



МІНІСТЭРСТВА АДУКАЦЫІ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ

БЕЛАРУСКІ ДЗЯРЖАЎНЫ
ЎНІВЕРСІТЭТ

ХІМІЧНЫ ФАКУЛЬТЭТ

вул. Ленінградская, 14, 220030, г. Мінск
тэл./факс +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

MINISTRY FOR EDUCATION
OF THE REPUBLIC OF BELARUS

BELARUSIAN STATE
UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY

14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Belarus
phone/fax +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

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

В диссертационной работе Е.В.Белецкого рассмотрены возможные пути повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые в настоящее время доминируют на рынке источников питания, в том числе, для портативной электроники, бытовой техники, транспортных средств. Эти аккумуляторы конкурентно способны из-за их высокой плотности энергии, удельной емкости и длительного срока службы. Несмотря на развитие других металл-ионных батарей (натриевых, калиевых, цинковых и др.), ожидается, что мировой рынок ЛИА будет продолжать расти, вопреки наблюдаемому в последние годы стремительному росту стоимости литиевого сырья. Значительные научно-технические достижения при разработке ЛИА, тем не менее, не устранили до конца проблему их безопасности. Это определяет **актуальность** диссертационной работы Е.В.Белецкого, которая направлена на повышение взрыво- и пожаробезопасности ЛИА, путем создания защитных полимерных слоев переменного сопротивления на катоде, обладающих потенциорезистивностью (зависимость сопротивления от приложенного напряжения на электрод) и терморезистивностью (зависимостью сопротивления от температуры).

Экспериментальные результаты и основные выводы, сформулированные в диссертации, являются **научно обоснованными и достоверными**. Они получены с использованием комплекса современных физико-химических методов

исследования: циклической вольтамперометрии, гальваностатических и потенциостатических измерений, кулометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии. Результаты работы Е.В.Белецкого представлены на ряде научных конференций (5 международных и российских конференций) и опубликованы в высоко рейтинговых научных журналах (5 работ в научных журналах Scopus, Web of Science, часть из которых относится к квартилю Q1).

Диссертация состоит из 5 глав. **Первая глава** посвящена анализу научной литературы, в которой рассматриваются разные способы защиты аккумуляторов от критических процессов (перезаряд, внешнее и внутреннее короткое замыкание), а также свойства электропроводящих полимеров, сквозь призму их применимости к защите аккумуляторов. В работе показано, что переход от электродных материалов, механизм защитных действий которых связан только с терморезистивностью, к материалам с потенциорезистивными свойствами защиты, будет явным преимуществом. В обзоре литературы отмечается, что для всех существующих способов защиты общим недостатком является подавление только одной из стадий теплового разгона, когда критический процесс уже начал происходить. Поэтому, разработанный подход, а именно применение полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа, является обоснованным, так как представленные в литературе электропроводящие полимеры не обладают узким диапазоном потенциалов электрической проводимости, либо не могут применяться в батарейных электролитах.

Во второй главе рассмотрены требования к защитному слою, предложена схематическая модель работы этого слоя, эмпирическим путем выведены критерии применимости различных полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа. В будущем эти критерии потенциально могут быть расширены на другие виды электропроводящих полимеров. Основная суть подхода состоит в том, что защитный слой, срабатывающий при повышении потенциала в случае перезаряда, не должен мешать работе ячейки, если её напряжение находится в пределах рабочего диапазона. При повышении напряжения и достижении им определенного порогового значения, происходит значительный рост сопротивления, что размыкает электрическую цепь.

В третьей главе рассмотрены особенности синтеза комплексов никеля с лигандами саленового типа (мономеров и полимеров), методики исследования оценки пригодности электропроводящего полимера в качестве защитного подслоя, а также физические методы характеристики фазового, количественного и качественного состава электродов до и после проведения электрохимических экспериментов.

Для того, чтобы *in situ* оценить интервал потенциалов, при которых полимер на основе комплексов никеля проводит электрический ток, а при которых он является изолятором (т.е. выявить потенциорезистивность слоя), в диссертационной работе соискатель использовал циклическую вольтамперометрию на гребенчатых Pt-электродах.

В **четвертой главе** исследованы потенциорезистивные свойства Ni-полимеров саленового ряда, рассмотрено влияние природы полимера на электрическую проводимость слоев. Проведен подбор электролитов осаждения полимера на проводящую подложку. В качестве электролитов для электрополимеризации polyNiMeOSalen выбраны типичные батарейные и суперконденсаторные электролиты, а именно: LiPF_6 в этиленкарбонате и диэтилкарбонате (диметилкарбонате), LiBF_4 и LiClO_4 в ацетонитриле. Для полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа *впервые была получена in situ зависимость электрической проводимости от потенциала*. Так же для этих полимеров была получена зависимость сопротивления от температуры в сухом полимере и в присутствии раствора электролита.

