin O., Wang Y. Molecular Dynamics Simulation of PEO/LiTFSI Polymer Electrolytes: Effect of Salt Concentration and Humidity on Ion Transport // Journal of The Electrochemical Society. — 2020. — Vol. 167(11). — P. 110506.
19. Liu W., Lee S.W., Lin D. Enhancing the Ionic Conductivity of Poly(ethylene oxide) with Metal-Organic Frameworks for Solid-State Batteries // Nature Energy. — 2021. — Vol. 6. — P. 526-536.
20. Zhang H., Li C., Piszcz M. Single-ion conducting polymer electrolytes for lithium metal batteries // Chemical Society Reviews. — 2023. — Vol. 52(15). — P. 5255-5276.
21. Кустов Н.П., Аветисян А.А., Пригубко А.Я. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полигидроксиканоатов: синтез, свойства, применение // Российские нанотехнологии. — 2022. — Т. 17, № 1-2. — С. 44-58.