

ОТЗЫВ

члена 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

Диссертационная работа Е.В. Белецкого направлена на достижение очень актуальной цели: повышению безопасности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Достижение этой практически важной цели потребовало от диссертанта как выбора наиболее перспективного подхода, так и систематического фундаментального исследования процессов теплового разгона, приводящих к возгоранию и/или взрыву ЛИА, а также материалов, призванных предотвращать или гасить тепловой разгон, и процессов, протекающих в этих материалах.

Критический анализ подходов, применяемых для повышения безопасности ЛИА, подробно рассмотренных диссертантом в обширном обзоре литературы, позволил Е.В. Белецкому сосредоточиться на новой стратегии: обеспечить автоматическое размыкание цепи внутри аккумулятора при нарушениях нормального режима его работы. Для этого предлагается формировать защитный подслой, сопротивление которого резко возрастает в случае отклонения напряжения или температуры в аккумуляторе, что, в итоге, гасит тепловой разгон. Этот подход свободен от недостатков, присущих подходам, связанным с применением «внешней» защиты, которая сильно усложняет устройства и не всегда вовремя и корректно срабатывает, а также подходам, основанным на модификации состава электролита аккумулятора, которые влияют только на те или иные стадии процессов, приводящих к возгоранию и взрыву аккумулятора, а также имеют нежелательные побочные эффекты.

Для реализации предложенного подхода диссертантом предложено воспользоваться нелинейной зависимостью электрического сопротивления электропроводящих полимеров от напряжения и температуры. Эта зависимость как раз и обеспечивает автоматическое гашение теплового разгона. Принципиально важно, что сопротивление электропроводящих полимеров четко связано со степенью их допирования/дедопирования, и потому резкий рост их сопротивления следует немедленно за выходом напряжения аккумулятора за рабочие пределы, еще до начала разогрева. Поэтому, в отличие от материалов с терморезистивными свойствами, электропроводящие полимеры могут не только спасти от возгорания и взрыва, но дать возможность восстановления работы аккумулятора после снятия причин, вызвавших его нештатную работу. По аналогии с терморезистивностью, способность электропроводящих полимеров к нелинейному изменению сопротивления в работе названо потенциорезистивностью. Применение этой способности электропроводящих полимеров для создания защиты от теплового разгона аккумулятора было предложено впервые диссертантом. В данном контексте необходимо отметить, что работа выполнена на Кафедре Электрохимии СПбГУ, коллективом которой накоплен огромный опыт многолетней успешной работы по синтезу, исследованию и применению электропроводящих полимеров. Несомненно, это способствовало успеху диссертанта в его исследовании.

Следующим шагом в работе был выбор наиболее перспективного электропроводящего полимера среди множества известных к настоящему времени, а также выбор размещения слоя такого полимера в аккумуляторе, например на сепараторе или на одном из электродов. Для такого выбора диссертантом проведен анализ механизма переноса заряда в полимерах с сопряженными связями и в редокс-полимерах. Этот анализ привел к выбору полимеров саленового типа как наиболее перспективных. Здесь опять-таки следует отметить опыт экспериментальной и теоретической работы с такими полимерами, накопленный на Кафедре Электрохимии. Наличие такого опыта позволило проводить исследования не методом случайного поиска, а целенаправленно, на основе теоретической модели, формализующей требования к защитному слою из электропроводящего полимера, и реализованной в виде уравнений. Математически было показано, что независимо от конфигурации ячейки и площади поверхности электрода, в качестве защитного слоя от перезаряда может быть использован полимер, способный увеличить собственное сопротивление более чем в 40 раз при достижении определенного порога напряжения ячейки.

Для экспериментального воплощения идеи диссертантом проведен синтез ряда мономеров для получения необходимых электропроводящих полимеров саленового типа, определен круг электрохимических и иных методов характеристики и исследования свойств получаемых устройств: литий-ионных аккумуляторов с защитным подслоем на катоде. Впервые была получена *in situ* зависимость электрической проводимости полимеров саленового типа от потенциала электрода в электролитах литий-ионных аккумуляторов в рабочем диапазоне потенциалов катодных материалов и при переокислении (перезаряде до 5.0 В), а также впервые для этих полимеров была получена зависимость сопротивления от температуры в сухом полимере и в присутствии электролита. Размещение защитного полимерного подслоя на носителе представляло отдельную технологическую задачу, которая была успешно решена в работе Е.В. Белецкого. Была отработана технология графитирования алюминиевой фольги, на которой далее формировали слой полимера. Исследовано поведение катодов литий-ионных аккумуляторов с полимерным подслоем при перезаряде. Показано, что слой polyNiMeOSalen действует как автоматический выключатель, уменьшая необратимое потребление заряда в 5 раз при 25 циклах перезаряда 6 В.

Изготовлены и исследованы реально работающие литий-ионные аккумуляторы, снимки которых приведены на рис. 41. С ними проведены испытания на перезаряд. Показано, что полимерный слой в случае перезаряда до 5.0 В действует как обратимый автоматический выключатель, срабатывающий при превышении потенциала 4.0 В. Если потенциал перезаряда достигает 6.0 В, то подслой работает уже как необратимый прерыватель и прекращает работу аккумулятора. Сделан вывод, что реализуемая в зависимости от предельного потенциала перезаряда обратимая или необратимая защита отвечают требованиям безопасной эксплуатации аккумуляторов. Испытания на короткое замыкание также показали эффективность защиты за счет наличия подслоя из polyMeOSalen. Была проведена также успешная апробация защитного слоя на полноразмерных аккумуляторах в АО «АК» Ригель.

Таким образом, цель работы следует считать достигнутой.

Выводы, сформулированные Е.В. Белецким в разделе «Заключение» представляются вполне обоснованными.

В целом работа производит очень хорошее впечатление. По ходу ознакомления с ней у меня возникло несколько десятков вопросов, на которые диссертант дал исчерпывающие ответы в ходе устного обсуждения.

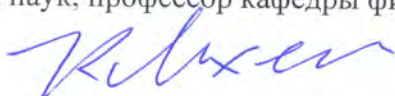
В качестве недостатков следует отметить, что некоторые из моих вопросов возникли не из-за специфики работы, а из-за недостаточной ясности формулировок в соответствующих (немногочисленных) местах в ее тексте. Кроме того, в тексте попадаются повторы, а также стилистические ошибки.

Однако, эти недостатки не затрагивают существа работы, не снижают ценности полученных данных и предложенных научно-технических решений, не подвергают сомнению сделанные диссертантом выводы.

Таким образом, на основе ознакомления с текстом работы и устного обсуждения ее с соискателем – Е. В. Белецким, делаю следующий вывод:

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.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, профессор кафедры физической химии СПбГУ



К.Н. Михельсон

25.01.2023