Пятая глава посвящена проведению испытаний защитных свойств слоев на макетах аккумуляторов. Для этого были получены электроды на основе LiFePO_4 с защитным слоем polyNiMeOSalen и проведены их испытания на перезаряд и короткое замыкание. В работе решена важная практическая задача по разработке методики нанесения защитного подслоя на алюминиевую фольгу, поскольку пассивирующий оксидный слой и коррозионная нестойкость алюминия препятствуют прямому переносу методик осаждения полимерных слоев, отработанных на инертных электродах. Следует отметить масштабируемость разработанного способа осаждения полимера. Показана возможность электрохимического непрерывного осаждения полимерного покрытия на алюминиевую фольгу протяженных (до 20 метров) размеров. Это позволит в будущем провести внедрение этого защитного слоя в аккумуляторные производства без существенного изменения технологического процесса. Продемонстрирована эффективная защита катода на основе LiFePO_4 при помощи слоя polyNiMeOSalen не только в условиях перезаряда, но и короткого замыкания. Причем испытания проводились как в элементах монетного типа, так и полноценных аккумуляторах в гибком корпусе. Различными физико-химическими и электрохимическими методами анализа подтверждено эффективное влияние слоя polyNiMeOSalen на свойства исходного катодного материала (уменьшение его деградации) и аккумулятора (отсутствие теплового разгона или уменьшение тока короткого замыкания).

Вместе с промышленным партнером было показано, что слой polyNiMeOSalen эффективно защищает аккумуляторы, использующие в качестве электродов фосфат лития-железа LiFePO_4 , но и кобальтит лития LiCoO_2 . Для проведения испытаний по защите от короткого замыкания были изготовлены промышленные образцы аккумуляторов для батареи ЛИА-6,8 емкостью 3,4 Ач с различной толщиной защитного слоя. В работе прослеживается влияние толщины polyNiMeOSalen на тепловой разгон. При достаточной толщине защитного слоя аккумулятор сохраняет целостность и при внутреннем, и при внешнем коротком замыкании, а тепловой разгон отсутствует.

Замечания по работе.

1) Автор часто допускает подмену понятий «электродный потенциал» и «напряжение». Электродный потенциал измеряют в трехэлектродной ячейке относительно электрода сравнения. Для двух электродной ячейки необходимо пользоваться термином «напряжение».

Примеры.

Стр. 8. «При комбинировании защитных слоёв с основными типами катодных материалов они должны сохранять проводимость в диапазоне потенциалов от 2,5 до 4,2 В.

Стр.63. Коммерческие катодные материалы работают в диапазоне потенциалов от 2,5 В до 4,25 В.

Стр.73. В качестве стандартного протокола испытаний был выбран гальваностатический заряд-разряд током 1С в диапазоне потенциалов от 2,5 до 4,0 В (1С = 140 мА/г).

В приведенных примерах речь идет о напряжении.

2) Наблюдается отсутствие единообразия (согласованности) в формулировке цели исследования. Цель исследования формулируется несколько раз. Первый раз, во введении на стр.7: «Целью диссертационной работы является разработка и апробация нового *механизма* (?) химической защиты аккумулятора, основанного на принципе размыкания цепи внутри литий-ионного аккумулятора при возникновении нештатных режимов работы, вызванных превышением напряжения или температуры».

Второй раз формулировка цели присутствует в подразделе 2.2: «*Создание защитного слоя* на основе проводящего полимера, который обеспечивает размыкание цепи внутри литий-ионного аккумулятора при возникновении нештатных режимов работы, вызванных превышением напряжения или температуры».

Некоторые задачи исследования также требуют более детального пояснения. Пример: «выявление структурных факторов (чего и каких?), влияющих на свойства (какие?) покрытий и поиск возможностей управлять этими свойствами, изменяя строение полимеров».

3) Для удобства восприятия зависимостей тока и проводимости от электродного потенциала, представленных на рисунках 21,23,24, желательно было бы указать стрелками оси ординат, которым соответствуют кривые.

4) Стр.89, таблица 7. Рассматривается влияние электролита синтеза на электрохимическое поведение polyNiMeOSalen. В таблице приводятся данные по положению и полуширине пиков анодного и катодного тока на циклических вольтамперограммах. Не ясно, как производился отбор пиков и какая информация при этом извлекается.

5) Стр.92. Комментарий к рисунку 27: «Далее до температуры 220 °С происходит потеря еще 10 % массы. Это объясняется процессом дедопирования - потерей допирующего противоиона (BF_4^-)». Анионы без катионов удаляться не будут.

6) Заключение работы написано в весьма сжатой форме, в нем недостаточно освещены физико-химические аспекты работы. Оно перегружено деталями

технического плана и слабо коррелирует с основными положениями, выносимыми на защиту. Эти же замечания относятся к большинству подразделов главы 5. Чисто технологические детали можно было бы вынести в Приложения, уделив больше внимания физико-химическим аспектам.

Замечания не снижают общего благоприятного впечатления от работы, не уменьшают высокую научную и практическую ценность полученных результатов.

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,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой электрохимии
Белорусского государственного университета

16.01.2023



Стрельцов Евгений Анатольевич

