

Правительство Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной
работе СПбГУ

_____ С.В. Микушев
« » _____ 2023 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

Разработка технологии создания покрытия (защитных слоев) для электродов литий-ионных аккумуляторов, защищающего от повреждения, возгорания и взрыва в нештатных режимах работы: этап 1

Руководитель проекта,
профессор,
д.х.н



Левин О.В.

Санкт-Петербург
2023

Реферат

Научно-технический отчет 81 с., 17 рисунков, 10 источников, 6 таблиц

Ключевые слова: *электрохимия, защита от перезаряда, защита от короткого замыкания, положительный температурный коэффициент, РТС, РТС-композит.*

Целью проекта является создание химического механизма защиты, обеспечивающего размыкание цепи внутри литий-ионного аккумулятора при возникновении нештатных режимов работы. Для этого предлагается создание защитного подслоя между катодным токоотводом и активной массой. Сопротивление этого слоя должно резко возрасти при выходе потенциала катода за пределы окна допустимых значений и/или превышении пороговой температуры.

На данном этапе выполнения проекта были разработаны технические требования к защитному слою на основании обзора литературы, описана математическая модель работы защитного слоя и получены требуемые параметры материалов.

Полученные результаты могут быть применены для создания защищенного аккумулятора с низковольтным и высоковольтными катодными материалами.

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	8
1.1 Типы критических процессов и механизм теплового разгона.....	9
1.2 Использование терморезистивных материалов для предотвращения теплового разгона.....	15
1.2.1 Терморезистивные материалы для управления ионной проводимостью.....	15
1.2.2 Терморезистивные материалы для управления электронной проводимостью.....	17
1.3 Недостатки имеющихся способов защиты	31
1.4 Свойства редокс и проводящих полимеров сквозь призму предотвращения теплового разгона.....	32
1.4.1 Принципы работы потенциорезистивных материалов для повышения безопасности ЛИА	32
1.4.2 Потенциорезистивные материалы для управления электронной проводимостью в ЛИА	33
1.4.3 Механизм переноса заряда в сопряженных полимерах	38
1.4.4 Механизм переноса заряда в редокс полимерах	42
1.4.5 Проводящие молекулярные материалы на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа.....	47
1.4.6 Электрохимическая активность полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа.....	51
Глава 2. Построение модели, цели и задачи.....	55
2.1 Задачи исследования	55
2.2 Описание предлагаемого решения.....	56
Заключение	63
Список сокращений и условных обозначений.....	64
Список литературы	65

Введение

За последние три десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) все чаще используются в качестве основных источников тока в портативных электронных устройствах, стационарных системах хранения энергии и на транспорте [1]. Удешевление литий-ионных аккумуляторов приводит к сопоставимости стоимости запасаемой в них энергии с традиционными электрохимическими системами типа свинцово-кислотных, никель-кадмиевых и никель-металлогидридных батарей, которые еще до сих пор применяются как в товарах народного потребления, так и в сфере специальной и военной техники [2–4]. Тем не менее, до сих пор распространение литий-ионных аккумуляторов на занятые конкурентами ниши замедляется из-за проблем, связанных с безопасностью.

Хотя производители ЛИА утверждают, что их аккумуляторы безопасны, 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, степень тяжести которых варьируется от небольших поверхностных ожогов до смерти [5]. Например, по данным Национальной системы оповещения о пожарах США (NFIRS), в период с 1999 по 2013 год было зарегистрировано 1013 пожаров, вызванных литий-ионными аккумуляторами. За следующий пятилетний период, вплоть до февраля 2018 года, Комиссия США по безопасности потребительских товаров сообщила уже о 25 тысячах случаев возгорания литий-ионных аккумуляторов в различных устройствах [6]. Как правило, подобные возгорания протекают из-за т.н. теплового разгона аккумулятора - резкого повышения температуры из-за внутреннего или внешнего перегрева, связанного с нештатным режимом эксплуатации батареи. Поэтому особо важным является разработка механизмов защиты аккумуляторов, предотвращающих такой тепловой разгон.

Известно несколько вариантов защитных стратегий, которые направлены на создание внешних защитных систем, а также модификацию электролита и электродов с использованием функциональных материалов. Традиционно в качестве

«внешней» защиты в конструкции аккумуляторов используются электронные системы контроля и управления – СКУ, состоящие из сенсоров, исполнительных механизмов, например, коннекторов (размыкателей), контроллеров, которые соединены множеством связей и замыкаются на процессор, обрабатывающий все поступающие сигналы по специально разработанному алгоритму [7]. 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, в том числе добавки, замедляющие образование литиевых дендритов [8–10], редокс шаттл добавки для предотвращения перезаряда через электрохимическое шунтирование [11–13], необратимые прерыватели перезаряда, действие которых направлено на формирование сигнала для внешнего устройства, которое должно отключать батарею от зарядной цепи, например, через обильное газообразование [13,14], огнезащитные добавки [15–17] и, наконец, использование полностью негорючих электролитов [18–24].

Общим недостатком таких добавок является возможность подавления только одной конкретной стадии развития нештатной ситуации. При этом многие защитные механизмы включаются уже после начала необратимого процесса выхода аккумулятора из строя и способны лишь минимизировать последствия аварии. 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 химических защитных систем, не требующих изменения состава электролита, и имеющих возможность обратимого срабатывания. Среди таких систем наиболее распространены плавкие сепараторы, разрывающие электрическую цепь в случае повышения температуры до точки плавления за счёт резкого уменьшения количества доступных пор для транспорта ионов лития, и материалы переменного сопротивления, входящие в состав электродов, разрывающие цепь электронной проводимости при повышении температуры. При этом они не лишены тех недостатков, о которых

шла речь выше.

Целью данной 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. Так как электропроводящие полимеры обладают нелинейной зависимостью электрического сопротивления от напряжения и температуры [25,26], то можно ожидать, что их внесение в аккумулятор позволит регулировать его поведение вне рабочих условий. Для этого предлагается создание защитного подслоя между катодным токоотводом и активной массой. Выбор катода для размещения защитного слоя обусловлен типичным диапазоном потенциалов электрической проводимости электропроводящих полимеров и низкой устойчивостью электропроводящих полимеров в сильно восстановительных условиях при потенциале работы графитового анода. Сопротивление защитного полимерного слоя должно резко возрастать при выходе потенциала катода за пределы окна допустимых значений и/или превышении пороговой температуры. Тогда при возникновении нештатного режима работы изделия катодный материал станет изолированным от токоотвода, предотвращая дальнейшее развитие нештатной ситуации в виде теплового разгона аккумулятора.

Внутренняя защита ЛИА с помощью термо- и потенциорезистивных слоев (т.е. компонентов с переменным сопротивлением, срабатывающих от температуры и напряжения) является одним из самых универсальных решений проблемы безопасности ЛИА, поскольку позволяет прервать критические ситуации на начальном этапе, где все нежелательные процессы, связанные с повышением температуры или напряжения (перезаряд, переразряд, внешнее и внутреннее короткое замыкание, перегрев) еще не успели набрать силу.

Для достижения поставленной цели будут решены задачи по подбору материалов, стабильных в условиях штатной работы ЛИА, при этом обладающих требуемым для обеспечения защитных свойств в условиях перезаряда и короткого замыкания характером зависимости проводимости от потенциала электрода и/или температуры, пригодных для нанесения тонких сплошных слоёв (1 – 5 мкм) на

алюминиевые подложки (токоотводы) и подбор методики их нанесения. При комбинировании защитных слоёв с основными типами катодных материалов они должны сохранять проводимость в диапазоне потенциалов от 2,5 до 4,2 В и при температуре до 100 °С, а за пределами этих диапазонов переходить в изолирующее состояние.

Единственными описанными в литературе электропроводящими полимерами, применяемыми в качестве защитного подслоя в катодах ЛИА, являются производные политиофена, содержащие линейные алкильные заместители в боковой цепи. Их электрическая проводимость сильно зависит от температуры, поэтому их активно исследуют в качестве терморезистивного подслоя, размыкающего электрическую цепь при достижении определенной температуры. Однако снижение электропроводности с ростом потенциала (потенциорезистивные свойства) для полимеров политиофенового ряда не характерно. Обладающие этим свойством полимерные электропроводящие материалы на основе полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа [27] в качестве материала 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 саленового 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.

С практической точки зрения применение полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа позволит создавать безопасные литий-ионные аккумуляторы, удовлетворяющие нуждам широкого спектра потребителей: военные и силовые структуры, электротранспорт, гражданский сектор, электроника и другие, где требуются защищенные аккумуляторы. К тому же предварительный расчет стоимости покрытия по представленной в работе технологии показывает не столь существенное увеличение итоговой стоимости аккумулятора, что так же является дополнительным стимулирующим фактором для осуществления трансфера технологии.

Глава 1. Обзор литературы

За последние три десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) все чаще используются в качестве основных источников тока в портативных электронных устройствах, стационарных системах хранения энергии и на транспорте. Хотя производители таких устройств утверждают, что аккумуляторы безопасны, использование в них активных окислителей и восстановителей вместе с органическими электролитами несёт в себе риск возгорания и взрыва, что может привести к разрушениям и травмам, степень тяжести которых варьируется от небольших поверхностных ожогов до смерти. По данным Национальной системы оповещения о пожарах США (NFIRS), в период с 1999 по 2013 год было зарегистрировано 1013 пожаров, вызванных литий-ионными аккумуляторами. За следующий пятилетний период, вплоть до февраля 2018 года, Комиссия США по безопасности потребительских товаров сообщила уже о 25 тысячах случаев возгорания литий-ионных аккумуляторов в различных устройствах [28]. Как правило, подобные возгорания протекают из-за т.н. теплового разгона аккумулятора - резкого повышения температуры из-за внутреннего или внешнего перегрева, связанного с ненормальным режимом эксплуатации батареи. Поэтому особо важным является разработка механизмов защиты аккумуляторов, предотвращающих такой тепловой разгон. В соответствии с выявленным механизмом теплового разгона аккумулятора предлагается несколько вариантов защитных стратегий, которые направлены на создание внешних защитных систем, а также модификацию электролита и электродов с использованием функциональных материалов. Традиционно в качестве «внешней» защиты в конструкции аккумуляторов используются электронные системы контроля и управления – СКУ, которые состоят из сенсоров, исполнительных механизмов, например коннекторов (размыкателей), контроллеров, которые соединены множеством связей и замыкаются на процессор, обрабатывающий все поступающие сигналы по специально разработанному алгоритму [28]. 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, в том числе добавки, замедляющие образование литиевых дендритов [6–8], редокс шаттл добавки для предотвращения перезаряда через электрохимическое шунтирование [9–12], необратимые прерыватели перезаряда, действие которых направлено на формирование сигнала для внешнего устройства, которое должно отключать батарею от зарядной цепи, например, через обильное газообразование [13,14], огнезащитные добавки [15–17], и, наконец, использование полностью негорючих электролитов [18, 20–23,29].

Поскольку тематика исследования относится к внутренним способам защиты, рассмотрение решений, представленных в научной литературе касаясь СКУ и других внешних способов защиты, не будет проведено и выходит за рамки заявленной темы. Перейдем к рассмотрению внутренних способов защиты более подробно.

1.1 Типы критических процессов и механизм теплового разгона

Тепловой разгон - основная причина возгорания и взрыва ЛИА [30]. Он возникает из-за резкого увеличения температуры внутри аккумулятора в течение короткого времени, что приводит к разложению активных материалов положительного и отрицательного электродов и воспламенению электролита [31]. Известны различные критические ситуации, которые могут привести к тепловому разгону в процессе работы ЛИА [32–34], например, перезаряд – это сообщение аккумулятору емкости более номинальной [35,36], переразряд - явление, возникающее, когда аккумулятор разряжается ниже безопасного предела напряжения, определяемого природой электродов [37,38], внешнее и внутреннее короткое замыкание – это соединение электродных материалов положительного и отрицательного электродов электронным проводником, что приводит к высокой локальной плотности тока и сильному разогреву [39,40], перегрев – повышение температуры до порогового значения, при котором начинают происходить экзотермические реакции разложения компонентов аккумулятора и их взаимодействия между собой [41], механические

повреждения аккумулятора [42]. При перезаряде происходит выделение тепла [35,43] и прораствание литиевых дендритов из-за превышения интеркаляционной ёмкости отрицательного электрода. Если температура не достигает значений, при которых развивается тепловой разгон, то прораствание литиевых дендритов через сепаратор вызывает внутреннее короткое замыкание с последующим интенсивным тепловыделением [44–46]. Аналогичный процесс происходит при переразряде [37,47]. Разрушение твердого межфазного слоя (SEI - solid electrolyte interface) и прораствание медных дендритов сквозь сепаратор, равно как и внешнее или внутреннее короткое замыкание, вызванное другими причинами, также приводит к интенсивному выделению тепла, [33,48,49] и, следовательно, может стать ещё одной причиной теплового разгона [39,50].

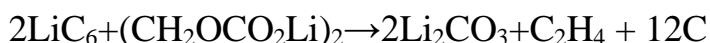
Вероятность начала теплового разгона определяется температурой литий-ионного аккумулятора, которая зависит от баланса между количеством выделяемого и рассеиваемого тепла [51–53]. Тепловыделение имеет экспоненциальную зависимость от продолжительности критического процесса, а рассеивание – линейную [54,55]. Когда аккумулятор нагревается выше определенной температуры (обычно выше 80 – 150 °C) [41,56], запускаются экзотермические химические реакции между электродами и электролитом. Если аккумулятор способен рассеять тепло, выделившееся в ходе этих реакций, повышения температуры выше критических значений не произойдет. Однако, если количество выделяемого тепла окажется выше, чем количество рассеянного, то экзотермические процессы будут протекать в условиях, аналогичных адиабатическим, что приведет к резкому росту температуры [49]. Повышение температуры приведет к дальнейшему ускорению химических реакций, и, как следствие, к выделению еще большего количества тепла и началу теплового разгона [57,58].

Тепловой разгон, приводящий к разрушению литий-ионного аккумулятора, происходит в три стадии [41]: перегрев, накопление тепла, возгорание и взрыв (Рисунок 1). Каждой стадии соответствуют определенные процессы [30, 41, 49, 56,59,60].

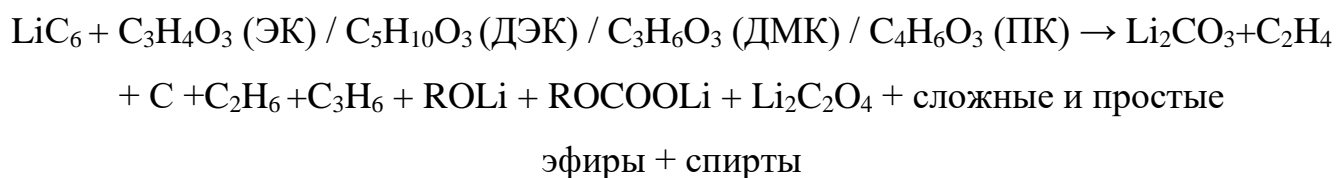
На первой стадии температура аккумулятора начинает повышаться. Причины

начала перегрева могут быть разные – дефекты в изготовлении аккумулятора или его механические повреждения [61,62], нарушение температурного режима эксплуатации [63–65] перезаряд или переразряд [43, 47,66,67], образование дендритов [68,69] из-за быстрых режимов заряда или заряд при низких температурах, и т.д. Появляется небольшая область или несколько локальных областей, которые начинают нагреваться сильнее остальных, в которых начинается второй этап теплового разгона [49].

Стадия накопления тепла, следующая за начальным нагревом, может сопровождаться рядом явлений, таких как разрушение SEI [61,65], взаимодействие анодного материала с компонентами электролита, плавление сепаратора и взаимодействие катодного материала с анодным и компонентами электролита [30,49]. Каждый из этих процессов ведет к возрастанию скорости нагрева. Слой SEI состоит из стабильных (таких как LiF и Li₂CO₃) и метастабильных (таких как полимеры, ROCO₂Li, (CH₂OCO₂Li)₂ и ROLi компонентов [61,70]. Метастабильные компоненты могут экзотермически разлагаться при температуре более 90 °C с выделением легко воспламеняющихся газов и кислорода. Разложение SEI является первой экзотермической реакцией, начинающей тепловой разгон.



В результате начинает повышаться температура внутри аккумулятора. На оголенных участках отрицательного электрода металлический или интеркалированный литий взаимодействует с органическими растворителями, такими как этиленкарбонат (ЭК), диэтилкарбонат (ДЭК), диметилкарбонат (ДМК), пропиленкарбонат (ПК) выделяя горючие углеводороды и приводя к образованию различных активных продуктов в соответствии со схемой [30, 61,71,72]:

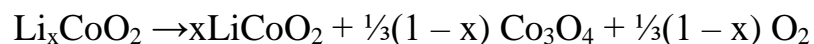


Продукты реакции анодного материала и электролита являются основными компонентами SEI, поэтому реакцию можно было бы назвать «реакцией регенерации SEI» [70,73]. Но SEI не способен эффективно защитить металлический литий, образовавшийся на поверхности отрицательного электрода, от дальнейшего взаимодействия с электролитом. Следовательно, нежелательный процесс на отрицательном электроде продолжается.

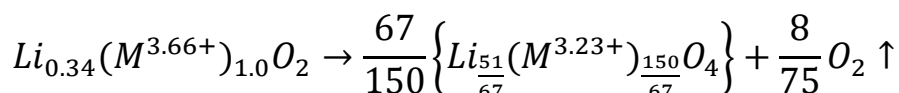
Когда температура достигает более 130 °С, сепараторы, которые обычно изготавливаются из нескольких слоёв полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), начинают плавиться [74], что способствует дальнейшему протеканию процесса и вызывает масштабное короткое замыкание между положительным и отрицательным электродами. Использование многослойных сепараторов, в которых слой более легкоплавкого полиэтилена расположен между полипропиленовыми слоями, частично препятствует дальнейшему протеканию процесса теплового разгона из-за увеличения внутреннего сопротивления ионному транспорту и блокировки больших токов в случае перезаряда и, иногда, короткого замыкания [75,76]. Однако, в случае перегрева экзотермические реакции могут быть не связаны с протеканием тока, и увеличение сопротивления сепаратора оказывает ограниченное блокирующее действие на процесс теплового разгона. При дальнейшем повышении температуры сепаратор сжимается и перестаёт выполнять свои функции [77]. Его усадка может вызвать локальный контакт положительного и отрицательного электродов, т.е. короткое замыкание, что приводит к выделению значительного количества тепла и способствует дальнейшему разрушению сепаратора [57].

В результате, выделившееся тепло вызывает разложение катодного материала, и, в случае материалов на основе смешанного оксида приводит к выделению кислорода [78–80]. Температура разложения зависит от типа материала [81]. Первый пример – один из основных высоковольтных катодных материалов – LiCoO_2 ,

разлагается при температуре более 180 °С [32]:



Второй пример – смешанный оксид никеля:марганца:кобальта (4:3:3), который в частично заряженном состоянии разрушается при температуре более 280 °С по схеме [82]:



Все представленные реакции так же экзотермические.

Вторая стадия длится до тех пор, пока не соберётся достаточное количество кислорода и горючих газов для начала возгорания, являющегося третьей и последней стадией теплового разгона [32,35].

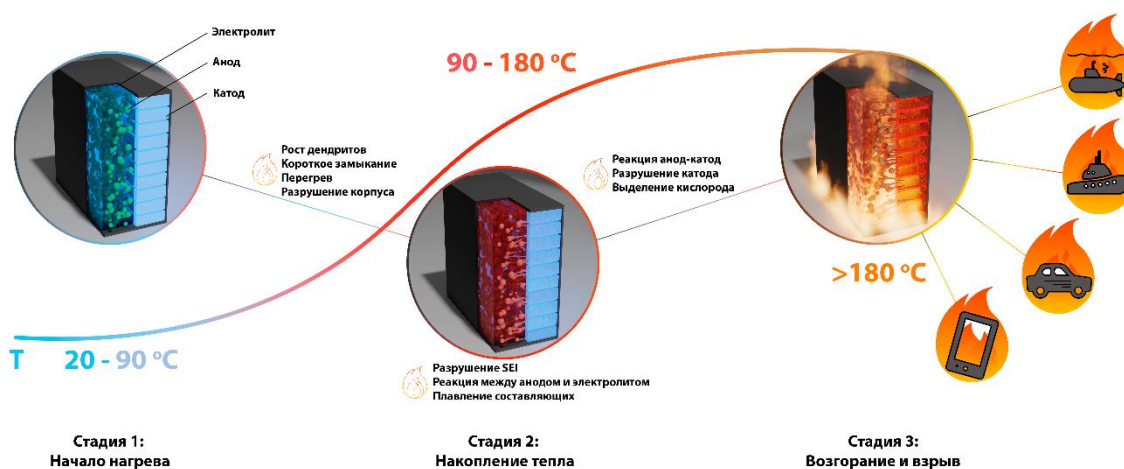


Рисунок 1 - Три стадии теплового разгона

Понимание механизма теплового разгона, подробно разобранный в обзорах [58,83–85], позволило разработать различные подходы к снижению угрозы возгорания и взрыва за счет рациональной конструкции аккумуляторной батареи и создания безопасных материалов. Несмотря на то, что проблеме обеспечения безопасности аккумуляторов посвящено множество общих обзоров [43,44, 60, 70,86,87], в них не освещено такое перспективное и динамично развивающееся направление, как разработка защитных теромо- и потенциорезистивных составов на основе материалов, резко изменяющих электрическое сопротивление при превышении пороговой температуры или напряжения. Такие слои повышают внутреннее сопротивление аккумулятора при возникновении нештатной ситуации. Если бы заряд или разряд происходил в гальваностатическом режиме, и протекающий ток поддерживался гальваностатом, то это повышение сопротивления привело бы еще более интенсивному выделению Джоулева тепла, рассчитываемогося как квадрат протекающего тока, помноженный на сопротивление аккумулятора (I^2R). Однако в условиях эксплуатации аккумуляторов обычно используются более сложные режимы работы, отличающиеся в случае единичных ячеек и батарей аккумуляторов. В частности, типичный режим заряда единичного аккумулятора – заряд постоянным током до постоянного напряжения при помощи маломощного зарядного устройства. В случае выхода из строя предохранительных схем зарядное устройство может подавать на аккумулятор произвольный ток и напряжение, однако их произведение будет ограничено мощностью устройства. Тогда напряжение ячейки растёт, но увеличивающееся сопротивление защитного слоя существенно снижает подаваемый ток, что, в свою очередь, приводит к снижению выделения тепла. В случае работы в составе батареи аккумуляторов защитные слои переменного сопротивления могут также служить источником управляющего сигнала для системы контроля и управления. В дополнении к описанной выше прямой защитной функции, резкий рост напряжения повреждённого аккумулятора, вызванный повышением сопротивления защитного слоя, легко детектируется присутствующими в каждой батарее электронными схемами и служит сигналом к аварийной остановке аккумуляторной батареи. В случае, если защитный слой срабатывает

при коротком замыкании аккумулятора, выделяющееся в процессе полного разряда аккумулятора тепло определяется только его ёмкостью и напряжением. Однако разряд при повышении сопротивления слоя протекает за большее время, чем в случае замыкания контактов незащищенного аккумулятора. Поэтому выделившееся тепло успевает рассеяться, и не вызывает тепловой разгон.

Таким образом, материалы переменного сопротивления играют важную роль среди известных способов защиты литий-ионных аккумуляторов. Однако в известных обзорах, посвященных проблемам безопасности аккумуляторов, материалам переменного сопротивления уделено недостаточно внимание. Это вызвало необходимость написания данного обзора, в котором будет проведен анализ литературных данных о материалах с переменной проводимостью и способах их использования, позволяющих предотвратить критическую ситуацию как на первой, так и на второй стадии теплового разгона.

1.2 Использование терморезистивных материалов для предотвращения теплового разгона

1.2.1 Терморезистивные материалы для управления ионной проводимостью

1. Сепараторы. Одним из широко известных подходов для предотвращения теплового разгона является использование терморезистивных материалов, которые могут снижать ионную проводимость при повышении температуры. Типичным примером таких материалов являются пористые полимерные структуры, размещаемые между электродами аккумулятора, например, трёхслойный сепаратор, ставший неотъемлемой частью всех коммерческих ЛИА. Повышение температуры вызывает плавление компонентов таких материалов и «запечатывание» пор. Такие системы достаточно полно описаны в обзорных статьях [88–90] и слабо связаны с тематикой работы, поэтому ограничимся лишь несколькими наиболее репрезентативными их примерами.

В работе [77] был описан чувствительный к температуре сепаратор, полученный нанесением тонкого слоя полиэтиленовых микросфер на коммерческую пористую полипропиленовую мембрану. Результаты структурного и термического анализа показали, что покрытие имеет пористую структуру, обеспечивающую протекание заряда-разряда при нормальной температуре. При повышении температуры до 110 °С материалы мембраны плавятся и останавливают ионный транспорт в течение 3 с при 110 °С и 1 с при 120 °С.

Использование полипропиленового сепаратора, покрытого наночастицами диоксида кремния, инкапсулированными сополимером полистирола и поли(бутилакрилата) в качестве «теплового выключателя» было изучено в статье [88]. Температура плавления такого композитного сепаратора составила 80 °С. Полимер оболочки при температуре стеклования может замедлять диффузию ионов лития в полипропиленовом сепараторе, тем самым увеличивая сопротивление сепаратора и предотвращая тепловой разгон аккумулятора, а наночастицы ядра защищают сепаратор от значительной термической усадки, если температура продолжает расти вверх. Кроме того, этот сепаратор не снижает электрохимические характеристики в нормальном режиме работы. В перспективе, температуру теплового отключения можно дополнительно регулировать с помощью различного объемного соотношения полистирола и поли(бутилакрилата) [89].

2. Электролиты. Существует два основных направления для повышения безопасности аккумуляторов при помощи электролитов – использование различных добавок и использование полимерных электролитов.

Наиболее распространённый способ модификации защитных свойств электролита – введение в его состав добавок, препятствующих возгоранию электролита или добавок, препятствующих перезаряду. Подобные модификации выходят за рамки данного обзора, и для их изучения можно обратиться к профильным обзорным статьям, например [86].

Известно множество полимерных электролитов [86]. Как правило, при повышении температуры проводимость полимерных электролитов экспоненциально

возрастает, поэтому они не могут блокировать ионный транспорт в начале термического разгона. Однако существуют примеры электролитов с переменной проводимостью, способных замедлять рост проводимости при сильном нагреве. Например, полимерный электролит на основе поли(этиленоксида) (ПЭО) с трифторметилсульфонатом (трифлатом) лития, помещенного в нанопористую керамическую мембрану из оксида алюминия может быть использован для защиты от теплового разгона [91]. Электрической проводимостью данного композита увеличивается с 10^{-7} до 10^{-5} См/см при увеличении температуры с 20 до 65 °С, соответственно. Дальнейшего увеличения проводимости практически не происходит. Такое поведение объясняется взаимодействием полимерных цепей ПЭО с оксидом алюминия внутри цилиндрических пор, что выражается в замедлении скорости движения ионов.

Другой вариант защиты с помощью электролита - переход электролита из жидкого состояния в гелеобразное при нагревании, сопровождающееся повышением сопротивления. В работе [92] для тепловой защиты суперконденсаторов с температурой срабатывания около 50 °С предложено использование поли(*N*-проп-2-илакриламид-со-акриламида). Известно, что повышение температуры может вызвать его переход из гидрофильного в гидрофобное состояние. Таким образом, при повышении температуры окружающей среды сополимер образует гидрогель за счет гидрофобной ассоциации, ингибируя миграцию проводящих ионов между электродами. Когда гидрогель охлаждается, то возвращается в исходное состояние, и работа суперконденсатора восстанавливается.

1.2.2 Терморезистивные материалы для управления электронной проводимостью

1. Принципы работы терморезистивных материалов для предотвращения теплового разгона. Модификация электродов аккумуляторов является одним из наиболее важных подходов для предотвращения теплового разгона [34,60]. Первичными причинами теплового разгона могут быть как повышение температуры, так и выход напряжения за пределы допустимого диапазона потенциалов, поэтому

создание электродов, способных прервать протекание тока за счёт увеличения внутреннего сопротивления аккумулятора при достижении критического напряжения и/или температуры, является актуальной задачей [93,94]. Одним из основных подходов к решению данной задачи является нанесение промежуточного термо- или потенцирезисторного слоя, отделяющего активную массу электрода от токовывода [25,95–99], либо введение термо- или потенциорезистивных токопроводящих добавок в состав активной массы электрода [96,100]. Представленный на Рисунке 2 механизм действия защищающего элемента не зависит от метода модификации.

Увеличение сопротивления терморезистивного компонента при увеличении температуры возможно за счет положительного температурного коэффициента (ПТК) [25]. Известно два типа веществ, обладающих этим свойством. Первым из них являются композиты кристаллических полимеров с электропроводящими наполнителями, вторым – истинно проводящие полимеры. В композиционных материалах первого типа электропроводящие частицы распределены в полимерной матрице, не проводящей электрический ток, так, что в нормальных условиях между частицами наполнителя есть омические контакты (Рисунок 2) [100]. Длинные цепочки таких частиц, соприкасающихся между собой, обеспечивают электропроводность всего материала.

Влияние повышения температуры на свойства композитов имеет сложный характер. У электропроводящих полимерных композитов могут наблюдаться значительные изменения электрического сопротивления, которые характеризуются как положительными, так и отрицательными температурными коэффициентами [101,102]. В низкотемпературных интервалах от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, пока контакт между проводящими частицами стабилен, наблюдается экспоненциальное падение электрического сопротивления, характерное для полупроводниковых материалов [103–105]. При более высоких температурах обычно начинается рост электрического сопротивления, который связывают с тепловым расширением полимерной матрицы и потерей контакта между проводящими частицами [106]. При дальнейшем повышении температуры происходит плавление полимерной матрицы, приводящее к

резкому скачку электрического сопротивления [106]. Этот процесс отличается от расширения твёрдой полимерной матрицы тем, что увеличение объема полимера при плавлении является не результатом его однородного расширения, а совокупностью процессов увеличения микрообъёмов расплава (первых «капель», образовавшихся при плавлении дефектных кристаллов), расширяющихся в окружении кристаллитов. Конечным итогом становится разрушение электропроводящих дорожек в межкристаллитных зонах из-за микродеформаций и микронапряжений [106].

Обычно совокупность этих процессов приводит к увеличению сопротивления от десятков раз до миллионов при нагревании от комнатной температуры до температуры плавления полимеров (100 – 200 °С) [106].

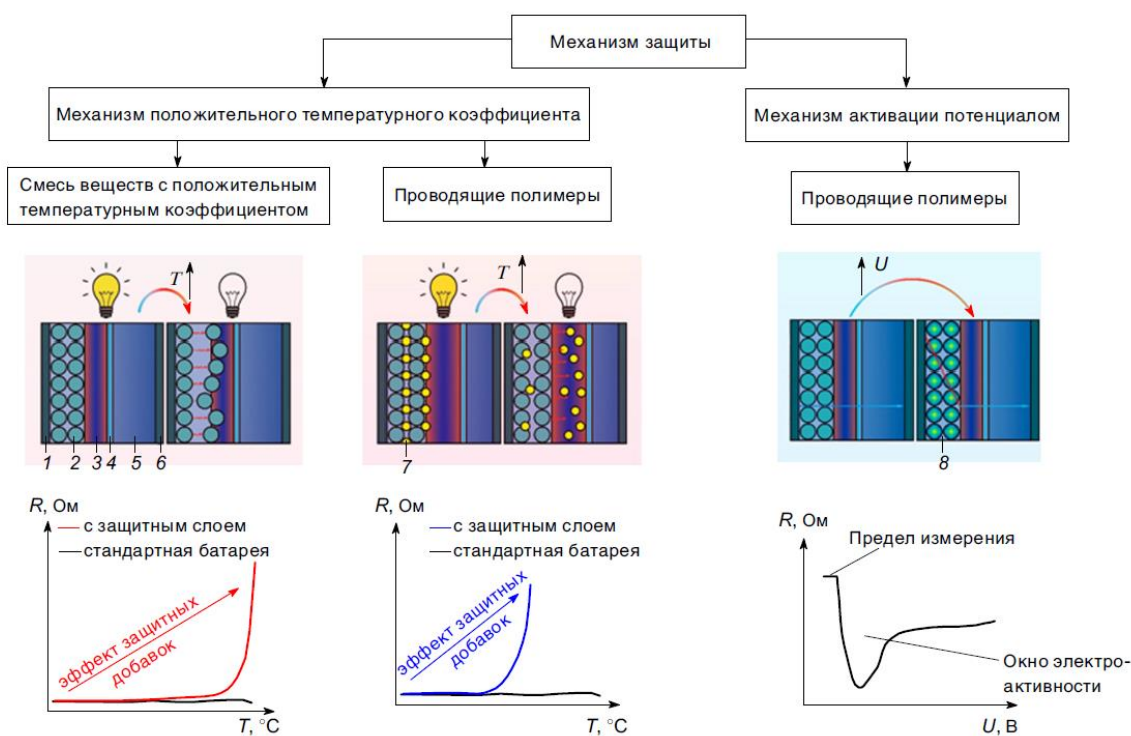


Рисунок 2 - Механизмы работы терморезистивных и потенциорезистивных защитных элементов. R – сопротивление, U – напряжение, 1 – алюминиевый токовывод, 2 – терморезистивный слой, 3 – катодная масса, 4 – сепаратор, 5 – анодная масса, 6 – медный токовывод, 7 – противоионы в структуре электропроводящего полимера, 8 – электропроводящий полимер

Другим классом материалов, для которых наблюдается феномен повышения сопротивления при нагревании, являются электропроводящие полимеры [25,26,95].

Несмотря на внешнее сходство температурных зависимостей сопротивления, причины такого поведения отличаются от случая композиционных материалов.

Электропроводящими полимерами называют вещества, содержащие длинные цепочки сопряженных π -связей. Они переводятся в проводящее состояние путем частичного окисления, в результате которого в этих сопряженных цепочках образуются подвижные делокализованные положительно заряженные квазичастицы, или поляроны, заряд которых компенсируется допированием полимера противоионами [107]. Устойчивость допированного состояния зависит от природы противоиона и температуры [108,109], природы окружающей среды [110,111] и природы полимера [108,112]. Механизм потери электрической проводимости при нагревании у электропроводящих полимеров обусловлен разрушением поляронов, что приводит к выходу противоионов из полимерной матрицы или их разрушению с последующим переходом полимера в нейтральное состояние (Рисунок 2) [96]. Такое поведение наблюдалось у политиофена (ПТ) и его производных [96,112,113], полипиррола [113] и полимерного комплекса поли(N,N'-этилен-бис(3-метокси-салицилидениминато)никель (II)) (poly[Ni(CH₃OSalen)]) [107]. В случае с последним полимером, после охлаждения, противоионы снова способны входить в полимерную матрицу с восстановлением электрической проводимости при электрохимическом окислении/восстановлении. Для сравнения между собой разных терморезистивных материалов, применяемых для модификации электродов, используют понятия температура перехода (T_c) – температура, при которой сопротивление увеличится более чем в два раза по отношению к исходному [99] и интенсивность срабатывания (I_c) – отношение максимального сопротивления к сопротивлению при комнатной температуре. Иногда оперируют логарифмом интенсивности [114].

2. Композиты кристаллических полимеров с токопроводящими наполнителями. Для размыкания цепи электронной проводимости внутри аккумулятора активно ведётся разработка композитов кристаллических полимеров с токопроводящими наполнителями. В Таблица 1 представлены характеристики таких композитов. Несмотря на то, что в основе композитов лежат разные кристаллические по-

лимеры и электропроводящие наполнители, их влияние на электрохимическое поведение аккумулятора будет одинаковым, что схематически изображено на *Рисунок 3*. При комнатной температуре ($T_{комн.}$) какое-либо влияние на характеристики отсутствует. В приведённом примере температура T_1 является температурой перехода (*Рисунок 3а*), при которой начинается увеличение удельного сопротивления композита (ρ). Увеличение сопротивления до температуры максимальной интенсивности перехода ($T_2 \geq T_{пл}$) приводит к выводу ячейки из строя: сопротивление значительно возрастает, а разрядная емкость уменьшается в разы (*Рисунок 3б*).

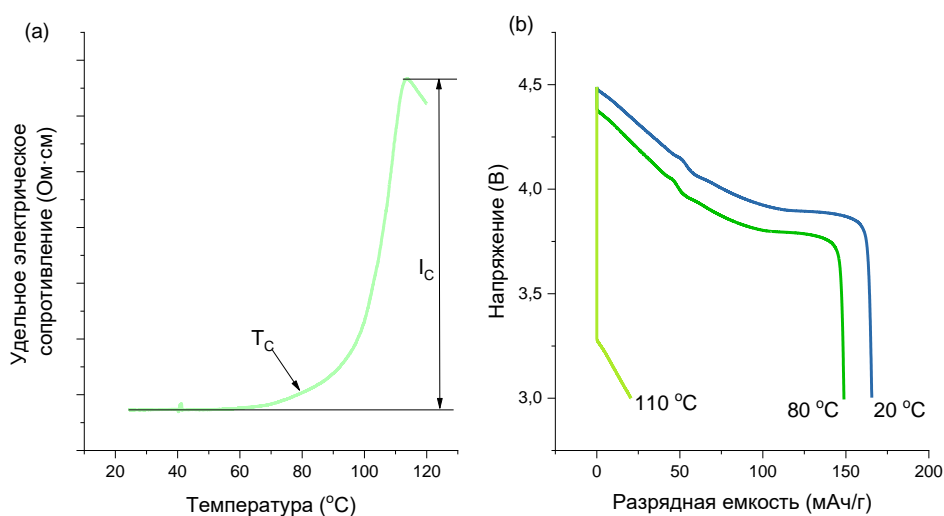


Рисунок 3 - Схематическое изображение изменения сопротивления от температуры на примере низкомолекулярного полиэтилена с сажей (а) и зависимости напряжения от разрядной емкости для электрода LCO – ПТК композит(добавка)/Al током 0.1С при T_m , T_1 и T_2 (б)

В качестве кристаллических полимеров используются поли(1,1-дифторэтилен) (ПВДФ) [99], эпоксидная смола (ЭС) [115], ПЭ [116], и поли(метилметакрилат) (ПММА) [117], в качестве токопроводящих наполнителей – сажа, никель и композит никеля с графеном. Температура перехода во всех случаях находится около 80 °С [99], тогда как температура максимальной интенсивности перехода зависит от состава композита. В случае ПММА и ЭС она равна 140 °С [115,117], для ПЭО с поли(этилен-со-винилацетат) (ЭВА) – около 100 °С [116], а в случае ПЭ с «игольчатым» оксидом никеля – 80 °С [100]. Представленные данные свидетельствуют об

узком температурном диапазоне, в котором композит переходит из проводящего состояния в изолирующее. Интенсивности перехода у представленных материалов различаются между собой, составляя скачок сопротивления от нескольких десятков до нескольких сотен раз. На их фоне выделяется композит ПЭ с «игольчатым» оксидом никеля, демонстрирующий увеличение сопротивления в 10 000 раз при нагреве, позволяющее считать, что композит становится изолятором. Такое поведение авторы объясняют тем, что частицы никеля имеют форму «колючек» (“spiky”), и, к тому же, покрыты слоем графена, обеспечивающим высокую электрическую проводимость в рабочем состоянии композита, по сравнению с которой под влиянием объемного расширения полимерной матрицы отмечается сильный рост сопротивления [100].

Таблица 1 - Композиты кристаллических полимеров с токопроводящими наполнителями

Состав композита, % масс.	δ , мкм	T_c , °C	I_c	T_2 , °C	Состав активной массы, % масс.	Разряд		Источник
						емкость, мАч/г	плотность тока	
35% LiFePO ₄ /сажа, 54% ПВДФ, 11% сажа	3-4	80	-	-	95% литированный оксид никеля-кобальта-марганца, 3% ПВДФ и 2 % сажи	-		[99]
30 об.% «игольчатого» оксида никеля, 70% полиэтилена	15	70	10 000	80	80% LiFePO ₄ , 10% сажи, 10 % ПВДФ	140	0,1С	[100]
40% сажи, 30% ЭС, 30% полиамидного отвердителя	15	80	140	140	85% LiCoO ₂ , 7% ацетиленовой сажи (АС), 8% поли(тетрафторэтилена) (ПТФЭ)	130	0,2С	[115]
1-7% ПЭО, 50-85% ЭВА, 10-30% АС	10	70	>100	90	75% LiFePO ₄ , 20% АС и 5% ПТФЭ	165	0,5С	[116]
10% сажи и 90 % ПММА	-	80	63	140	90% LiCoO ₂ , 3% АС, 7% ПВДФ	100	2С	[117]
34% ПВДФ, 65% Ni, 1% сажи	-	75	28	100	80% LiFePO ₄ , 10% сажи, 10% ПВДФ	135	2С	[118]

* - При описании батарей или аккумуляторов ток заряда/разряда часто выражается в виде С для того, чтобы нормализовать емкость, которая часто сильно отличается между аккумуляторами. Коэффициент С – это показатель скорости заряда/разряда аккумулятора относительно его максимальной емкости. Скорость 1С означает, что ток заряда/разряда заряжает/разряжает весь аккумулятор за 1 час. Например, для аккумулятора 100 Ач это соответствует току 100 А, а для 1 Ач – 1 А. Скорость 5С для составит 500 А, а скорость С/2 составит 50 А. Аналогично, если удельная емкость 140 мАч/г, то 1С – это 140 мА/г, 0,2С – 28 мА/г.

Существенным недостатком этих композитов является то, что требуемая для эффективной работы защиты толщина их слоя составляет порядка десяти микрон, что занимает существенную долю в толщине электрода. Это уменьшает содержание активного материала в аккумуляторе, а также утяжеляет сам аккумулятор [100].

Бесспорным достоинством таких систем является то, что они потенциально обладают обратимостью срабатывания [119,120]. Данное свойство в статьях, посвященных защите ЛИА, не упоминается, но ближайшие аналоги терморезистивных слоёв – термисторы, коммерчески более успешны, и обеспечивают до 1000 срабатываний.

Основным типом нештатных ситуаций, на предотвращение последствий которых нацелено использование терморезистивных материалов, является внутреннее или внешнее короткое замыкание. Короткозамкнутый литий-ионный аккумулятор проходит все характерные для теплового разгона этапы. При этом напряжение обычного ЛИА падает до 0 В. В случае защищенного аккумулятора после возникновения внешнего короткого замыкания рост температуры идет аналогично обычному ЛИА, но останавливается при достижении температуры между температурой перехода и температурой максимальной интенсивности перехода, а напряжение на его клеммах отличается от нуля на величину омического падения напряжения (IR), где I – ток, протекающий в системе, R – сопротивление защитного слоя. Таким образом, режим короткого замыкания становится больше похож на разряд аккумулятора через резистор [25]. Тепловыделение при этом снижается и, в случае нормального теплообмена между аккумулятором и окружающей средой, устанавливается постоянная температура ячейки и теплового разгона не происходит. Аналогичные процессы протекают и в случае внутреннего короткого замыкания, вызванного, например, проращением через сепаратор дендритов лития или проникновением внутрь аккумулятора проводящего предмета. Схема работы аккумулятора при таком внутреннем коротком замыкании на примере протыкания гвоздём представлена на Рисунок 4. В случае незащищенного аккумулятора при протыкании его гвоздем потенциально возможны несколько путей протекания электрического тока от не поврежденных участков электродов до гвоздя, замыкающего аккумулятор:

через активную массу «вдоль» токоотвода и по кратчайшему пути из активной массы в алюминиевый токоотвод и далее по нему. Однако, ввиду большой длины и малой толщины активной массы, ее сопротивление будет намного больше, чем у алюминия, поэтому реализуется второй вариант. Таким образом, можно представить электрическую схему аккумулятора с гвоздем как разряд на внешнее сопротивление, коим является гвоздь. Но из-за фактически малого сопротивления гвоздя, сопоставимого с внутренним сопротивлением аккумулятора, токи короткого замыкания достигают больших значений, вызывая тепловой разгон.

В случае защищенного аккумулятора варианты движения электрического тока корректируются наличием защитного слоя. Ток может идти через активную массу, через защитный слой, и из активной массы через защитный слой в алюминий. При нормальной работе аккумулятора сопротивление защитного слоя мало, и последние два варианта идентичны типичному для не защищенного аккумулятора пути тока из активной массы в алюминиевый токоотвод и далее по нему большим. При внутреннем коротком замыкании аккумулятора происходит саморазогрев. Однако при температуре около срабатывания защитного подслоя происходит резкое увеличение сопротивления последнего из-за чего алюминиевые токоподводы становятся как бы “отрезанными” от активной массы. Поэтому от внутреннего шунта («гвоздя») до активных участков электродов единственным проводником остаётся сама активная масса, обладающая заметным сопротивлением. Ток короткого замыкания уменьшается, и поведение аккумулятора выглядит как разряд на сопротивление. Температура аккумулятора при этом стабилизируется вблизи температуры перехода защитного слоя. Связано это с тем, что в первоначальный момент КЗ саморазогрев приводит к достижению температуры срабатывания защиты, то есть росту сопротивления. Рост сопротивления приводит к уменьшению тока, уменьшение тока приводят к охлаждению и уменьшению сопротивления. Уменьшение сопротивления снова приводит к росту тока и разогреву до температуры срабатывания защиты и росту сопротивления, а последнее - к уменьшению тока. Напряжение на клеммах аккумулятора при этом не будет нулевым, так как гвоздь будет “отсечен”

сопротивлением защиты от активной массы. С другой стороны, оно не будет равным исходному, так как на поддержание температуры срабатывания аккумулятора будет тратиться его емкость, то есть будет идти разряд на сопротивление защитного слоя.

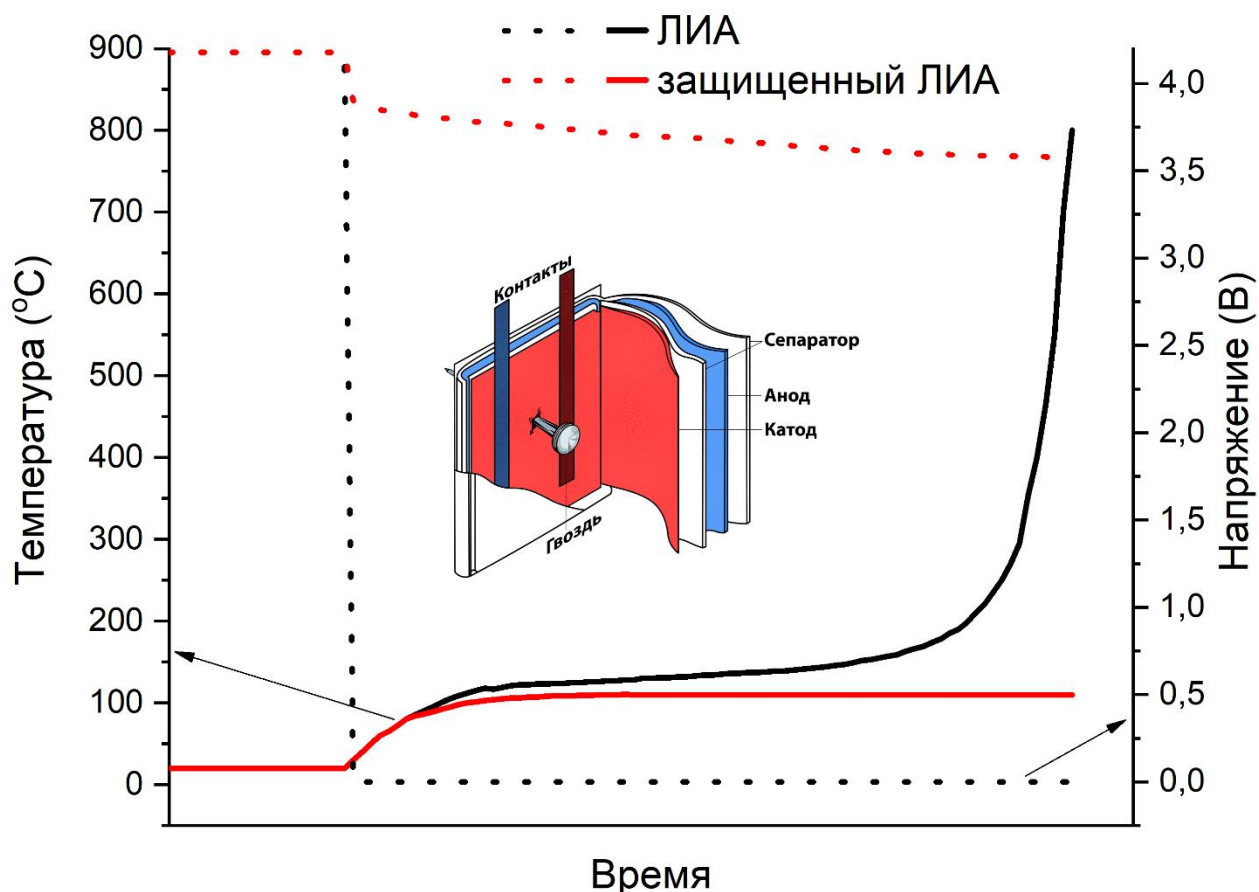


Рисунок 4 - Схема поведения аккумулятора на основе LiCoO_2 , защищенного терморезистивным слоем, при внутреннем коротком замыкании

3. Электропроводящие полимеры. Использование истинно электропроводящих полимеров позволяет значительно уменьшить толщину защитного слоя. Как видно из Таблица 2, в отличие от композитов кристаллический полимер/проводящий наполнитель [26,95], толщина слоёв проводящих полимеров не превышает 1 мкм. Несмотря на то, что различные классы электропроводящих полимеров обладают ПТК, в качестве защитного слоя в положительных электродах литий-ионных аккумуляторов применяются, в основном, производные ПТ.

В качестве защитного слоя были использованы полиалкилтиофены с различной длиной заместителей. Известно, что с увеличением длины алкильного заместителя температура перехода снижается [26,95]. Из Таблица 2 наглядно видно, что изменяется не только температура при максимальной I_C , но и сама I_C . В результате, варьируя природу заместителей, можно достаточно точно добиваться требуемых защитных характеристик.

Электрохимические испытания в полуэлементах с литиевым отрицательным электродом при комнатной температуре показали отсутствие негативного влияния защитного слоя на свойства ячеек в нормальном режиме работы. Как стабильность при циклировании, так их мощность, остаются неизменными. Авторами статьи [25] было проведено циклирование элементов током 0.25C при комнатной и слегка повышенной температуре (45 °C) в течение 100 и 200 циклов, соответственно. Для защищенного электрода сохранение разрядной емкости было на уровне 92.3 и 82.7 %, для незащищенного – 91.8 и 82.0 %. В работе [95] стабильность при циклировании была оценена на аккумуляторе с графитовым отрицательным электродом емкостью 3.43 Ач. После 600 циклов заряда-разряда током 0,2C остаточная ёмкость составила около 93.5% как для защищенного, так и для и незащищенного образцов. Аналогичные результаты были получены в статье [26] после 100 циклов заряда-разряда током 0,5C (более 93% остаточной емкости).

Таблица 2 - Композиты проводящих полимеров с токопроводящими наполнителями

Состав слоя	δ , мкм (см. ^a)	T_C , °C	I_C	T_2 , °C	Состав активной массы, % масс.	Разряд		Ссылка
						емкость, мАч/г	плотность тока	
поли(3- додецилтиофен)	0.4	-	30 000	100	80% LiCoO ₂ , 10% сажи, 10% ПВДФ	157	0.25C	[25]
поли(3- октилтиофен)	1.0	-	667	110	85% LiCoO ₂ , 5% сажи и 10% ПВДФ	147	0.25C	[95]
поли(3- бутилтиофен)	0.2	120	100	150	80% Li[Ni _{0,5} Co _{0,2} Mn _{0,3}]O ₂ , 10% сажи, 10% ПВДФ	110	3C	[26]

^a Толщина слоя

4. Терморезистивные токопроводящие добавки в катодный материал.

Еще одной стратегией в создании термочувствительных электродов является введение частиц, обладающих ПТК, в состав электродной массы в качестве токопроводящей добавки. Составы и характеристики композитов и электродов, приготовленных по такой схеме, представлены в табл. 3.

Kise и соавторами [121] были начаты исследования катодных материалов на основе LiCoO_2 с добавкой ПТК композита, состоящего из полиэтилена высокой плотности в качестве матрицы и сажи в качестве токопроводящего наполнителя. К сожалению, авторы работы не раскрыли состав терморезистивного композита, и полный состав электрода. Испытания на короткое замыкание и циклирование при повышенной температуре проводили также на полноразмерных аккумуляторах ёмкостью от 65 до 500 мАч с графитовым отрицательным электродом [122]. Результаты представлены в Таблица 3.

Заряд-разрядные испытания аккумуляторов показали, что добавка терморезистивного композита практически не оказывает влияние на разрядную ёмкость вплоть до определённой скорости разряда. В статье [122] проводили разряд аккумуляторов токами от 0.25С до 2С. Полученные ёмкости защищенного и незащищенного образцов сходились до скорости 1С. Однако более высокое внутреннее сопротивление защищенных аккумуляторов сказывалось на их работе при разряде большими токами: при разряде токами 1.5 и 2С незащищенный образец показал около 96 и 78 % от номинала, тогда как защищенный – 80 и 40%, соответственно.

Для улучшения разрядных характеристик аккумуляторов было необходимо оптимизировать состав положительного электрода через введение дополнительной токопроводящей добавки – АС [116,123]. Однако, наличие последней негативно сказывается на защитные свойства электрода, уменьшая его сопротивление, в том числе, и при повышенных температурах. Для определения оптимального соотношения между АС и ПТК композитом, были проведены соответствующие исследования [121,123]. Авторы меняли соотношение сажи от 0,25 до 3%, уменьшая содержание композита с 12 до 3%. С уменьшением содержания ПТК композита и увели-

чением содержания АС электрохимические характеристики аккумуляторов улучшались: при токе 2С разрядная емкость защищенного аккумулятора составила более 95% от номинальной, незащищенного – 100%.

Внешнее короткое замыкание аккумуляторных батарей было проведено путем соединения положительного и отрицательного контактов. Незащищенный образец показал ток короткого замыкания порядка 142С, тогда как защищенные аккумуляторы с разным содержанием сажи – не более 21С [123].

В работе [116] был предложен иной состав ПТК композита, состоящий из ПЭО и ЭВА в качестве полимерной матрицы и сажи в качестве токопроводящего наполнителя. При повышении температуры этот состав увеличивает сопротивление аккумулятора, начиная с 60 °С. При достижении 85 – 95 °С сопротивление вырастает примерно в 100 раз. Заряд-разрядные характеристики электрода на основе активного материала, состоящего из 67,5% LiFePO_4 , 20% АС, 5% ПТФЭ в качестве связующего и 7,5 % ПТК композита при комнатной температуре не показали отличий от незащищенного (75% LiFePO_4 , 20% АС, 5% ПТФЭ) в диапазоне токов от 0,1 до 2С. Разрядная емкость после 20 зарядов-разрядов током 0,5С не изменилась и составила 160 мАч/г при комнатной температуре. Только при повышении температуры до температуры перехода (90 °С), материал перестал разряжаться и на протяжении 20 циклов демонстрировал 0 мАч/г разрядной емкости.

В отличие от предыдущих подходов, в работе [96] был использован электропроводящий полимер поли(3-октилпиррол) ($\text{P}_3\text{ОПи}$) в качестве токопроводящей добавки в электрод. Авторы данной работы показали, что при 100 – 120 °С происходит переход полимера в изолирующее состояние. Электроды LiCoO_2 и LiCoO_2 - $\text{P}_3\text{ОПи}$ продемонстрировали близкие профили заряда-разряда со средним напряжением ~ 3.9 В при одинаковой плотности тока 40 мА/г с сопоставимыми разрядными емкостями: 147 и 150 мАч/г, соответственно. Повышение температуры до 120 °С приводило к резкому уменьшению разрядной емкости до 20 мАч/г у защищенного образца. При дальнейшем повышении температуры до 150 °С электрод LiCoO_2 - $\text{P}_3\text{ОПи}$ вел себя как полностью заблокированный и при разряде напряжение быстро падало до нижнего предела (3.0 В), почти не давая какой-либо заметной разрядной

емкости.

Масштабирование до полноразмерного аккумулятора (3,5 Ач) подтвердило работоспособность такого способа защиты [96]. Перед испытаниями на безопасность была проверена стабильность при циклировании в течении 600 циклов током 1С. Остаточная емкость составила 93.3% от номинальной емкости. Имитация короткого замыкания (протыкание иглой) продемонстрировала превосходство аккумулятора на основе LiCoO_2 - $\text{P}_3\text{ОПи}$ у над LiCoO_2 . Температура поверхности после проникновения иглы в последнем случае резко прыгнула до 523 °С, а напряжение упало до 0 В, произошло возгорание, тогда как у LiCoO_2 - $\text{P}_3\text{ОПи}$ лишь до 44 °С и 3.8 В. На протяжении 120 секунд короткого замыкания возгорания не произошло. В качестве другого нештатного режима работы для демонстрации защитного механизма был выбран перезаряд. Перезаряд током 0.4 С был проведен до напряжения 10 В или 180% заряда. У незащищенного образца при 159% заряда напряжение резко увеличилось до 9.98 В и температура на поверхности поднялась до 510 °С. У защищенного образца напряжение и температура не превысили 5.0 В и 100 °С и сохранялись до конца перезаряда.

Новый термочувствительный катодный материал, LiCoO_2 - поли(3-децилтиофен) ($\text{P}_3\text{ДТ}$), был описан в [97]. На частицах LiCoO_2 размером 2 – 3 мкм получали 20 нм покрытие $\text{P}_3\text{ДТ}$. Температура роста сопротивления этого покрытия находится в пределах от 80 до 110 °С, при этом сопротивление растёт в 10^5 раз. Заряд-разряд токами от 0/1С до 1С при комнатной температуре показал, что какие-либо отличия между LiCoO_2 - $\text{P}_3\text{ДТ}$ и чистым LiCoO_2 отсутствуют, а разряд током 40 мА/г при разных температурах продемонстрировал эффективность защитных свойств покрытия $\text{P}_3\text{ДТ}$.

*Таблица 3 – Составы и свойства терморезистивных токопроводящих добавок
в положительный электрод*

Состав ПТК композита	T _c , °C	I _c	T ₂ , °C	Состав активной массы, % масс.	Разрядная		Источ-ник
					емкость, мАч/г	плотность тока	
LiCoO ₂ - П ₃ ДТ	80	10 ⁵	120	LiCoO ₂ - П ₃ ДТ	125	1С	[97]
поли(стиролсульфонат), поли(стиролсульфо-нат)/ТС	100	10 ⁶	120	80 масс% LiCoO ₂ , 10 масс.% П ₃ ОПи /сажа и 10 масс.% ПВДФ	150 мАч/г	40 мА/г	[96]
1-7% ПЭО, 50-85% ЭВА и 10-30% АС	70	100	95	67,5% LiFePO ₄ , 20% АС, 5% ПТФЭ, 7,5 % ПТК	125 мАч/г	2С	[116]
ПЭ высокой плотности, техническая сажа (ТС)	120	8	140	LiCoO ₂ , 1% АС, 8% ПВДФ, 6-12% ПТК	65 (96%) мАч	1С	[122]
ПЭ высокой плотности, ТС	120	8	140	LiCoO ₂ , 0.25 - 1% АС, ПВДФ, 12% ПТК	38 (80%) мАч	3С	[123]
ПЭ высокой плотности, ТС	120	8	140	LiCoO ₂ , 1% АС, 8% ПВДФ, 12% ПТК	510 мАч 485 мАч	1С 2С	[121]
ПЭ высокой плотности, ТС	120	8	140	82.5% LiCoO ₂ , 1% АС, 4.5% ПВДФ, 12% ПТК	478 мАч (95.6%) при 2С		[124]
				85% LiCoO ₂ , 1.5% АС, 4.5% ПВДФ, 9% ПТК	479 мАч (95.8%) при 2С		
				86.5% LiCoO ₂ , 2% АС, 5.5% ПВДФ, 6% ПТК	500 мАч (100%) при 2С		

5. Материалы с переменным сопротивлением в отрицательных электродах. Модификация отрицательных электродов ЛИА терморезистивными материалами гораздо менее распространена, чем модификация положительных электродов. Например, в работе [125] было изучено поведение аккумуляторов с отрицательным электродом или сепаратором, покрытыми полиэтиленовыми и парафиновыми микросферами. Установлено, что присутствие микросфер ПЭ в количестве до 12 мг/см² не влияет на работу аккумулятора при токовой нагрузке 1 С. Полная блокировка разряда (потеря > 98% начальной емкости) в случае роста температуры выше 110 °С достигается уже при добавлении 3,5 мг/см² микросфер. Для парафиновых микросфер такой же показатель достигается при превышении температуры в 65 °С и загрузке 2,9 мг/см².

Графитовый отрицательным электрод, обладающий ПТК, был исследован в аккумуляторах на основе LiCoO₂ [126]. В качестве термочувствительной добавки

применялись полимерные микросферы (ПМ), состоящие из оболочки сополимера акрилонитрила с акрилатом, окружающей каплю циклопентана. Благодаря термочувствительным свойствам ПМ, графитовый слой на электроде разбухает при критических условиях, и электрический контакт материалов внутри активной массы и самой активной массы с токовыводом нарушается. Таким образом, сопротивление в системе увеличивается до того, как температура аккумулятора приблизится к началу теплового разгона. ПМ имеет размер 4 – 20 мкм и температуру перехода 95 – 110 °С. Влияния ПМ на зарядо-разрядные характеристики аккумуляторов при нормальных условиях не выявлено, при этом аккумуляторы с ПМ эффективно предотвращают тепловой разгон в испытаниях на перезаряд током 1 С до 10 В, на тепловой удар от 20 до 130 °С, а также на внешнее короткое замыкание с сопротивлением 80 мОм.

1.3 Недостатки имеющихся способов защиты

Общим недостатком всех описанных выше методов защиты является возможность подавления только одной конкретной стадии развития нештатной ситуации. При этом многие защитные механизмы включаются уже после начала необратимого процесса выхода аккумулятора из строя и способны лишь минимизировать последствия аварии. Поэтому активно ведутся поиски универсальных химических защитных систем, минимально влияющих на энергетические характеристики аккумуляторов и обратимо срабатывающих до начала развития критического процесса. Одним из вариантов таких систем являются системы, обладающие откликом на изменение потенциала электрода или напряжения аккумулятора, так как выход этих параметров за пределы рабочего диапазона является первой стадией теплового разгона. Химически реализовать такой вариант защиты можно, используя материалы переменного сопротивления, разместив их, например, в составе электродов, что обеспечивает разрыв цепи электронной проводимости при выходе напряжения за рабочие пределы.

Наиболее подходящими для такой защиты материалами являются электропроводящие полимеры. Ввиду особенностей переноса заряда в таких системах, они обладают нелинейной зависимостью проводимости от приложенного потенциала электрода, а обширный спектр возможных модификаций делает их весьма гибкими в подстройке к требованиям потребителя. Для выбора оптимальных для создания защитных слоев проводящих полимеров, требуется провести анализ механизмов переноса заряда в электропроводящих полимерах и на основе литературных данных отобрать подходящий класс потенциорезистивных полимеров.

1.4 Свойства редокс и проводящих полимеров сквозь призму предотвращения теплового разгона

1.4.1 Принципы работы потенциорезистивных материалов для повышения безопасности ЛИА

Использование терморезистивных материалов позволяет обеспечить резкое увеличение сопротивления аккумулятора при повышении температуры выше 100 – 180 °С, что соответствует второй стадии теплового разгона – стадии накопления тепла [76, 78,127]. При таких значениях температур уже происходят нежелательные процессы (Рисунок 1), и поэтому срабатывание терморезистивной защиты может лишь уменьшить вероятность дальнейшего их развития [44,51]. Для более полной защиты аккумулятора требуется срабатывание защитного механизма на первой стадии развития нештатной ситуации. Тогда, потенциально, аккумулятор сможет сохранить свою работоспособность после снятия «травмирующего» воздействия. Пусковым фактором для таких защитных механизмов может стать, например, напряжение. Как будет показано в разделе 1.4.4, некоторые истинно электропроводящие полимеры проводят электричество только в определенном диапазоне потенциалов, пока находятся в частично допированном (окисленном) состоянии. Их электропроводность проходит через максимум и затем, при более полном восстановлении или окислении полимеров, уменьшается на несколько порядков [128–

130]. Это свойство проводящих полимеров может быть использовано для защиты литий-ионных аккумуляторов от нежелательных последствий нештатных режимов работы, при этом триггером включения защиты будет не температура, а потенциал ячейки. Поэтому, по аналогии с терморезистивными материалами, мы будем называть такие защитные системы «потенциорезистивными». Однако, в отличие от терморезистивных защитных компонентов, выступающих, по сути, плавкими предохранителями, и срабатывающих при повышении температуры (т.е. после начала необратимых процессов в аккумуляторе), потенциорезистивные защитные компоненты срабатывают при выходе напряжения аккумулятора за допустимые пределы, что обычно происходит до начала теплового разгона и связанных с ним изменений.

Для выбора универсального потенциорезистивного материала необходимо проанализировать механизмы переноса заряда в электропроводящих полимерах, обуславливающие потенциал-зависимый характер проводимости и позволяющие ожидать от тех или иных видов полимеров определенных защитных свойств или их отсутствие, и познакомиться с теми материалами, которые уже применяются для защиты ЛИА.

1.4.2 Потенциорезистивные материалы для управления электронной проводимостью в ЛИА

1. Сепараторы. Как было отмечено выше, электропроводящие полимеры способны изменять свою электрическую проводимость в зависимости от потенциала электрода [131]. Если подобрать такой полимер, который не проводит электрический ток в нормальном рабочем диапазоне напряжений аккумулятора и начинает проводить при более высоких напряжениях, и разместить слой этого полимера между положительным и отрицательным электродами, т.е. в сепараторе, то тогда при переходе полимера в проводящее состояние внутри аккумулятора образуется шунт, по которому будет протекать перезарядный ток [129]. В результате с помощью такого сепаратора аккумулятор можно защитить от перезаряда, поскольку вся дополнительная зарядная емкость проходит через него без последствий, например,

нежелательных электрохимических реакций.

На Рисунок 5 представлена схема работы потенциорезистивного сепаратора. В нормальном рабочем диапазоне сепаратор ведёт себя как обычная полипропиленовая мембрана. При достижении потенциала окисления электропроводящего полимера происходит увеличение электрической проводимости. После того, как вся толщина сепаратора станет проводящей, за счёт шунтирования аккумулятора напряжение выйдет на плато, и будет держаться постоянным до момента отключения от зарядного устройства.

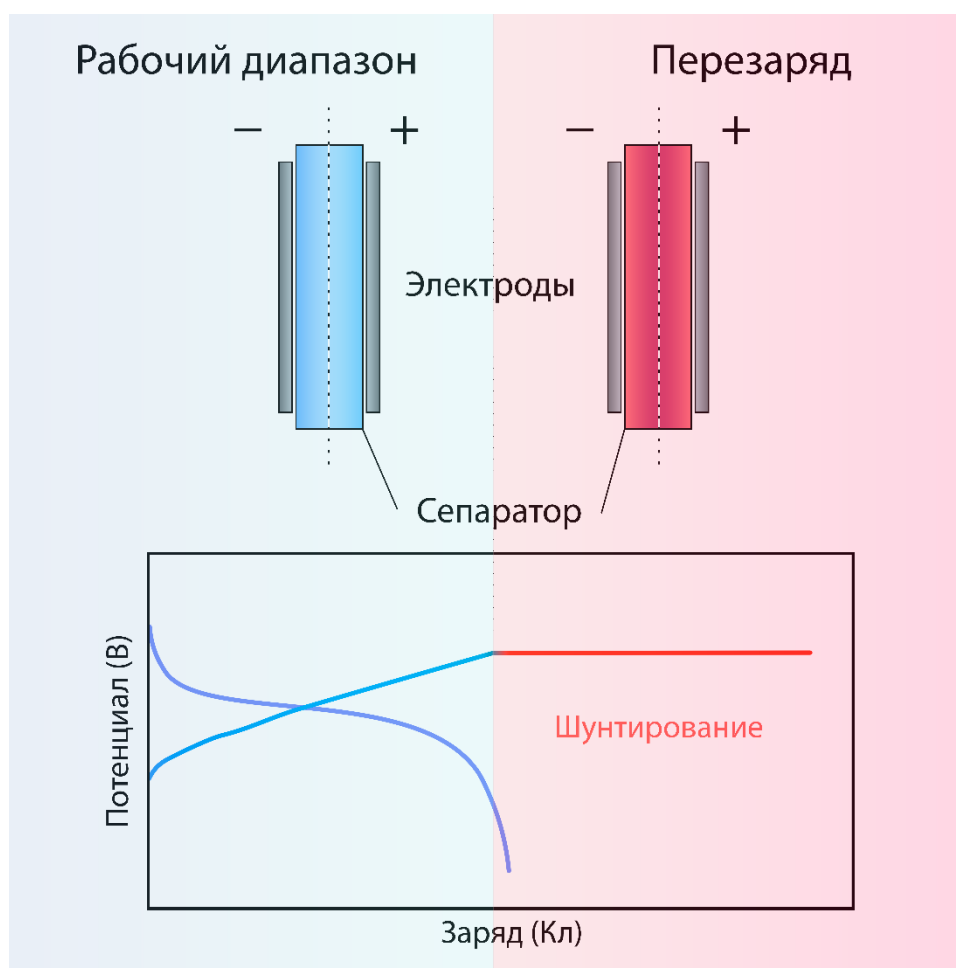


Рисунок 5 - Схема аккумулятора с потенциорезистивным сепаратором и примерный вид зарядо-разрядных кривых в нормальном диапазоне потенциалов и при перезаряде [132]

Математическая модель, описывающая применимость электроактивных полимеров, например ПТ, для защиты от перезаряда, была опубликована в 2004 г.

[133]. Согласно представленной модели, ячейка при перезаряде ведёт себя как резистор с сопротивлением, которое меняется в зависимости от расстояния между электродами. При разряде или обрыве цепи саморазряд аккумулятора приводит к восстановлению проводящего полимера и переходу его в изолирующее состояние. Это преобразует резистор обратно в сепаратор, не обладающий электропроводностью, что позволяет выполнять нормальные зарядо-разрядные циклы аккумулятора. Упрощенная модель дает расчетное уравнение, которое показывает, как потенциал, при котором происходит короткое замыкание ячейки, зависит от плотности тока, толщины сепаратора, а также изменения электронной проводимости в зависимости от степени окисления и потенциала полимера.

Полимеры, используемые в потенциорезистивных сепараторах (Таблица 4) по частоте упоминаний, можно разделить на: производные ПТ, например, П₃БТ, П₃ДТ, поли(3-фенилтиофен) (П₃ФТ), полимерные производные трифениламина (ТФА), например, его сополимер с кумарином, полианалин, полифенилен. Из производных ПТ чаще всего исследуется П₃БТ в виду его высокого окислительно-восстановительного потенциала и повышенной стабильности при сильно отрицательных потенциалах [134].

Данные по электрохимическим характеристикам при перезаряде ячеек с потенциорезистивными сепараторами, а именно тип защищаемой электрохимической системы, ток перезаряда и количество циклов перезаряда, проведенных экспериментаторами, так же представлены в Таблица 4. Чаще всего эта технология защиты предлагается для аккумуляторов на основе LiFePO₄, так как потенциал окислительно-восстановительного переходов большинства электропроводящих полимеров в сепараторах не превышает 4.0 В, что не позволяет применить их для более высоковольтных систем из-за начала шунтирования ячейки в рабочем диапазоне потенциалов. Тем не менее, в работах [135–138] описаны сепараторы, успешно защищающие аккумуляторы на основе смешанных оксидов. В большинстве известных публикаций ток перезаряда не превышает 1С, а число перезарядных циклов по мере развития технологии менялось от десятков до сотен и даже тысячу циклов.

Лучший результат получен для ПЗБТ, покрытого поли(9,9-диоктилфлуореном) (ПДОФ) [137], и расположенного внутри коммерческого сепаратора или стекловолоконной мембраны. Эти сепараторы демонстрируют превосходную стабильность до 1000 циклов перезаряда токами от C/6 до 1C.

Таблица 4 - Свойства потенциорезистивных сепараторов и ячеек на их основе

Состав сепаратора	Электролит	Электрохимическая система	Ток перезаряда	Количество циклов	Источник
ПЗДТ в коммерческом ПП/ПЭ/ПП сепараторе	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДМК/этилметилкарбонат (1:1:1)	LiFePO ₄ C	1C	100	[139]
Спрессованные мембраны состава: 1) 60% p-полифенилен+ 40% ПТФЭ 2) 60% полианилин + 40% ПТФЭ	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДМК (1:1)	LiMn ₂ O ₄ Li	25 мА/г	30	[135]
смесь ПЗБТ с ПЗФТ покрытая поли[2-метокси-5-(2-этилгексил)окси-1,4-фениленвиниленом] в коммерческом сепараторе	1 М LiPF ₆ , ПК/ЭК/ДМК (1:1:3)	Li _{1,05} Mn _{1,95} O ₄ Li	C/6	20	[136]
ПЗБТ, покрытый ПДОФ в стекловолоконных мембранах, модифицированных диметилфенильными группами	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДЭК (1:1)	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Li	0.5C	200	[137]
		LiFePO ₄ Li	0.5C	354	
		Li _{1,05} Mn _{1,95} O ₄ Li	C/6	654	
			1C	500	
ПЗБТ в мембране ПДОФ с концевыми диметилфенильными группами в ПЭО	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДЭК (1:1)	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Li	2/3C	1000	[138]
Сополимер ТФА с кумарином, мембрана	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДМК (1:1)	LiFePO ₄ Li	0.3C	7	[140]
смесь ПЗБТ с ПЗФТ покрытая поли[2-метокси-5-(2-этилгексил)окси-1,4-фениленвиниленом] в коммерческом сепараторе	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДЭК (1:1)	LiFePO ₄ Li	0.125 мА/см ²	5	[141]
мембрана: 30% ТФА, 30% Al ₂ O ₃ , 40% ПТФЭ	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДМК (1:1)	LiFePO ₄ Li	0.5C	40	[142]
ПЗБТв коммерческом сепараторе	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДМК/ EMC (1:1:1)	LiFePO ₄ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.4 мА/см ²	100	[143]
ТФА в мембране из поливинилового спирта	1 М LiPF ₆ , ЭК/ДЭК (1:1)	LiFePO ₄ Li	0.5C	50	[144]

2. Положительный электрод. Существуют варианты защиты катодных материалов с использованием проводящих полимеров, основанные не на шунтировании, а, наоборот, на прерывании тока при достижении определенного потенциала,

основанные на свойстве полимеров переходить из проводящего состояния в непроводящее при очень высоких и очень низких потенциалах. Пока такие защитные системы апробированы только на низковольтных материалах и представляют определенную альтернативу описанному выше шунтированию. Однако в перспективе полимерные прерыватели тока могут быть использованы и для высоковольтных катодных материалов, для которых использование шунтирующих сепараторов на основе известных электропроводящих полимеров затруднено из-за перехода полимера в проводящее состояние и дальнейшего сохранения электропроводности в широком диапазоне потенциалов, входящем в границы рабочих напряжений катодных материалов [145–147]. В результате высоковольтный катодный материал не может полностью зарядиться.

В работе [31] был предложен блок-сополимер поли(3-гексилтиофен-блок-этиленоксид) в качестве добавки в электрод на основе LiFePO_4 для защиты от переразряда. В ходе работы установлена зависимость электрической проводимости от потенциала электрода. При потенциалах зарядо-разрядного плато для LiFePO_4 (3.4 – 3.6 В) проводимость меняется с 10^{-4} до 10^{-2} См/см, тогда как при потенциале окончания разряда (3.0 В) она становится 10^{-7} См/см, что позволяет материалу остановить дальнейший разряд. В конечном итоге переход блок-сополимера поли(3-гексилтиофен-блок-этиленоксид) в изолирующее состояние выступает в роли потенциорезистивной защиты от переразряда аккумулятора.

Можно предположить, что защита при помощи потенциорезистивных слоёв должна оказаться эффективной и при различных режимах перезаряда, в случае если удастся подобрать проводящий полимер, который находится в проводящем состоянии в рабочем диапазоне потенциалов электрода аккумулятора и переходит в изолирующее состояние при увеличении напряжения выше границ рабочего диапазона. Поэтому необходимо выполнить поиск возможных вариантов материалов, пригодных для применения в качестве потенциорезистивных защитных слоев, для чего можно рассмотреть другие электропроводящие полимеры с узким диапазоном электрической проводимости, совпадающем с диапазоном потенциалов работы ли-

тий-ионного аккумулятора. Потенциально соответствующие этому требованию материалы самых разных структур известны из исследований, направленных на решение отличных от защиты аккумуляторов задач. Наиболее часто в литературе встречаются исследования различных производных тиофена, так как они обладают достаточной устойчивостью в батарейных электролитах, о чем было показано выше во Введении. Сводка известных нам полимеров, для которых проводилось *in situ* измерение удельной электрической проводимости, будет представлена в разделе 1.4.3. Если авторы статьи ограничили диапазон проводимости самостоятельно, а не определяли его по уменьшению последней ниже порогового значения, то принято обозначение “ограничено авторами”.

Отбору наиболее удачных кандидатов среди массы литературных данных способствует понимание факторов, влияющих на механизм переноса заряда в проводящих полимерах.

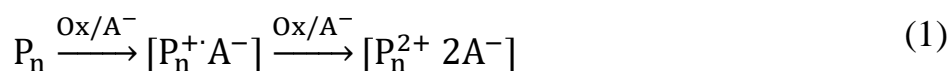
1.4.3 Механизм переноса заряда в сопряженных полимерах

Истинно проводящими полимерами называются полимеры, обладающие сопряженной системой π -связей, обеспечивающей делокализацию электронов вдоль фрагментов полимерной цепи. Окисление и восстановление таких полимеров приводит к образованию на полимерной цепи заряженных фрагментов, в которых единичны заряд делокализован на определенном участке цепи, а электронетральность фазы полимера обеспечивается внедрением в материал противионов, которые называют ионами-допантами. В случае окисления полимера говорят о p-допировании, при этом на полимере образуется положительно заряженный катион-радикал, заряд которого компенсируется анионом, а в случае восстановления – об n-допировании, при котором заряд анион-радикала компенсируется катионами.

Окисление и восстановление электропроводящих полимеров может быть реализовано как химическим, так и электрохимическим путем. Подходящими окислительными реагентами являются акцепторы электронов, такие как йод и FeCl_3 , а восстановительными - доноры электронов, такие как нафталид калия; как правило,

в качестве ионов-допантов выступают частицы, являющиеся продуктами реакции полимера и окислителя или восстановителя. Процесс электрохимического окисления-восстановления реализуется в электрохимической ячейке путем наложения соответствующего потенциала на проводящий полимер, помещенный в раствор электролита. В этом случае для сохранения электронейтральности, противоионы (анионы или катионы) диффундируют внутрь пленки из электролита и состав последнего определяет природу иона допанта.

В электрохимической литературе при описании переноса заряда в электропроводящих полимерах доминирует полярон-биполяронная модель, которая была выведена Бредасом в 80-х гг. 20-го века [148,149]. Эта модель основана на предположении о существовании бесконечно длинной хорошо упорядоченной полимерной цепочки, у которой с точки зрения электронных свойств реализуются зонная структура, как у полупроводников. Если определить P_n как периодически повторяющийся фрагмент цепи полимера, способный к обмену полным зарядом с редокс-партнером или электродом и, вследствие этого, переходящий из одного редокс-состояния в другое (т.е. окисляющийся или восстанавливающийся), то в процессе электродной реакции окисления будет образовываться катион-радикал $P_n^{+\cdot}$, и при определенных условиях, дикатион P_n^{2+} (формула (1)), что отражается на оптических и электрических свойствах полимера (Рисунок б).



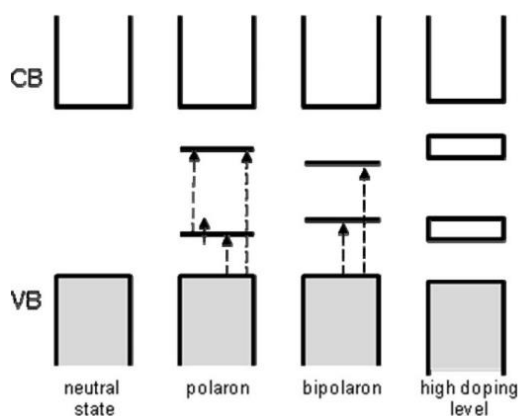


Рисунок 6 - Зонные структуры в сопряженных полимерах при допировании по полярон-биполяронной модели [131]

В случае окисления или восстановления полимера, то есть при удалении или внесении электрона в его структурную единицу, превращающуюся в полярон, происходит перераспределение электронной плотности, не сопровождающееся полной делокализацией заряда. Такая частичная делокализация охватывает участок $[P_n^+ \cdot A^-]$ и вызывает его структурную деформацию, как, например, для 3-х колец полипиррола или политиофена (формула (1), Рисунок 7). Полярон имеет спин $\frac{1}{2}$ (Рисунок 6). Дальнейшее окисление этого фрагмента приводит к образованию биполярона $[P_n^{2+} 2A^-]$ (охватывает уже 4 кольца на Рисунок 7), который имеет уже нулевой спин. Для полярона и биполярона формируются дополнительные энергетические уровни выше валентной зоны и ниже зоны проводимости. При образовании в цепи полимера большого числа биполяронов их энергетические уровни перекрываются, образуя узкие биполяронные зоны в запрещенной зоне и, таким образом, уменьшая ширину запрещенной зоны, и полимер проявляет проводимость n- или p-типа.

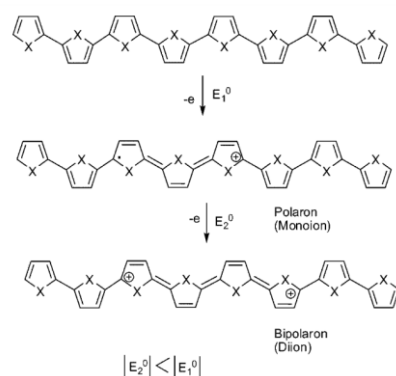


Рисунок 7 - Формирование полярнов и биполярнов на примере окисления полипиррола или политиофена [131]

В соответствии с полярон-биполяронной моделью переокисление полимеров должно приводить к увеличению электрической проводимости. Однако, это не происходит. Если исключить электрохимическую деградацию материалов из-за работы при высоких потенциалах, то и в этих случаях отмечается уменьшение электрической проводимости на порядки (Рисунок 8). По биполяронной модели проводимость должна увеличиваться при более высоких уровнях допирования из-за возникновения перекрытия биполяронной расширяющейся зоны с валентной и запрещенной зонами, создавая новую незаполненную валентную зону и переходя к металлическим свойствам проводимости [150]. На данный момент четкого объяснения данному феномену нет. Однако с определенной долей уверенности можно утверждать, что в переокисленном состоянии происходят процессы, вызывающие ограничения в подвижности носителей заряда. Райтон предполагает, что в области чрезмерного положительного потенциала генерируются локализованные заряды, которые минимизируют проводимость [145]. Зотти утверждал о смешанной валентной проводимости между поляронным и биполяронным состояниями [151]. Кроме того, обсуждалось влияние стерических факторов [152].

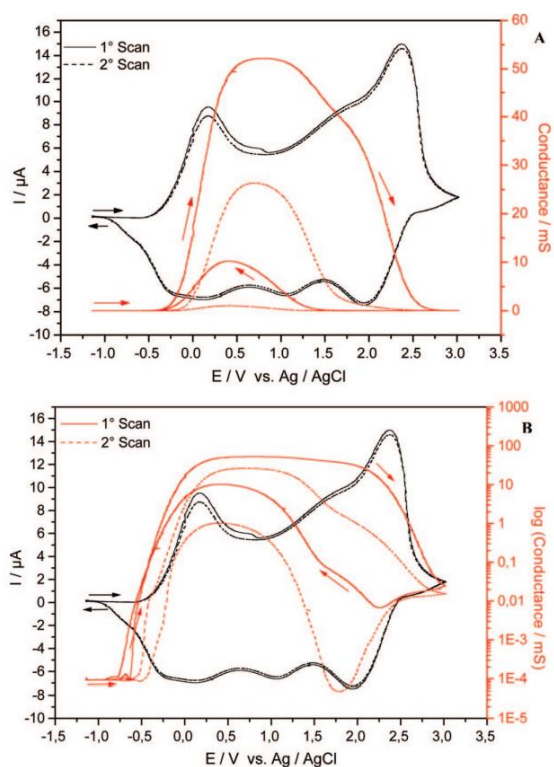


Рисунок 8 - Циклическая вольтамперометрия и измерения электропроводности *in situ* поли(4,4'-диметоксибитиофена) в CH_2Cl_2 , 0,1 М ТВАРФ₆, $\nu = 5$ мВ/с, $T = 273$ К. Черная линия, циклическая вольтамперограмма; красная линия, проводимость как функция потенциала, измеренного во время потенциодинамического цикла; (А) линейное масштабное представление проводимости; (В) логарифмическое масштабное представление проводимости [131]

1.4.4 Механизм переноса заряда в редокс полимерах

Кроме истинно электропроводящих полимеров, ограниченной электронной проводимостью обладают так же так называемые окислительно-восстановительные полимеры (редокс полимеры). Они относятся к типу полимерных материалов, способных обратимо подвергаться процессам окисления (потери электронов) и восстановления (усиления электронов), однако, в отличие от проводящих полимеров способные к окислению-восстановлению фрагменты локализованы на определенных функциональных группах полимера [153]. В большинстве случаев они относятся к металлокомплексным соединениям, но встречаются и полностью органические редокс полимеры.

В настоящее время спектр редокс полимеров представлен различными типами химических структур (Рисунок 9), включающих сопряженные/несопряженные полимерные цепи и/или электроактивные фрагменты, которые могут быть по природе органическими/неорганическими/металлоорганическими соединениями. Исторически сложилось так, что классификацию этих полимеров проводят по следующим критериям [153]:

- 1) расположение редокс-центра: в полимерной цепи или в виде подвесной группы;
- 2) природа полимерной цепи: сопряженная/полупроводниковая или несопряженная;
- 3) природа редокс-центра: органическая или неорганическая.

Эти классификации всегда включают исключения и гибридные формы из-за большого разнообразия редокс полимеров, которые были синтезированы на протяжении многих лет.

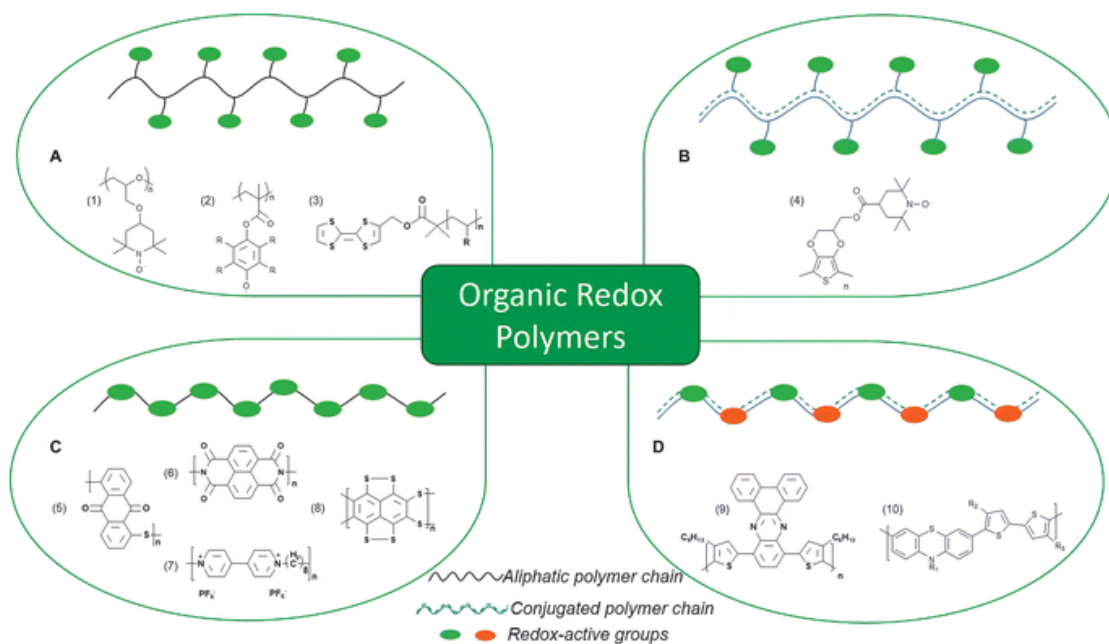


Рисунок 9 - Химические структуры окислительно-восстановительных полимеров, содержащих электроактивные органические фрагменты: в виде подвесной группы (A, B) или в полимерной цепи (C, D), которые могут иметь в то же время сопряженные (B, D) или алифатические (несопряженные) (A, C) цепи [153]

Перенос заряда в редокс полимерах возможен за счет существования редокс-центров в разном зарядовом состоянии. Например, металлоорганические комплексы металлов, имеющие только одно валентное состояние (цинк, алюминий, кадмий), не обладают электропроводностью. За счет существования рядом окисленной и восстановленной форм возможен переход электрода от одного центра к другому. Это осуществляется, когда орбитали металлов частично перекрываются. Тогда такой вид переноса заряда называют внешнесферным (аналогично переносу заряда в многоядерных комплексах, см. Рисунок 10). Если перенос электрона происходит через мостиковый лиганд, то такой тип переноса относят к внутрисферным (Рисунок 10). В качестве примеров, в которых реализуется первый механизм переноса заряда можно назвать берлинскую лазурь [154,155], соль Крогманна [156,157]. Представителями второго вида являются комплексы никеля с дитиолатными лигандами [158,159], производные политиофена с ТЕМПО-радикалами [160]

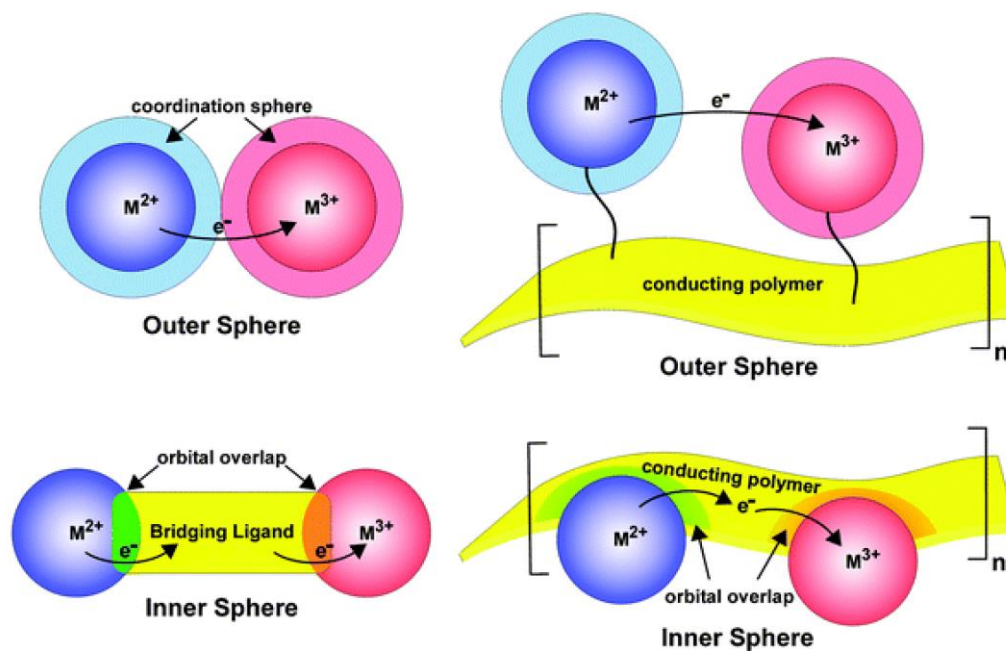


Рисунок 10 - Механизмы переноса заряда в различного типа редокс полимерах [161]

Так как перенос заряда в редокс полимерах возможен при наличии разных зарядовых состояний в электроактивных центрах, то в полностью восстановленном или окисленном состоянии электрическая проводимость отсутствует. Существует

прямая пропорциональность между проводимостью и константой скорости самообмена электроном между электроактивными центрами (k_{co}) и концентрациями окисленных и восстановленных центров ($[Ox]$ и $[Red]$) в полимере (формула 2) [162]. Следовательно, при равенстве концентраций $[Ox]$ и $[Red]$, то есть, когда система находится в стандартном окислительно-восстановительном потенциале, проводимость будет максимальной.

$$\text{Проводимость} \sim k_{co}[Ox][Red] \quad (2)$$

Отсутствие проводимости в полностью окисленных или восстановленных состояниях редокс полимера, существование связи между проводимостью, концентрациями активных центров и константой скорости самообмена [162], а также широкие возможности для структурной модификации [153,163] заставляют обратить внимание на данный вид полимеров в качестве кандидатов для применения в потенцио- и терморезистивных слоях для защиты ЛИА в критической ситуации.

Среди истинно электропроводящих и редокс-полимеров можно отобрать материалы с ограниченным диапазоном потенциалов электрической проводимости, потенциально пригодные для рассмотрения в качестве защитных слоев (Таблица 5). Исследования почти всех приведенных полимеров проводились в неводных средах на основе ацетонитрила и дихлорметана, а не в электролитах, пригодных для использования в литий-ионных аккумуляторах. Поэтому приведенные в Таблица 5 потенциалы пересчитаны на литиевый электрод сравнения без учёта эффектов растворителя и дают ориентировочные данные, требующие экспериментального уточнения при исследовании конкретного полимера в конкретном батарейном электролите.

Таблица 5 - Свойства потенциорезистивных полимеров

Соединения	Проводимость, См/см	Диапазон потенциалов, В	Электрод сравнения	Диапазон потенциалов отн. Li/Li ⁺ , В	Электролит	Ссылка
поли[<i>N,N'</i> -этиленбис(салицилидениминато)никель], сополимер с этилендиокситиофеном	100	-0.45 – 0.85	Fc/Fc ⁺	2.80-4.10	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[128]
поли(бис(2,2,6,6-тетраметил- <i>N</i> -оксил-4-окси)норборнен]	10 ⁻⁵	0.20 – 0.50	Fc/Fc ⁺	3.45 – 3.95	0,1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[130]
поли[<i>N,N'</i> -этиленбис(5- (2-тиенил) салицилидениминато)кобальт]	40	-0.5 – 0.75 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	2.75 – 4.00	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[164]
поли[<i>N,N'</i> -этиленбис(5- (2-(3,4-этилендиокси)тиенил) салицилидениминато)кобальт]	240	-1.3 – 0.4 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	1.95 – 3.65	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[164]
поли(<i>o</i> -метоксианилин)	8.5	-0.2 – 0.7	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	3.042 – 3.942	1М H ₂ SO ₄	[165]
поли((4'-(2-тиенил)-2,2':6',2''-терпиридил) осмий)	10 ⁻⁴	0.3 – 0.7	Fc/Fc ⁺	3.55 – 3.95	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН + 5% C ₄ H ₁₀ BF ₃ O	[166]
поли((4'-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)-2,2':6',2''-терпиридил) осмий)	0.0016	0.3 – 1.1 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	3.55 – 4.35	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[167]
поли[2,5-бис- (2-тиофенил)-1',2',3',4',5'-пентаметилазаферроцен]	20	-0.4 – 1.1 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	2.85 – 4.35	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, CH ₂ Cl ₂	[168]
поли(<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилиденимин)	8·10 ⁻⁶	-0.75 – 1.25 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	2.50 – 4.50	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, CH ₂ Cl ₂	[169]
поли((<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилидениминато)никель)	0.025					
поли((<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилидениминато)медь)	0.01					
поли((<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилидениминато)кобальт)	0.001					
поли(<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилиденимин)	8*10 ⁻⁶	-0.75 – 1.25 (ограничено авторами)	Fc/Fc ⁺	2.5 – 4.50	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, CH ₂ Cl ₂	[169]
поли((<i>N,N'</i> -(2,2-диметилпропил)-бис-(2-тиофенил)сальцилидениминато)никель)	0.002					
поли[3,4-орто-ксиленилдиокситиофен]	0.5	-1 – 1,5	-1.0 – 1.5	Серебряная проволока	0.1 М C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP, АН	[170]

Примечание: втре структурные формулы представленных втаблице соединений можно посмотреть в обзоре: [132]

Как показывает анализ приведенных данных, большинство соединений не обладает достаточно узким диапазоном потенциалов проводимости, чтобы удовлетворять критериям применимости в качестве защитных слоев для положительных электродов литий-ионного аккумулятора, либо не протестированы на устойчивость в батарейном электролите, имеют слишком низкие значения электрической проводимости или слишком широкий диапазон потенциалов электрической проводимости. Наиболее удачным сочетанием диапазона электропроводности и амплитуды изменения проводимости обладают полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа.

Известно, что, с одной стороны, полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа в ацетонитрильных электролитах обладают достаточно узким диапазоном электроактивности [129], что может говорить об узком диапазоне проводимости, а с другой – рассматриваются как перспективные катодные материалы в органических аккумуляторах с карбонатными растворителями [171]. Оба этих фактора указывают на то, что использование именно этих полимеров с определенными модификациями позволит создать универсальный защитный слой на катоде. Рассмотрим основные свойства таких полимеров.

1.4.5 Проводящие молекулярные материалы на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа

Полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа обладают достаточной устойчивостью в батарейном электролите, о чем свидетельствует публикации, в которых предлагалось использовать производные этих комплексов в качестве катодов для органических аккумуляторов с диапазоном рабочих потенциалов от 2,0 до 4,2 В [171] или в качестве электропроводящих связующих [172]. Опираясь на типичное для редокс- и проводящих полимеров совпадение диапазона потенциалов электрохимической активности полимеров на ЦВА и диапазона потенциалов электрической проводимости, можно ожидать, что полимерные комплексы никеля

с лигандами саленового типа в батарейном электролите будут иметь электрическую проводимость между 2,0 и 4,2 В, что совпадает с рабочими потенциалами современных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

К основаниям Шиффа принадлежат такие соединения, которые являются N-замещенными имидами и в которых азот связан с арильной или алкильной группой. Они получают путем конденсации первичного амина и карбонильного соединения [173]. Будучи тетрадентатными лигандами, основания Шиффа могут образовывать комплексные соединения практически со всеми переходными металлами [174]. Наиболее широко представленными лигандами являются лиганды на основе салицилового альдегида, а также его производных.

Интерес к полимерным комплексам металлов с лигандами саленового типа возник из-за особенностей строения, позволяющих сочетать механизмы переноса заряда, характерные для редокс- и проводящих полимеров. Полимеризация комплексов путем образования новых С-С связей между бензольными кольцами лигандов позволяет реализовать перенос заряда, аналогичный сопряженным полимерам [175]. При этом наличие редокс центра в виде атома переходного металла переменной валентности позволяет реализовать механизм переноса заряда характерный для редокс полимеров [153]. Полимеризация обычно происходит по 3-му положению в бензольном кольце [173], а остающиеся вакантные места доступны для введения функциональных групп (Рисунок 11), которые позволяют достаточно гибко подстраивать свойства полимера под предъявляемые требования.

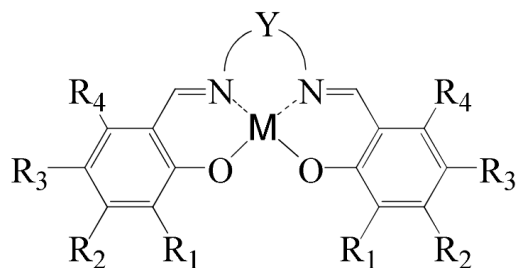


Рисунок 11 - Структура комплекса металла с лигандом саленового типа

Для описания процесса формирования полимерных комплексов металлов с

лигандами саленового типа и структуры получающихся полимеров были предложены три концепции:

Концепция №1. Сшивка мономеров между собой происходит через механизм окислительной электрополимеризации за счет С-С связи в пара положении фенильного кольца (Рисунок 12). На первой стадии происходит одноэлектронное окисление металлического центра с последующей внутримолекулярной реакцией образования лиганд-окисленных катион-радикальных частиц из-за склонности металла стабилизироваться путем координации молекул растворителя [176,177]. В пользу этой концепции говорит работа [176], в которой было доказано отсутствие полимеризации пара-замещенных мономеров, и результаты проведенного нами прямого анализа продуктов гидролиза полимерных цепей, демонстрирующие наличие в смеси бисфенильных фрагментов [173].

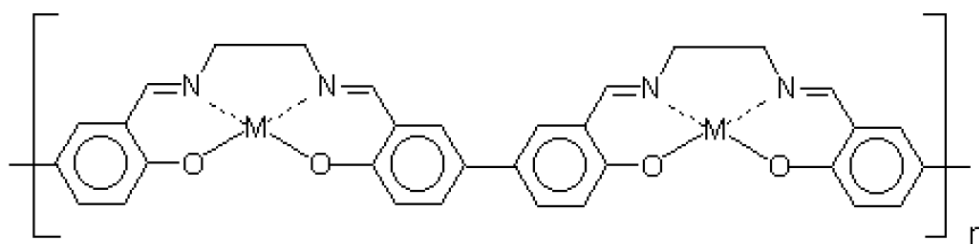


Рисунок 12 - Схема полимеризации и строения полимеров на основе комплексов с основаниями Шиффа за счет С-С связи

Концепция №2. Низкая электропроводность тонких полимерных пленок, образованных комплексами металлов, имеющих только одну валентность (цинк, кадмий [178]), говорит о другом механизме полимеризации, не требующем образования С-С связи. Такой металлоцентрированный механизм полимеризации был представлен в работах ряда ученых, например, Шагисултановой и Тимонова [179,180], и он заключается в том, что за счет двух последовательных одноэлектронных актов окисления и химического присоединения к продукту молекулы исходного комплекса образуется супрамолекулярное соединение (см. Рисунок 13), в котором

между фенильной частью исходного мономера и металлическим центром возникает донорно-акцепторная связь. Неоднократное повторение этих актов приводит к возникновению на поверхности электрода тонкой пленки стеквого полимерного комплекса.

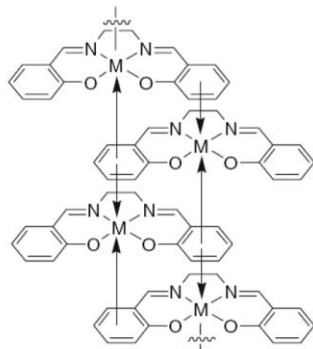


Рисунок 13 - Структура стеквого полимерного комплекса

Концепция №3. Модель, объединяющая обе концепции, принадлежит Питерсу [181] и говорит о том, что на первой стадии происходит образование стекво-вых полимеров, структурные элементы которых могут сшиваться по пара-положе-нию фенильных колец с образованием С-С связи (Рисунок 14). На образование и соотношение межмолекулярных и ковалентных типов связей влияют условия по-лучения и последующего окисления/восстановления таких полимеров. На сегодня концепция №3 является наиболее полной и общепринятой.

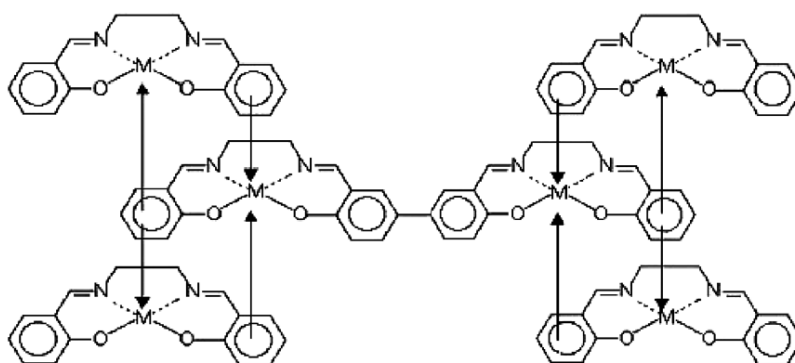


Рисунок 14 - Модель строения полимерных комплексов с основаниями Шиффа по концепции №3

Структурное разнообразие полимерных комплексов металлов с лигандами

саленового типа открывает широкие возможности для наделения их определенным функционалом как путем изменения химической природы мономера, так и путем подбора условий полимеризации.

1.4.6 Электрохимическая активность полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа

Фундаментальные особенности электрохимической активности полимеров саленового ряда с различными заместителями исследовались в работах различных научных групп. Это позволяет нам опираться на полученные ими выводы о влиянии структуры полимера на его электрохимический отклик, в случае если образцы полимерных пленок исследовались в одинаковых условиях.

Изменение природы лиганда в полимерных комплексах саленового типа существенно отражается на форме циклических вольтамперограмм (Таблица 6, Рисунок 15а-f). В зависимости от природы заместителя происходит смещение потенциала начала окисления и окончания восстановления в ходе ЦВА, что, как мы предполагали ранее, может коррелировать с диапазоном электрической проводимости. Наиболее изученные в литературе полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа представлены в Таблица 6. Появление в 3-ем положении бензольного кольца электродонорных заместителей приводит к увеличению ширины области электроактивности с $\sim 0,5$ В в случае polyNiSalen до $\sim 1,0$ В в случае остальных донорно замещенных полимеров (Таблица 6, Рисунок 15а-f). Причем чем более электродонорный заместитель, тем более смещен потенциал начала и окончания электрохимической активности в катодную область. Введение акцепторных заместителей, например NO_2 -групп, в бензольное кольцо не приводит к существенному увеличению ширины области электрохимической активности, но приводит к смещению потенциала начала электроактивности в более анодную область на $0,2-0,3$ В. К сожалению, авторы не привели в работе [182] ЦВА для $\text{polyNi}(\text{NO}_2\text{Salen})$, поэтому и в обзоре мы ограничились полимером $\text{polyNi}(\text{NO}_2\text{Saltmten})$.

Таблица 6 - Полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа, имеющими заместители различной природы

Название полимера	Тип заместителя	Потенциал начала электрохимической активности на окислении, мВ	Потенциал окончания электрохимической активности на восстановлении, мВ	Ссылка
polyNiSalen	без заместителя	400	400	[161,183]
polyNiMeOSalen	донорный	-180	-150	[161,183]
polyNiMeSalen		0	-50	[161,184]
polyNiSaltmen		400	400	[161,184]
polyNiMeOSaltmen		-100	-110	[161,185]
polyNi(BrSalen)		180	180	[161]
polyNi(NO ₂ Saltmen)	акцепторный	820	820	[186]
Примечание				
Полимерные пленки исследовались в электролите 0,1M Et ₄ NBF ₄ в АН с использованием электрода сравнения MF-2062 (BAS, USA) — Ag ⁺ /Ag в 0.1M (Et ₄ N)BF ₄ /АН, потенциал которого относительно хлорсеребряного электрода сравнения составляет 0,3 В. Стеклографитовый рабочий электрод (0,07 см ²). Скорость развертки – 50 мВ/с.				

Подтверждение предположения о совпадении диапазонов электроактивности и электрической проводимости полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа подтверждается данными работы [27]. Результаты представлены на Рисунок 15g,h. Из ЦВА для polyNiMeSalen видно, что полимер имеет стабильный электрохимический отклик в течении 10 циклов и обладает диапазоном потенциалов электрохимической активности от 200 до 1200 мВ. Измеренная in situ электрическая проводимость полимера совпадает с диапазоном потенциалов его электрохимической активности.

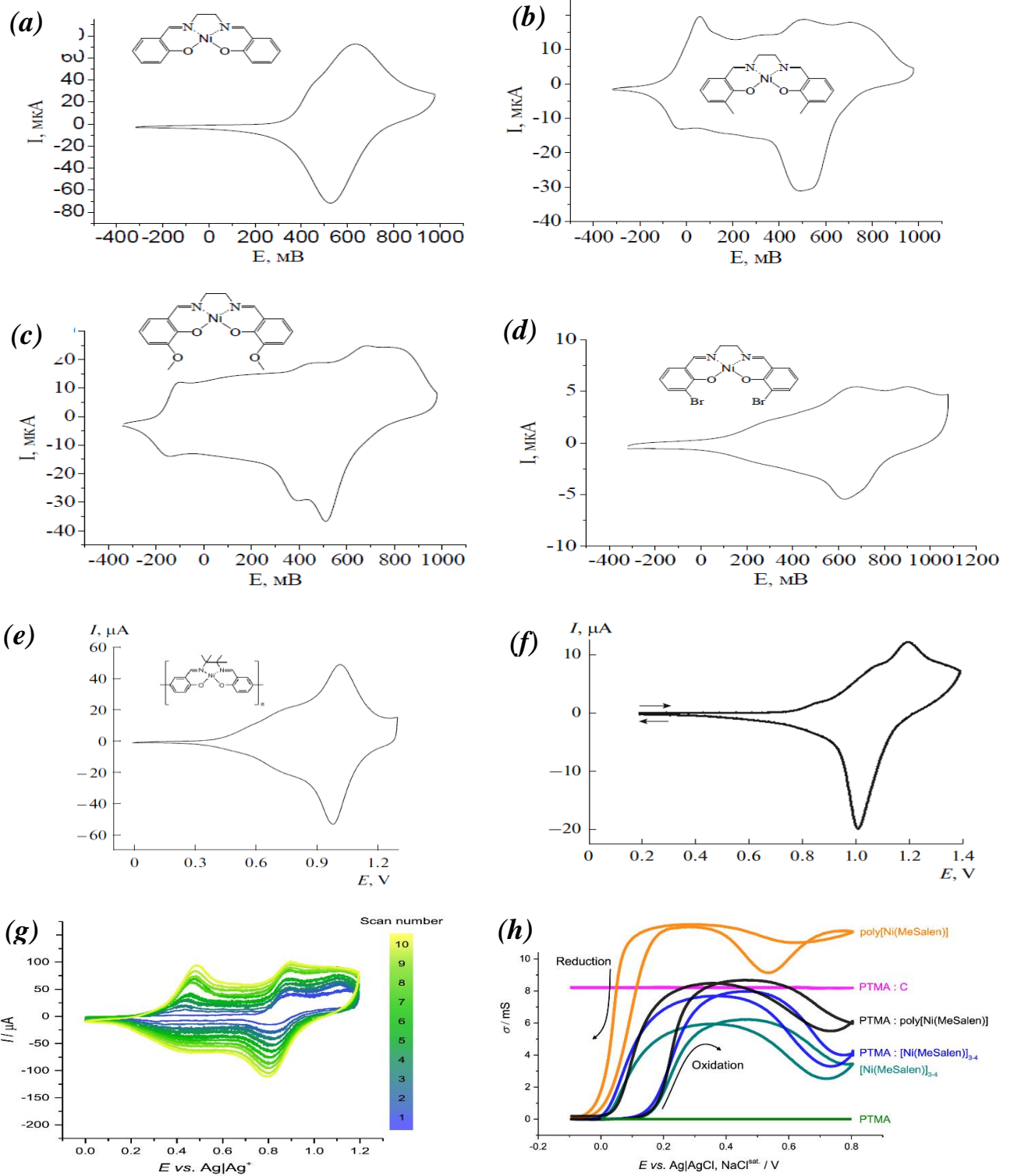


Рисунок 15 - Вольтамперограммы полимерных пленок по данным таблицы б: (a) polyNiSalen , (b) polyNiMeSalen , (c) polyNiMeOSalen , (d) polyNi(BrSalen) , (e) polyNiSaltmen , (f) $\text{polyNi(NO}_2\text{Saltmen)}$; по данными работы [27] (g) ЦВА 50 мВ/с для polyNiMeSalen в $0,1 \text{ M LiClO}_4 / \text{АН}$ и (h) измеренная в ходе ЦВА проводимость

К сожалению, *operando* исследования электропроводности проводились только для одного полимерного комплекса с лигандом саленового типа, polyNiMe-Salen. Поэтому, для выбора той или иной структуры лиганда и создания полимерного защитного слоя под коммерческие катодные материалы необходимо предварительно проверить предположение о влиянии природы заместителя в бензольном кольце на смещение зоны электрической проводимости, и подобрать оптимальную структуру комплекса.

Глава 2. Построение модели, цели и задачи

2.1 Задачи исследования

Как следует из описанных выше особенностей систем защиты ЛИА от нештатных ситуаций, не существует универсальной системы защиты, которая бы предотвращала развитие теплового разгона на ранних стадиях и в случае перезаряда и в случае короткого замыкания. Поэтому поиск такой системы составляет основную цель данной работы.

Для достижения цели будут решены задачи по созданию материалов, обладающих требуемым характером зависимости проводимости от потенциала электрода и температуры, стабильных в условиях штатной работы ЛИА и пригодных для нанесения тонких сплошных слоёв на алюминиевые подложки (токоотводы). Конкретными задачами исследования являются:

1. Разработать модель и формализовать требования к полимеру, формирующему защитный слой.
2. Подобрать электропроводящие полимеры на основании полимерных комплексов никеля с лигандами селенового типа в соответствии с требованиями модели, разработанной в пункте 1.
3. Подобрать методику нанесения защитного слоя.
4. Описать защитные свойства покрытия и определить границы применимости. Для этого планируется осуществить:

4.1 определение диапазона потенциалов, в котором полимеры обладают электрической проводимостью и величины этой проводимости;

4.2 определение температуры, при которой полимеры теряет свою проводимость;

4.3 выявление структурных факторов, влияющих на свойства покрытий и поиск возможностей управлять этими свойствами, изменяя строение полимеров;

4.4 оценку возможности применения одного и того же полимерного покрытия для защиты одновременно от перезаряда, внешнего и внутреннего короткого замыкания;

4.5 изготовление электродов на основе коммерчески доступных катодных материалов с защитными слоями;

4.6 сборку и тестирование полуэлементов с литиевым анодом в различных режимах работы, ресурс, поведение при нештатных ситуациях;

4.7 создание макетных образцов аккумуляторов с графитовым анодом на основе электродов с защитными слоями для проверки стойкости к нештатным ситуациям.

2.2 Описание предлагаемого решения

Описанная в обзоре литературы зависимость сопротивления некоторых типов проводящих полимеров от потенциала обладает характерными экстремумами. В одном диапазоне потенциалов такие полимеры обладают высокой электропроводностью, близкой к электропроводности металлов, а в другом диапазоне их свойства приближаются к изоляторам. Вместе с известными терморезистивными свойствами большинства проводящих полимеров это позволяет сформулировать цель работы – 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. Для этого нужно подобрать конкретный электропроводящий полимер и определить место расположения защитного слоя. Большинство коммерческих аккумуляторов содержат в качестве анодного материала графит, а в качестве катодного материала – литий-железофосфат или смешанные оксиды. Диапазон потенциалов работы графитового анода находится очень близко к потенциалу осаждения металлического лития. Процесс интеркаляции ионов лития в графит начинается при 0,25 и заканчивается при 0,01 В отн. Li/Li^+ . Такой диапазон потенциалов нахо-

дится за пределами области проводимости большинства известных проводящих полимеров. Поэтому размещение защитного слоя в аноде не позволило бы осуществить переход полимера из проводящего в изолирующее состояние, так как для этого требуется другой диапазон напряжений. Дополнительно, электропроводящие полимеры не способны длительно существовать в столь сильных восстановительных условиях, что привело бы к быстрому выходу из строя защитного слоя. Поэтому разместить полимерный слой стоит внутри катода. Коммерческие катодные материалы работают в диапазоне потенциалов от 2,5 В до 4,25 В, что соответствует зоне проводимости различных проводящих полимеров, таких как полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа.

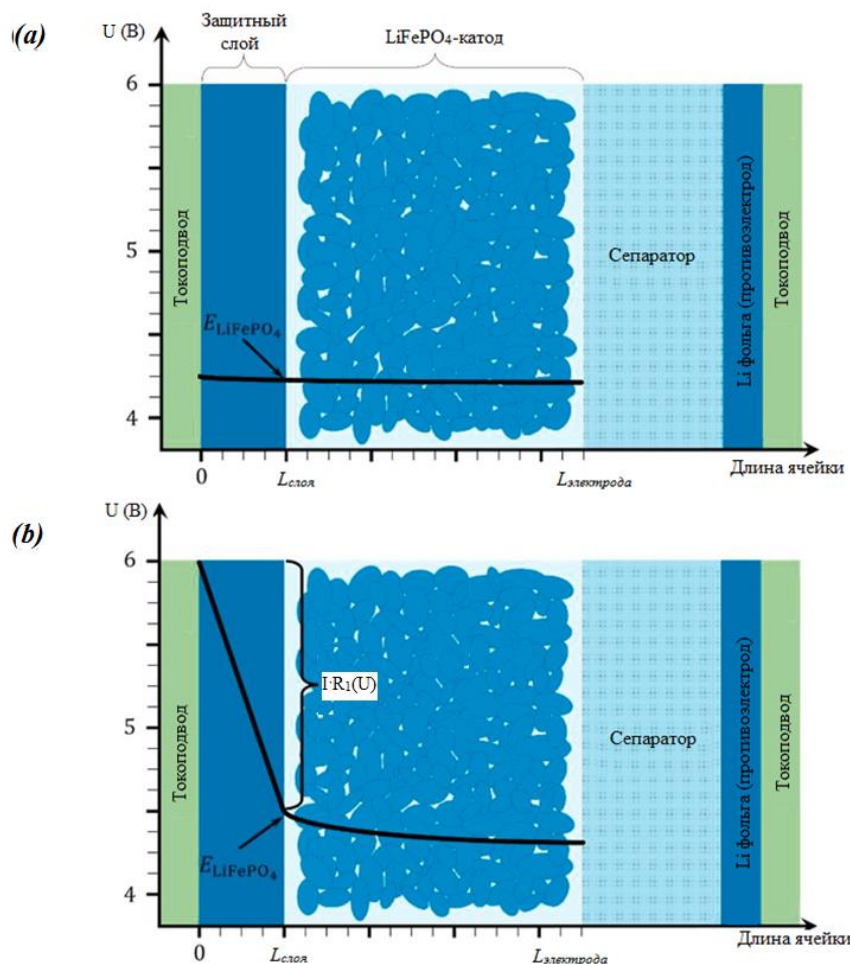
Для рационального подхода к отбору защитных полимерных материалов была разработана простая модель. При использовании этой модели стал возможен быстрый скрининг полимеров и расчёт толщины подслоя, требуемой для защиты аккумулятора от перезаряда и короткого замыкания.

Идеальный защитный слой, срабатывающий при повышении потенциала в случае перезаряда, не должен мешать работе ячейки, если её напряжение находится в пределах нормального рабочего диапазона. При повышении напряжения и достижении им определенного порогового значения увеличение сопротивления защитного слоя должно стать причиной немедленного разрыва электрической цепи. Другими словами, идеальный полимер должен переключаться с проводящего в изолирующее состояние при определенном пороговом значении потенциала, превышающем предел диапазона рабочих напряжений элемента. Однако сопротивление реальных материалов имеет конечную величину, что приводит к необходимости разработки критерия отбора, учитывающего величину скачка сопротивления материала.

Исходя из вышеизложенного, следует сформулировать требования к реальному материалу защитного слоя для защиты от перезаряда, на основе которых можно будет проводить отбор полимеров. Реальный полимер не может обладать нулевым сопротивлением даже в области максимальной электропроводности. Поэтому внутреннее сопротивление ячейки при внедрении защитного слоя полимера

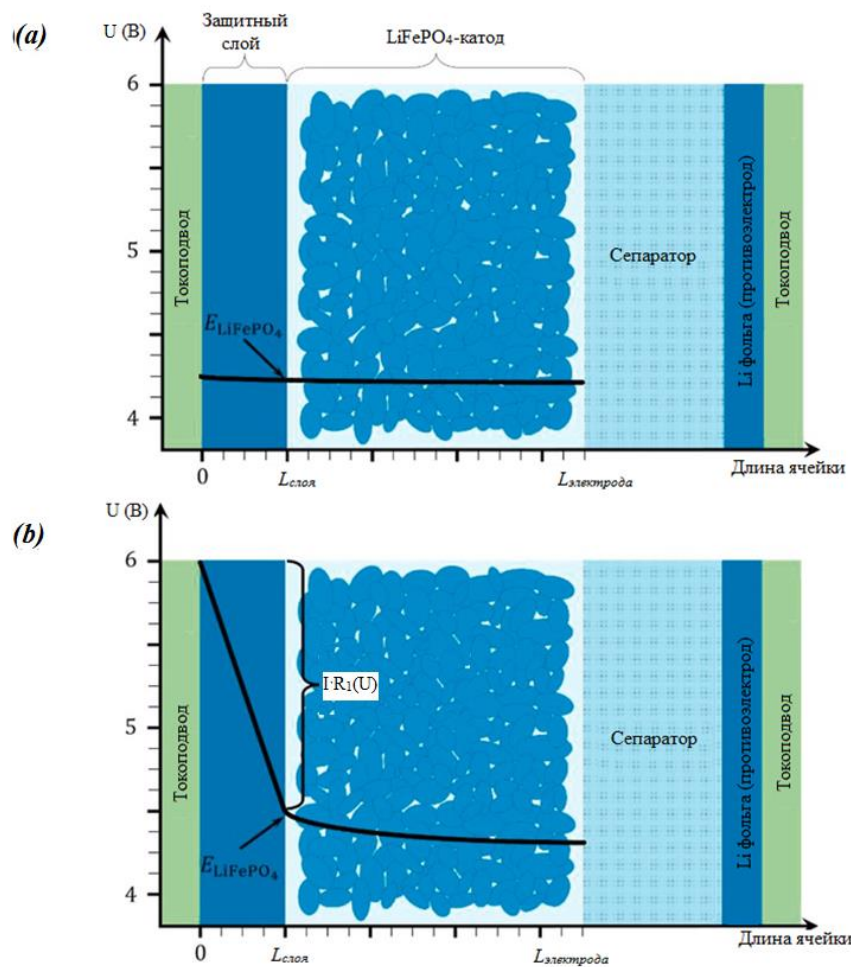
неизбежно возрастет. Можно ввести допустимые пределы изменения базовых электрохимических свойств ячейки:

При нормальном рабочем диапазоне напряжений максимальное падение напряжения (IR) ячейки не должно превышать 50 мВ (0,05 В) при токе 1 С (



1) Рисунок 16а). Это требование позволяет сохранить более 95% энергии защищенной ячейки по сравнению с незащищенной.

При пороговом напряжении перезаряда, равном, например, 4 В для ячейки на основе LFP, омическое падение напряжения в защитном слое ($IR_{\text{layer}}(U)$) должно сдвинуть напряжение ячейки до максимального значения, которое завершает перезаряд. В частности, сопротивление защитного слоя должно повышаться, вызывая сдвиг напряжения ячейки к значению напряжения отсечки, например, до 6 В, как это предложено в [187,188] (



2) Рисунок 16b).

3) Аналогичные изменения должны происходить при снижении напряжения ниже порогового значения (2,5 В), что определяет защиту ячейки от короткого замыкания.

Охарактеризуем падение потенциала в защитном слое (

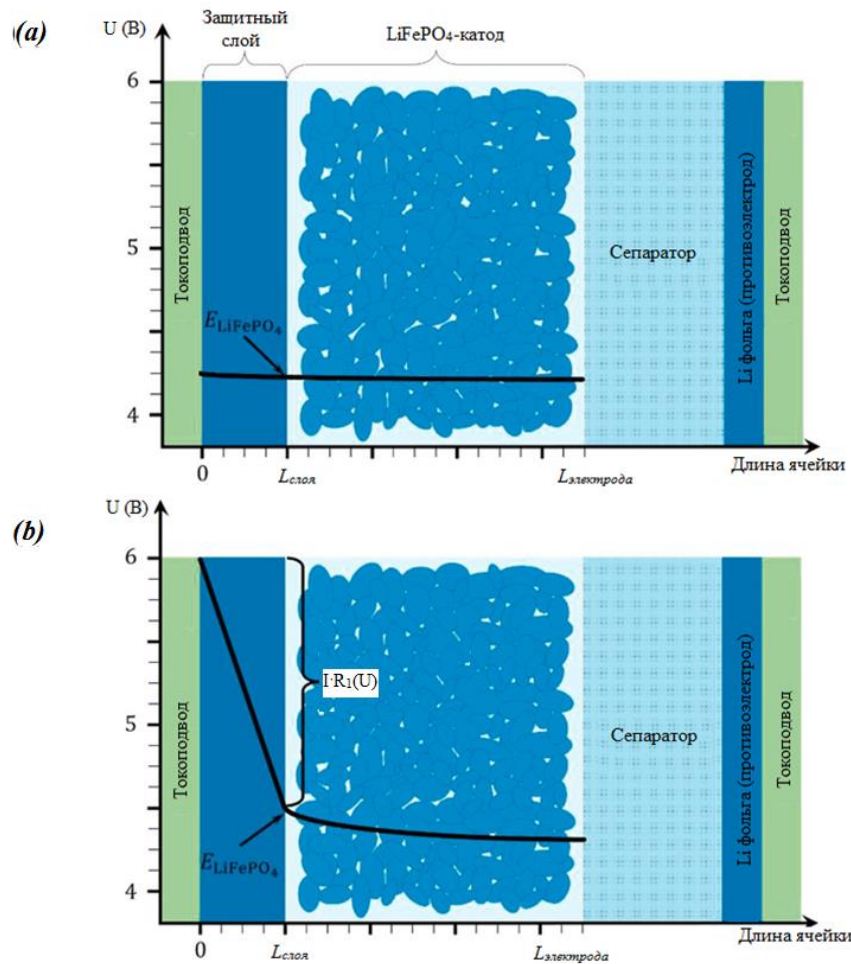


Рисунок 16) с помощью закона Ома, затем определим напряжение ячейки следующим уравнением:

$$U = E_{\text{LiFePO}_4} + I \cdot R_1(U) \quad (3)$$

где U -напряжение ячейки;

E_{LiFePO_4} - потенциал на границе между электродом (активной массой) и защитным слоем от перезаряда;

I -ток, проходящий через ячейку;

$R_1(U)$ - сопротивление защитного слоя, которое является функцией напряжения ячейки.

Пусть знак тока ячейки I положителен по заряду, тогда ранее сформулированные требования к эффективному защитному слою от перезаряда можно формализовать следующим образом:

$$\begin{cases} E_{\text{LiFePO}_4} \leq U - 0.05 \text{ V,} & \text{если } 2.5 \text{ V} < U < 4 \text{ V} \\ E_{\text{LiFePO}_4} \leq 4 \text{ V,} & \text{если } 4 \text{ V} < U < 6 \text{ V} \end{cases} \quad (4)$$

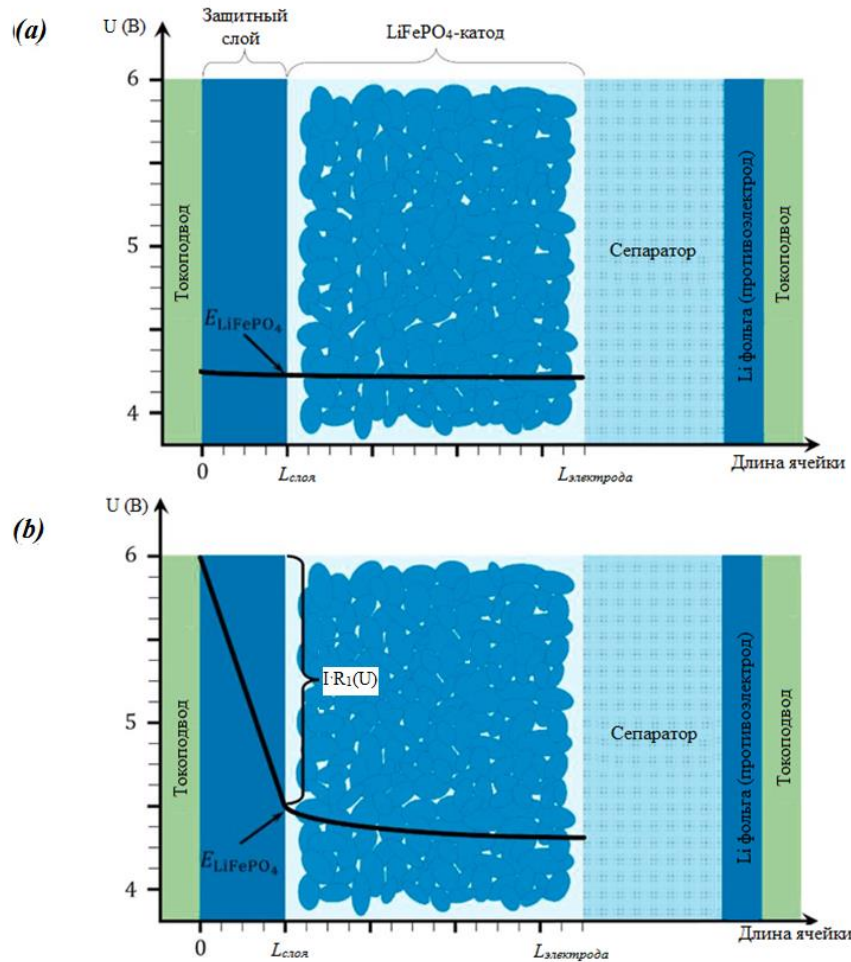


Рисунок 16 - Схематическое представление конфигурации полуячейки с защитным слоем в (а) нормальных условиях эксплуатации и (б) при перезаряде

Из уравнений (3) и (4) можно получить набор неравенств, описывающих граничные условия, которым должно удовлетворять сопротивление защитного слоя:

$$\begin{cases} I \cdot R_1^{\text{штатное}}(U) \leq 0.05 \text{ V,} & \text{если } 2.5 \text{ V} < U < 4 \text{ V} \\ I \cdot R_1^{\text{перезаряда}}(U) \geq 2 \text{ V,} & \text{если } 4 \text{ V} < U < 6 \text{ V} \end{cases} \quad (5)$$

Учитывая одинаковые значения тока перезаряда и тока заряда, можно показать, что решение системы неравенств (3) соответствует увеличению сопротивления слоя в 40 раз при переходе ячейки на режим перезаряда, т. е. $\alpha = \frac{R_1^{\text{перезаряда}}}{R_1^{\text{штатное}}} \geq 40$. Другими словами, 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. Толщина такого слоя должна зависеть от требуемого значения тока заряда ячейки. Зная целевое значение тока, из системы (3) можно получить оптимальные значения сопротивления слоя после срабатывания. Зная удельное сопротивление полимера, можно получить толщину слоя, необходимую для его эффективной работы.

Вид зарядно-разрядной кривой ячейки при токе 1С в зависимости от степени заряда смоделирован на Рисунок 17.

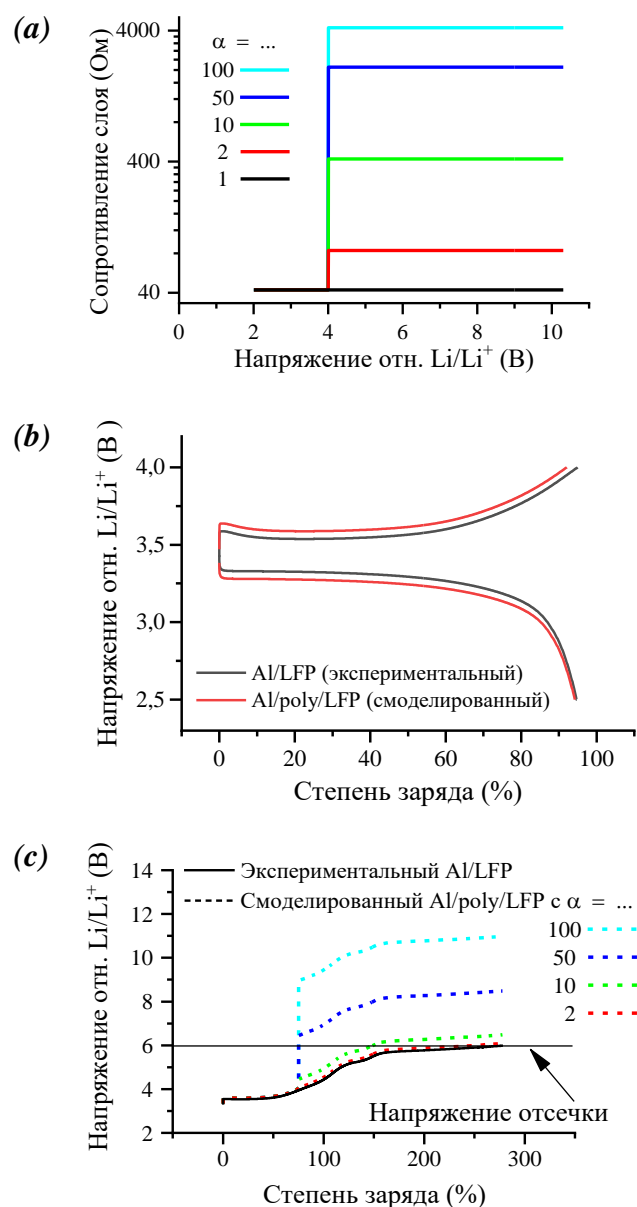


Рисунок 17 - Сопротивление слоя в виде простой ступенчатой функции, используемой для моделирования (a); экспериментальные зарядно-разрядные кривые аккумулятора типоразмера CR2032 на основе LFP (Al/LFP) с литиевым анодом при токе 1С и модельные зарядно-разрядные кривые для той же ячейки, защищенной полимерным слоем с переключаемым сопротивлением (Al/poly/LFP) для нормальных условий (b) и перезаряда (c) [98]

Для моделирования мы использовали кривую заряда-разряда ячейки CR2032 с током 1С (1,2 мА·см⁻²). Согласно уравнению (3), для электрода площадью 1 см² в такой ячейке нормальное сопротивление подслоя $R_1^{\text{штатное}}$ принимался равным 42 Ом. Расчет проводился в соответствии с уравнением (1) путем добавления члена

$I \cdot R_1(U)$ к экспериментальным кривым заряда-разряда и перезаряда до 6 В, полученным в незащищенном аккумуляторе с катодом на основе LFP. Для построения модели использовали неравенства (6), которые позволяют представить сопротивление слоя $R_1(U)$ в виде простой ступенчатой функции (Рисунок 17а).

Видно, что если $R_1(U)$ достаточно мал, чтобы увеличить поляризацию заряда или разряда не более чем на 50 мВ, то ячейка способна отдать более чем 95 % сохраненной энергии (Рисунок 17b). Рассматривая поведение незащищенной ячейки при перезаряде, можно наблюдать, что плато разложения электролита такой ячейки находится при 5-5,5 В (Рисунок 17c). К тому времени, когда напряжение достигает 6 В, ячейка потребит 300% от начальной номинальной емкости заряда. Моделируя поведение защищаемой ячейки, мы показали, что повышение напряжения ячейки вызвано падением члена IR - напряжения в слое без протекания побочных процессов. Например, 2-кратное увеличение сопротивления защитного слоя позволяет потреблять только 250% номинальной емкости ячейки до тех пор, пока напряжение ячейки не достигнет 6 В. Постепенно увеличивая сопротивление слоя, мы показали, что 50-кратного увеличения сопротивления достаточно для прекращения избыточного энергопотребления и возникновения побочных реакций внутри ячеек до тех пор, пока потенциал не достигнет значения отсечки.

Заключение

Анализ литературных данных позволил определить наиболее оптимальные полимеры для применения в качестве защитного слоя литий-ионного аккумулятора. В качестве таких полимеров будут использованы полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа. С практической точки зрения применение полимерных комплексов никеля с лигандами саленового типа позволит создавать безопасные литий-ионные аккумуляторы, удовлетворяющие нуждам широкого спектра потребителей: военные и силовые структуры, электротранспорт, гражданский сектор, электроника и другие, где требуются защищенные аккумуляторы. Созданная математическая модель поведения аккумулятора с таким защитным слоем при перезаряде и в нормальном режиме работы говорит о том, что полимерные комплексы никеля с лигандами саленового типа будут подходящим решением для повышения безопасности всех доступных коммерческих электродных материалов.

Список сокращений и условных обозначений

АН	ацетонитрил
ДМК	диметилкарбонат
ДЭК	диэтилкарбонат
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
КЗ	короткое замыкание
ЛИА	литий-ионные
ПЗБТ	поли(3-бутилтиофен)
ПВДФ	поли(1,1-дифторэтилен)
ПДОФ	поли(9,9-диоктилфлуорен)
ПК	пропиленкарбонат
ПМ	полимерные
ПММА	поли(метилметакрилат)
ПМЭГФ	поли(2-метокси-5-(2-этилгексил)окси-1,4-фениленвинилен)
ПНИПАМ	поли(N-проп-2-илакриламид-со-акриламид)
ПЗОПи	поли(3-октилпиррол)
ПП	полипропилен
ПТК	положительный
ПЗФТ	поли(3-фенилтиофен)
ПТФЕ	поли(тетрафторэтилен)
СТА	синхронный термический анализ
ТФА	трифениламин
ПЭ	полиэтилен
ПЭО	поли(этиленоксид)
ЭК	этиленкарбонат
ЭС	эпоксидная

Список литературы

1. Omariba Z.B., Zhang L., Sun D. Review on health management system for lithium-ion batteries of electric vehicles // *Electron. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2018. Vol. 7, № 5. P. 72.
2. Боровиков П.В., Степичев М.М., Гетманова Н.Ю., Шульга Р.Н. Накопитель электроэнергии на основе литий-ионных аккумуляторов мегаваттного класса мощности // *Электротехника, энергоэнергетика, электротехническая промышленность*. 2017. Vol. 3. P. 38–43.
3. Груздев А.И. Опыт создания батарей на базе литий-ионных аккумуляторов большой ёмкости // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Vol. 11, № 3. P. 128–135.
4. Ziegler M.S., Trancik J.E. Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 14, № 4. P. 1635–1651.
5. Beletskii E. V, Alekseeva E. V, Levin O. V. Variable resistance materials for lithium-ion batteries // *Russ Chem Rev.* 2022. Vol. 91, № 3. P. RCR5030.
6. Lee D. Status report on high energy density batteries project. Division of Electrical Engineering and Fire Science. Consumer Product Safety Commission (US). Rockville MD, 2018.
7. Lu L., Han X., Li J., Hua J., Ouyang M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 226. P. 272–288.
8. Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47, № 9. P. 1423–1439.
9. Matsuo Y., Fumita K., Fukutsuka T., Sugie Y., Koyama H., Inoue K. Butyrolactone derivatives as electrolyte additives for lithium-ion batteries with graphite anodes // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 373–377.
10. Komaba S., Kaplan B., Ohtsuka T., Kataoka Y., Kumagai N., Groult H. Inorganic electrolyte additives to suppress the degradation of graphite anodes by dissolved Mn(II) for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 378–382.
11. Abraham K., M. Pasquariello D., B. Willstaedt E. N-butylferrocene for overcharge protection of secondary lithium batteries // *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*. 1990. Vol. 137. 1856–1857 p.

12. Halpert G., Surampudi S., Shen D., Huang C.-K., Narayanan S., Vamos E., Perrone D. Status of the development of rechargeable lithium cells // *Space Electrochemical Research and Technology*. 1993. Vol. 1. 85–95 p.
13. M. Moshurchak L., M. Lamanna W., Bulinski M., L. Wang R., R. Garsuch R., Jiang J., Magnuson D., Triemert M., R. Dahn J. High-Potential Redox Shuttle for Use in Lithium-Ion Batteries // *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*. 2009. Vol. 156.
14. Moshurchak L.M., Buhrmester C., Dahn J.R. Triphenylamines as a Class of Redox Shuttle Molecules for the Overcharge Protection of Lithium-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2008. Vol. 155, № 2. P. A129.
15. Feng X.M., Ai X.P., Yang H.X. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2004. Vol. 34, № 12. P. 1199–1203.
16. Tobishima S., Ogino Y., Watanabe Y. Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells // *J. Appl. Electrochem.* 2003. Vol. 33, № 2. P. 143–150.
17. Yao X.L., Xie S., Chen C.H., Wang Q.S., Sun J.H., Li Y.L., Lu S.X. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 144, № 1. P. 170–175.
18. Xiang H.F., Jin Q.Y., Chen C.H., Ge X.W., Guo S., Sun J.H. Dimethyl methylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174, № 1. P. 335–341.
19. Hyung Y.E., Vissers D.R., Amine K. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 383–387.
20. Kalhoff J., Kim G.-T., Passerini S., Appetecchi G. Safety Assessment of Ionic Liquid-Based Lithium-Ion Battery Prototypes // *Journal of Power and Energy Engineering*. 2016. Vol. 04. 9–18 p.
21. Wong D.H.C., Thelen J.L., Fu Y., Devaux D., Pandya A.A., Battaglia V.S., Balsara N.P., DeSimone J.M. Nonflammable perfluoropolyether-based electrolytes for lithium batteries // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014. Vol. 111, № 9. P. 3327 LP – 3331.
22. Kanno R., Murayama M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li₂S-GeS₂-P₂S₅ System // *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*. 2001. Vol. 148.
23. Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate // *Solid State Commun.* 1993. Vol. 86, № 10. P. 689–693.

24. Alpen U. v, Rabenau A., Talat G.H. Ionic conductivity in Li₃N single crystals // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 1977. Vol. 30, № 12. P. 621–623.
25. Li H., Zhang X., Zhang C., Cao Y., Yang H., Ai X., Zhong F. Building a Thermal Shutdown Cathode for Li-Ion Batteries Using Temperature-Responsive Poly (3-Dodecylthiophene) // *Energy Technol.* Wiley Online Library, 2020. Vol. 8, № 7. P. 2000365.
26. Zhang H., Pang J., Ai X., Cao Y., Yang H., Lu S. Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 187. P. 173–178.
27. Vereshchagin A.A., Vlasov P.S., Konev A.S., Yang P., Grechishnikova G.A., Levin O. V. Novel highly conductive cathode material based on stable-radical organic framework and polymerized nickel complex for electrochemical energy storage devices // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 295. P. 1075–1084.
28. Kolchanov D.S., Mitrofanov I., Kim A., Koshtyal Y., Rummyantsev A., Sergeeva E., Vinogradov A., Popovich A., Maximov M.Y. Inkjet Printing of Li-Rich Cathode Material for Thin-Film Lithium-Ion Microbatteries // *Energy Technol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 8, № 3. P. 1901086.
29. Hyung Y.E., Vissers D.R., Amine K. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 383–387.
30. Blueocean R., Kim Y., Yoon H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers // *Polymers (Basel).* 2017. Vol. 9. P. 150.
31. Patel S.N., Javier A.E., Balsara N.P. Electrochemically Oxidized Electronic and Ionic Conducting Nanostructured Block Copolymers for Lithium Battery Electrodes // *ACS Nano.* American Chemical Society, 2013. Vol. 7, № 7. P. 6056–6068.
32. Wang Q., Ping P., Zhao X., Chu G., Sun J., Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 208. P. 210–224.
33. Mikolajczak C., Kahn M., White K., Long R.T.. *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment.* 1st ed. New York, NY: Springer, 2011. 43–55 p.
34. Wang Q., Mao B., Stolarov S.I., Sun J. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies // *Prog. Energy Combust. Sci.* Pergamon, 2019. Vol. 73. P. 95–131.
35. Feng X., Zheng S., Ren D., He X., Wang L., Cui H., Liu X., Jin C., Zhang F., Xu C., Hsu H., Gao S., Chen T., Li Y., Wang T., Wang H., Li M., Ouyang M. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database // *Appl. Energy.* 2019. Vol. 246. P. 53–64.

36. Wang Z., Yuan J., Zhu X., Wang H., Huang L., Wang Y., Xu S. Overcharge-to-thermal-runaway behavior and safety assessment of commercial lithium-ion cells with different cathode materials: A comparison study // *J. Energy Chem.* 2021. Vol. 55. P. 484–498.
37. Zhang Z., Du Z., Han Z., Wang H., Wang S. Temperature characteristics of lithium iron phosphate power batteries under overcharge // *Int. J. Energy Res.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 44, № 14. P. 11840–11851.
38. Kalogirou S. McEvoy's handbook of photovoltaics: fundamentals and applications. Academic Press, 2017. 789 p.
39. Ma T., Wu S., Wang F., Lacap J., Lin C., Liu S., Wei M., Hao W., Wang Y., Park J.W. Degradation Mechanism Study and Safety Hazard Analysis of Overdischarge on Commercialized Lithium-ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 50. P. 56086–56094.
40. Juarez-Robles D., Vyas A.A., Fear C., Jeevarajan J.A., Mukherjee P.P. Overdischarge and Aging Analytics of Li-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* IOP Publishing, 2020. Vol. 167, № 9. P. 090558.
41. Ren D., Feng X., Liu L., Hsu H., Lu L., Wang L., He X., Ouyang M. Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition // *Energy Storage Mater.* 2021. Vol. 34. P. 563–573.
42. Zavalis T.G., Behm M., Lindbergh G. Investigation of Short-Circuit Scenarios in a Lithium-Ion Battery Cell // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2012. Vol. 159, № 6. P. A848–A859.
43. Liu K., Liu Y., Lin D., Pei A., Cui Y. Materials for lithium-ion battery safety // *Sci. Adv.* 2018. Vol. 4, № 6.
44. Chen Y., Kang Y., Zhao Y., Wang L., Liu J., Li Y., Liang Z., He X., Li X., Tavajohi N., Li B. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards // *J. Energy Chem.* 2021. Vol. 59. P. 83–99.
45. Mao N., Wang Z.-R., Chung Y.-H., Shu C.-M. Overcharge cycling effect on the thermal behavior, structure, and material of lithium-ion batteries // *Appl. Therm. Eng.* 2019. Vol. 163. P. 114147.
46. Ren D., Feng X., Lu L., He X., Ouyang M. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions // *Appl. Energy.* 2019. Vol. 250. P. 323–332.
47. Belov D., Yang M.-H. Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery // *Solid State Ionics.* 2008. Vol. 179, № 27. P. 1816–1821.

48. Mao B., Chen H., Cui Z., Wu T., Wang Q. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2018. Vol. 122. P. 1103–1115.
49. Wang D., Zheng L., Li X., Du G., Zhang Z., Feng Y., Jia L., Dai Z. Effects of Overdischarge Rate on Thermal Runaway of NCM811 Li-Ion Batteries // *Energies* . 2020. Vol. 13, № 15.
50. Ouyang D., He Y., Chen M., Liu J., Wang J. Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and overcharge conditions // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. Vol. 132, № 1. P. 65–75.
51. Feng X., Ren D., He X., Ouyang M. Mitigating Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries // *Joule.* 2020. Vol. 4, № 4. P. 743–770.
52. Sahraei E., Campbell J., Wierzbicki T. Modeling and short circuit detection of 18650 Li-ion cells under mechanical abuse conditions // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 220. P. 360–372.
53. Balakrishnan P., Ramesh R., Kumar P. Safety mechanisms in lithium-ion batteries // *J. Power Sources - J POWER SOURCES.* 2006. Vol. 155. P. 401–414.
54. Wang Q., Ping P., Sun J. Catastrophe analysis of cylindrical lithium ion battery // *Nonlinear Dyn.* 2010. Vol. 61, № 4. P. 763–772.
55. Kumaresan K., Sikha G., White R.E. Thermal Model for a Li-Ion Cell // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society,* 2008. Vol. 155, № 2. P. A164.
56. Huang Y., Lu Y., Huang R., Chen J., Chen F., Liu Z., Yu X., Roskilly A.P. Study on the thermal interaction and heat dissipation of cylindrical Lithium-Ion Battery cells // *Energy Procedia.* 2017. Vol. 142. P. 4029–4036.
57. Wu M.-S., Liu K.H., Wang Y.-Y., Wan C.-C. Heat dissipation design for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 109, № 1. P. 160–166.
58. Feng X., Ouyang M., Liu X., Lu L., Xia Y., He X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review // *Energy Storage Mater.* 2017. Vol. 10.
59. Jindal P., Bhattacharya J. Review—Understanding the Thermal Runaway Behavior of Li-Ion Batteries through Experimental Techniques // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society,* 2019. Vol. 166, № 10. P. A2165–A2193.
60. Chombo P.V., Laonual Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery // *J. Power Sources. Elsevier,* 2020. Vol. 478. P. 228649.
61. Huang L., Zhang Z., Wang Z., Zhang L., Zhu X., Dorrell D.D. Thermal runaway behavior during overcharge for large-format Lithium-ion batteries with different packaging patterns // *J. Energy Storage.* 2019. Vol. 25. P. 100811.

62. Wang X., Chen L., Tao W., Principle A.B. 2017 IEEE Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2). 2018.
63. Spotnitz R., Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells // J. Power Sources. 2003. Vol. 113, № 1. P. 81–100.
64. Thangavel N.K., Mundhe S., Islam M.M., Newaz G., Arava L.M.R. Probing of internal short circuit in lithium-ion pouch cells by electrochemical impedance spectroscopy under mechanical abusive conditions // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2021. Vol. 167, № 16. P. 160553.
65. Guo G., Long B., Cheng B., Zhou S., Xu P., Cao B. Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 8. P. 2393–2398.
66. Kim G.-H., Pesaran A., Spotnitz R. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells // J. Power Sources. 2007. Vol. 170, № 2. P. 476–489.
67. Lyu P., Liu X., Qu J., Zhao J., Huo Y., Qu Z., Rao Z. Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage // Energy Storage Mater. 2020. Vol. 31. P. 195–220.
68. Hundekar P., Jain R., Lakhnot A.S., Koratkar N. Recent advances in the mitigation of dendrites in lithium-metal batteries // J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2020. Vol. 128, № 1. P. 010903.
69. Wang S., Rafiz K., Liu J., Jin Y., Lin J.Y.S. Effects of lithium dendrites on thermal runaway and gassing of LiFePO₄ batteries // Sustain. Energy Fuels. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 4, № 5. P. 2342–2351.
70. Wen J., Yu Y., Chen C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions // Mater. Express. 2012. Vol. 2, № 3. P. 197–212.
71. Arai J., Okada Y., Sugiyama T., Izuka M., Gotoh K., Takeda K. In situ solid state ⁷Li NMR observations of lithium metal deposition during overcharge in lithium ion batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2015. Vol. 162, № 6. P. A952.
72. Richard M.N., Dahn J.R. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 1999. Vol. 146, № 6. P. 2068.
73. Gachot G., Grugeon S., Eshetu G.G., Mathiron D., Ribièrè P., Armand M., Laruelle S. Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 83. P. 402–409.
74. Jiang J., Dahn J.R. Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC₆ // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49, № 26. P. 4599–4604.

75. Richard M.N., Dahn J.R. Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. II. Modeling the Results and Predicting Differential Scanning Calorimeter Curves // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 1999. Vol. 146, № 6. P. 2078–2084.
76. Kriston A., Kersys A., Antonelli A., Ripplinger S., Holmstrom S., Trischler S., Döring H., Pfrang A. Initiation of thermal runaway in Lithium-ion cells by inductive heating // *J. Power Sources*. 2020. Vol. 454. P. 227914.
77. Zhang C., Li H., Wang S., Cao Y., Yang H., Ai X., Zhong F. A polyethylene microsphere-coated separator with rapid thermal shutdown function for lithium-ion batteries // *J. Energy Chem*. 2020. Vol. 44. P. 33–40.
78. Roth E.P., Doughty D.H., Pile D.L. Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174, № 2. P. 579–583.
79. Ping P., Wang Q., Huang P., Sun J., Chen C. Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method // *Appl. Energy*. 2014. Vol. 129. P. 261–273.
80. Duh Y.-S., Liu X., Jiang X., Kao C.-S., Gong L., Shi R. Thermal kinetics on exothermic reactions of a commercial LiCoO₂ 18650 lithium-ion battery and its components used in electric vehicles: A review // *J. Energy Storage*. 2020. Vol. 30. P. 101422.
81. Wei Z., Cao H., Liang C., Wang Z., Feng L., Wang Q., Sun J. Experimental Study on Pyrolysis Kinetics and Thermal Stability of Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ Cathode Material at Different State of Charge // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2021. Vol. 168, № 2. P. 20522.
82. Bak S.-M., Hu E., Zhou Y., Yu X., Senanayake S.D., Cho S.-J., Kim K.-B., Chung K.Y., Yang X.-Q., Nam K.-W. Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials Studied by Combined In Situ Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2014. Vol. 6, № 24. P. 22594–22601.
83. Duan J., Tang X., Dai H., Yang Y., Wu W., Wei X., Huang Y. Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review // *Electrochem. Energy Rev.* 2020. Vol. 3, № 1. P. 1–42.
84. Mauger A., Julien C.M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? // *Ionics (Kiel)*. 2017. Vol. 23, № 8. P. 1933–1947.
85. Roth E.P., Orendorff C.J. How Electrolytes Influence Battery Safety // *Interface Mag.* The Electrochemical Society, 2012. Vol. 21, № 2. P. 45–49.
86. Tian X., Yi Y., Fang B., Yang P., Wang T., Liu P., Qu L., Li M., Zhang S. Design Strategies of Safe Electrolytes for Preventing Thermal Runaway in Lithium Ion

- Batteries // Chem. Mater. American Chemical Society, 2020. Vol. 32, № 23. P. 9821–9848.
87. Mohamed N., Allam N.K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 10, № 37. P. 21662–21685.
 88. Zhang S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 164, № 1. P. 351–364.
 89. Lu Z., Sui F., Miao Y.-E., Liu G., Li C., Dong W., Cui J., Liu T., Wu J., Yang C. Polyimide separators for rechargeable batteries // J. Energy Chem. 2021. Vol. 58. P. 170–197.
 90. Costa C.M., Lanceros-Mendez S. Recent advances on battery separators based on poly(vinylidene fluoride) and its copolymers for lithium-ion battery applications // Curr. Opin. Electrochem. 2021. Vol. 29. P. 100752.
 91. Abudakka M., Decker D.S., Sutherlin L.T., Teeters D. Ceramic/polymer interpenetrating networks exhibiting increased ionic conductivity with temperature control of ion conduction for thermal runaway protection // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39, № 6. P. 2988–2996.
 92. Yang H., Liu Z., Chandran B.K., Deng J., Yu J., Qi D., Li W., Tang Y., Zhang C., Chen X. Self-Protection of Electrochemical Storage Devices via a Thermal Reversible Sol-Gel Transition // Adv. Mater. Wiley-VCH Verlag, 2015. Vol. 27, № 37. P. 5593–5598.
 93. Zheng G., Zhang W., Huang X. Lithium-Ion Battery Electrochemical-Thermal Model Using Various Materials as Cathode Material: A Simulation Study // ChemistrySelect. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 3, № 41. P. 11573–11578.
 94. Mendoza-Hernandez O.S., Ishikawa H., Nishikawa Y., Maruyama Y., Umeda M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge // J. Power Sources. 2015. Vol. 280. P. 499–504.
 95. