

Отзыв

члена диссертационного совета о диссертации Белецкого Евгения Всеволодовича «Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов при помощи полимерных слоёв переменного сопротивления», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Диссертационная работа Белецкого Е.В. посвящена решению важной проблемы, возникающей при эксплуатации литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) – повышению их взрыво- и пожаробезопасности. Использование в этих системах активных окислителей и восстановителей вместе с органическими электролитами несёт в себе риск возгорания и взрыва, что может привести к разрушениям и травмам.

Известно несколько вариантов защитных стратегий: «внешняя» при помощи электронных систем контроля и управления (СКУ), которая применяется в промышленности, и «внутренняя», направленная на модификацию составных частей аккумулятора. В СКУ, состоящей из сенсоров, исполнительных механизмов, коннекторов (размыкателей), контроллеров и других элементов, соединенных множеством связей, поступающие сигналы обрабатываются процессором по специально разработанному алгоритму. Эти системы дополняются механическими размыкателями цепи и плавкими предохранителями.

Более надёжными, чем электронные системы, являются химические элементы защиты, которые дублируют или дополняют функции СКУ. Наиболее распространены среди них функциональные добавки в электролит, но их недостатком является возможность подавления только одной конкретной стадии развития нештатной ситуации уже после начала нежелательного процесса. Кроме того, изменение состава электролита влияет на все компоненты аккумуляторов, и, кроме защитных свойств, необходимо обеспечить отсутствие побочных эффектов каждой новой добавки. Поэтому активно ведутся поиски иных химических защитных систем, не требующих изменения состава электролита, и имеющих возможность обратимого срабатывания. Среди таких систем наиболее распространены плавкие сепараторы и материалы переменного сопротивления, входящие в состав электродов, разрывающие цепь электронной проводимости при повышении температуры. При этом они так же «включаются» уже после начала критического процесса.

В этой связи разработка нового способа защиты ЛИА от перезаряда, внешнего и внутреннего короткого замыкания **является актуальной задачей**. В работе Е.В. Белецкого представлен защитный слой, находящийся между активной массой положительного электрода и алюминиевым токоподводом и резко увеличивающий свое сопротивление при превышении критической температуры (терморезистивность) или критического потенциала (потенциорезистивность). Единственными ближайшими аналогами, описанными в литературе

для защиты ЛИА от критических ситуаций, являются производные полипиофена, содержащие линейные алкильные заместители в боковой цепи. Они обладают только терморезистивностью. Обладающие обоими свойствами полимерные электропроводящие материалы на основе полимерных комплексов никеля с лигандами селенового типа для повышения безопасности эксплуатации ЛИА еще ни разу не тестировались, что обеспечивает **новизну работы**. К тому же в данной работе впервые для полимерных комплексов никеля с лигандами селенового типа была получена *in situ* зависимость электрической проводимости от потенциала электрода в зависимости от структуры полимера и оценена стабильность при переокислении до 5,0 В.

В результате исследований, проведенных Е.В. Белецким, была получена широкая база данных по изменению электропроводности различных проводящих полимеров в зависимости от температуры и приложенного потенциала. Был проведен мотивированный выбор полимера, подходящего для использования в качестве защитного слоя. Полученные фундаментальные результаты легли в основу прикладных исследований, составляющих большую часть диссертационной работы. Было оценено влияние защитных слоёв на электрохимические свойства положительных электродов на основе коммерчески доступных материалов, и выполнено масштабирование технологии для получения макета аккумулятора, демонстрирующего эффективность защиты. В ходе работы Е.В. Белецким была разработана и масштабирована методика нанесения полимера на алюминиевую фольгу для потокового нанесения защитного слоя на токовыводы. На основании полученных в диссертационной работе данных была произведена апробация защитного механизма на электрохимических системах, применяемых в своем производстве на аккумуляторном заводе АО «АК Ригель». Тестирование поведения защищенных аккумуляторов, собранных на этом предприятии из предоставленных Е.В. Белецким материалов, показало отсутствие возгорания аккумуляторов при внешней деформации и коротком замыкании, что подтвердило эффективность предложенной стратегии защиты.

Предлагаемые Е.В. Белецким **положения, выносимые на защиту**, обоснованы экспериментальными результатами, полученными в данной диссертационной работе.

Структура работы традиционная. Диссертация состоит из Введения, подробного обзора литературы, главы, посвящённой построению моделей, целям и задачам диссертации, главы, посвящённой описанию методики эксперимента, разбитой на три подразделов, главы, посвящённой результатам исследования потенцио- и терморезистивных свойств использованных полимеров, главы, описывающей защиту аккумуляторов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 214 ссылок. Логика представления материалов кажется разумной. Выводы из литературного обзора приводят к построению модели работы защитного слоя, цели и задачам, в рамках которых выдвигаются требования к защитному

слою. Из этого вытекают используемые методы тестирования различных полимеров с лигандами саленового типа, а именно *in situ* измерение электрической проводимости одновременно при снятии циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов работы катодных материалов ЛИА и их перезаряда и измерение температурной зависимости электрического сопротивления. Для демонстрации работоспособности ячеек с защитным подслоем в рабочем диапазоне потенциалов активных материалов положительного электрода были изготовлены электроды на основе феррофосфата лития, для которых проводился гальваностатический заряд-разряд различными плотностями тока и сравнение с результатами аналогичного тестирования ячеек без защитного слоя. Для демонстрации эффективности защиты от перезаряда ячейки с и без подслоя заряжали до 6,0 В и сравнивали заряд, объем выделившегося газа и увеличение сопротивления переносу заряда по данным спектроскопии электрохимического импеданса. Для демонстрации защиты от короткого замыкания сравнивали токи короткого замыкания заряженных ячеек и увеличение сопротивления переносу заряда по данным спектроскопии импеданса. Для масштабирования собирались однослойные аккумуляторы в гибком корпусе с графитовыми отрицательными электродами, которые подвергались перезаряду и короткому замыканию. После испытаний изменение структуры материала оценивали методом порошковой дифракции, а изменение поверхности – методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для апробации защитных свойств полимерного покрытия в промышленных условиях компанией АО «АК Ригель» были изготовлены аккумуляторы номинальной ёмкостью 3,4 Ач с положительным электродом на основе кобальтата лития, которые подвергали внутреннему и внешнему короткому замыканию.

Диссертация написана хорошим языком. Заключение и выводы соответствуют содержанию диссертации.

Достоверность полученных результатов подтверждается тем, что исследования проведены с использованием целого комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа: сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции. Для подбора полимеров использовался метод циклической вольтамперометрии с одновременным измерением электрической проводимости. Электрохимические характеристики электродов с защитным подслоем структур изучались в режиме гальваностатического заряда-разряда до различных потенциалов различными плотностями тока, а также методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Замечания по тексту диссертации.

1. В основной части работы использован феррофосфат лития, хотя он представляет существенно меньшую пожароопасность, чем оксидные материалы положительного электрода. При этом при проведении промышленных испытаний использован не феррофосфат, а именно

кобальтат лития. Хотя это противоречие частично рассмотрено диссертантом, было бы желательно более чётко обосновать выбор объекта исследования.

2. Некоторые утверждения диссертации требуют более подробного объяснения или обоснования. Например, на стр. 16 говорится о прорастании медных дендритов при переразряде, то есть анодном процессе на отрицательном электроде, без объяснения того, как эти дендриты образуются. При описании синтеза мономеров (стр. 69) говорится о перекристаллизации мономера без указания раствора, из которого мономер перекристаллизовывали. На стр. 78 при описании методов характеристики говорится, что электроды досушивали в вакуумной печи при комнатной температуре без объяснения необходимости использования печи (вакуум можно создать в той ловушке, в которой электроды извлекались из бокса). На стр. 92 утверждается, что при термическом анализе происходит потеря массы за счёт потери допирующего противоиона. Но потеря одного иона невозможна, ибо при этом нарушается электронейтральность. Там же утверждается, что потеря массы на 51% связана с карбонизацией. Это представляется мало реальным, во всяком случае следовало бы написать реакцию карбонизации, приводящую к такой потере.

3. На стр. 87 используется недопустимая размерность Ом^{-1} ; следует использовать См.

4. На рис. 33 не видно, где находится ванна ёмкостью 9 литров.

5. В табл. 6 упоминается стеклографитовый электрод, что очень сомнительно. Графит – кристаллический материал, все виды стеклоуглерода (как и силикатное стекло) аморфны. Желательно указать марку использованного стеклоуглерода.

6. В работе встречаются неудачные выражения (напр., на стр. 44) и многочисленные опечатки (напр., стр. 36, 37, 41, 44, 52, 57, 71, 74, 80, 82, 90, 111, 124, табл. 5, табл. 7).

7. Список литературы нуждается в серьёзной редакторской правке. Ссылка 3 относится к русскоязычной статье, в ней не может быть «Vol. 11, P. 128», ссылка 132 относится к английской версии, она должна быть по-английски, названия журналов не всегда сокращены по правилам, во многих случаях излишне указывается издательство, в ссылках 11, 13, 22, 53, 133 названия журналов дублируются, в ссылках 13, 22, 43, 107, 130, 143, 179 не указаны номера страниц, в ссылках 25, 28, 40, 45, 64, 68, 76, 80, 81, 90, 126, 127, 196 указаны номера страниц, хотя это номера статей, в ссылке 171 указан фантастический номер тома.

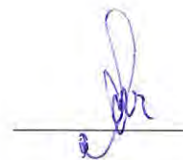
Данные замечания, носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Результаты работы хорошо апробированы на целом ряде научных конференций (5 международных и российских конференций), опубликованы в высокорейтинговых научных журналах (5 работ в научных журналах (Scopus, WOS), часть из которых относится к первому квартилю).

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 года №11881/1 «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. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,
главный научный сотрудник Института
физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(Научное направление "Электрохимия",
лаборатория процессов в химических
источниках тока)
доктор химических наук профессор

13.12.2022



(А.М. Скундин)

Подпись А.М. Скундина заверяю:
Учёный Секретарь ИФХЭ РАН
кандидат химических наук



(Н.А. Шапагина)