

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Белецкого Евгения Всеволодовича на тему: «ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПЕРЕМЕННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия.

Диссертация Белецкого Евгения Всеволодовича на тему: «Повышение безопасности литий ионных аккумуляторов при помощи полимерных слоев переменного сопротивления» направлена на исследование электрохимических методов предотвращения теплового разгона аккумуляторов при явлениях перезаряда, резкого повышения температуры из-за внутреннего или внешнего перегрева аккумулятора, связанного с нештатным режимом его эксплуатации. В настоящее время существует ряд методов защиты аккумуляторов от перегрева батареи, неконтролируемого повышения температуры и предотвращения воспламенения или взрыва, которые включают как физические принципы остановки работы аккумулятора, так и механизмы химической защиты, а также электронные управляющие микросхемы контроля параметров батареи и отключения ее в случае критической ситуации. Однако, вопросы надежной и безопасной работы литий ионных аккумуляторов, разработки способов защиты аккумуляторов от теплового разгона и воспламенения по-прежнему остаются очень важными и актуальными.

Для решения этой задачи в работе предложен способ химической защиты аккумулятора, основанного на принципе размыкания цепи внутри литий-ионного аккумулятора при возникновении нештатных режимов работы, вызванных превышением предельного напряжения или температуры. Действие такого химического предохранителя основано на использовании

термо- и потенциорезистивных полимерных слоев, включенных в гальванический элемент. Сопротивление такого слоя должно резко возрастать при выходе потенциала катода за пределы окна допустимых значений и/или превышении некоторой пороговой температуры.

Реализация этого способа защиты для изучаемой конкретной системы - литий ионного аккумулятора с катодом на основе феррофосфата лития - требовала проведение поиска подходящего по параметрам материала с термо- и потенциорезистивными свойствами, подбор условий его нанесения и всестороннего тестирования работы защитного слоя в условиях создания внештатной ситуации. Результаты проведенных исследований в этом направлении относятся к числу основных, представляющих предмет диссертационного исследования.

В ходе выполненных исследований, являющихся оригинальными и представляющих высокую степень новизны выполнен большой объем экспериментальных исследований, нашедших применение в предложенном практическом решении задачи по безопасности литий-ионных аккумуляторов с катодом из феррофосфата лития.

В качестве такого предохранительного слоя в работе были выбраны электропроводящие материалы на основе полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа. Выбор материала был основан как на детальном исследовании измеряемой *in situ* зависимости электрической проводимости от потенциала электрода, от структуры полимеров комплексов никеля с рядом лигандов саленового, так и характеристики их изменений при переокислении и повышении температуры.

Среди изученных полимерных комплексов наиболее подходящим по параметрам оказался подслой из поли(5,5'-(N,N'-этилен-1,2-диил-бис(3-метоксисалицилидениминато))никель(II)) (polyNiMeOSalen), который показал свою эффективность как предохранительный слой в режиме короткого замыкания. Работа полимерного защитного слоя была

протестирована на модельных системах и в макетах литий-ионных аккумуляторов с катодом из феррофосфата лития.

Таким образом, поставленная в работе цель – выбор подходящего электропроводящего материала «химического предохранителя», способа и условий его нанесения, и изучение основных факторов, определяющих электрохимические свойства защитных полимерных слоев при повышенных потенциалах и температуре, несомненно, достигнута. Полученные в работе данные по физико-химическим свойствам предложенных материалов представляются важными, а практическим результатом работы является технологическое решение для обеспечения безопасности работы ЛИА.

Научные положения и выводы по результатам исследований, выносимые соискателем на защиту, базируются на полученных экспериментальных данных, **достоверность** которых не вызывает сомнений, а их интерпретация вполне обоснована и учитывает существующие научные представления по рассматриваемым вопросам.

Полученные автором данные являются новыми и оригинальными. Они получены с применением комплекса современных структурно-химических и электрохимических методов, в частности, таких как циклическая вольтамперометрия, измерение проводимости, метод гальваностатических заряд-разрядных кривых, метод электрохимического импеданса.

По диссертации возникли следующие вопросы и комментарии:

1. Предложенная технология нанесения слоев методом электроосаждения может оказаться трудоемкой и сложной для нанесения на большие поверхности токового коллектора из алюминиевой фольги. Возникают вопросы адгезии к подложке подслоев, неравномерность нанесения, предварительная подготовка и обезжиривание поверхности. Насколько сложна она для адаптации в технологический процесс?
2. Защитные свойства полимера будут по-видимому зависеть от состава коммерческого электролита (включая специальные добавки), проводилось

ли исследование предложенной технологии с использованием разных коммерческих электролитов ?

3. В диссертации отмечается, что единственными описанными в литературе электропроводящими полимерами, применяемыми в качестве защитного подслоя в катодах ЛИА, являются производные политиофена, содержащие линейные алкильные заместители в боковой цепи. Но при этом рассматриваются только их терморезистивные свойства, Утверждается, что «снижение электропроводности с ростом потенциала (потенциорезистивные свойства) для полимеров политиофенового ряда не характерно» стр. Однако, согласно имеющейся литературе, экстремальные изменения проводимости в диапазоне электроактивности алкил- тиофенов также наблюдаются См. например, *In situ conductance studies of p- and n-doping of poly(3,4-dialkoxythiophenes)*

M. Skompska et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577 (2005) 9–17.

Возможно, при использовании этих полимеров в качестве терморезистивного слоя внимания исследователей на изменения проводимости специально не акцентировалось.

4. Обратимость работы химического предохранителя нуждается в дополнительных пояснениях. По видимому, возможность использования аккумулятора при срабатывании защиты может зависеть от многих факторов, которые могут приводить к неполной обратимости или необратимости изменений сопротивления в защитном слое (одноразовое применение).


5. В работе на стр.73 обсуждается проводимость самих гребенчатых электродов для измерения проводимости слоев полимера, не ясно из изложения, что это такое.

6. По ходу обсуждения результатов в диссертации часто обсуждается, что защитный слой полимера «обеспечивает размыкание электрической цепи», строго говоря, происходит не размыкание цепи, а резкое повышение сопротивления в электрической цепи за счет потенциорезистивных свойств.

Диссертация Белецкого Евгения Всеволодовича на тему: «ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПЕРЕМЕННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Белецкий Евгений Всеволодович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Председатель диссертационного совета

Доктор химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия, доцент, профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой электрохимии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»


Кондратьев Вениамин Владимирович

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,

Почтовый адрес:

199034, г. Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9

Телефон: 8 (812) 428-69-00

e-mail: v.kondratev@spbu.ru

20 января 2023 г.



20.01.2023