

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию

Апраксина Ростислава Валерьевича

на тему:

«Влияние проводящего полимерного связующего на свойства катодных материалов литий-ионных аккумуляторов»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время доминируют среди источников тока в широком наборе устройств – от портативных гаджетов до транспортных средств. Поэтому исследования, направленные на их совершенствование, проводятся во всех ведущих странах мира. Важнейшие параметры аккумуляторов: мощность, емкость, напряжение, число циклов заряда-разряда, а также срок службы во многом зависят от катодного материала. Поэтому одним из направлений совершенствования литий-ионных аккумуляторов является совершенствование катодного материала, в состав которого входит не только активный компонент – литий-железо фосфат (LFP), но также проводящая добавка, обычно – сажа, и полимерное связующее. В качестве связующего чаще всего применяют поливинилидендифторид (PVDF), политетрафторэтилен (PTFE) и карбоксиметилцеллюлоза (СМС). Поиск новых материалов, пригодных на роль связующего, и установление взаимосвязи их свойств со свойствами аккумуляторов – это вне сомнения актуальная задача.

Уже в течение некоторого времени изучается возможность применения в этом качестве проводящих полимеров. На принципиальном уровне эта идея очевидна: собственная проводимость такого полимера позволяет ему совмещать роль связующего и проводящей добавки, кроме того, окислительно-восстановительные процессы на полимере дают дополнительный вклад в емкость аккумулятора. Однако ясность принципа не снимает необходимости конкретных исследований, которые в последнее время проводятся на примере производных политиофена, полианилина и, прежде всего – поли-3,4-этилендиокситиофена, допированного полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS). При этом исследуют в основном функциональные характеристики полученных изделий.

Особенность работы Р.В. Апраксина состоит в сочетании фундаментального исследования роли связующего в кинетике перезарядки и в транспорте заряда в катодном материале, с использованием полученных закономерностей для оптимизации состава катода, с целью, в конечном счете, получения лучших функциональных характеристик аккумуляторов.

Результаты этого фундаментального исследования, проведенного современными электрохимическими методами в сочетании с методами спектроскопии, а также методами исследования состава и структуры: СЭМ, энергодисперсионного рентгеновского анализа, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволили впервые получить сведения об электроактивности и ионной проводимости PEDOT:PSS в алкилкарбонатных электролитах и продемонстрировать сохранение электронной проводимости PEDOT:PSS в широком диапазоне потенциалов. Изучено влияние проводящего полимерного связующего на диффузионные процессы в катодном материале. Определены кинетические факторы, определяющие характеристики аккумулятора. Найдены оптимальные соотношения неактивных компонентов в катодных материалах на основе LiFePO_4 и $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$. Более того, конкретные результаты исследования позволили предложить физическую картину процессов, определяющих свойства катодного материала в различных масштабах: от нескольких частиц активного вещества к отдельной частице, что дает ясное понимание причин различия свойств катодных материалов с непроводящими и с проводящими связующими. Этим обусловлена научная новизна работы.

Практическая значимость проведенного исследования состоит в предложенном способе модификации катодных материалов за счет использования водного проводящего полимерного связующего на основе PEDOT:PSS – карбоксиметилцеллюлоза. Характеристики полученных материалов близки к лучшим из представленных в литературе. С другой стороны, предложенный способ модификации катодного материала не требует серьезных изменений технологии производства аккумуляторов, что облегчает его практическое внедрение в производство литий-ионных аккумуляторов.

Работа в целом производит очень хорошее впечатление, но по ее тексту имеются также некоторые замечания:

1. Ввиду склонности сажи к агломерации стоило бы указать, как ее готовили к использованию.
2. В ряде экспериментов применяли хлорсеребряный электрод второго рода в качестве псевдоэлектрода сравнения. Поскольку он был калиброван относительно стандартного хлорсеребряного электрода, то лучше было бы и потенциалы давать относительно стандартного.

3. Зависимость ионной проводимости пленок PEDOT:PSS от концентрации перхлората лития (рис. 3.15) стоило бы дать с указанием погрешностей, а также проанализировать, в какой мере можно считать ее линейной.
4. В тексте встречаются неудачные выражения, например «наиболее оптимальный».

Высказанные замечания не затрагивают основного содержания диссертации и не ставят под сомнение выводы, сделанные диссертантом.

Диссертация Апраксина Ростислава Валерьевича на тему: «Влияние проводящего полимерного связующего на свойства катодных материалов литий-ионных аккумуляторов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Апраксин Ростислав Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 — Электрохимия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Председатель диссертационного совета

Д.х.н., профессор



К.Н. Михельсон

08.01.2020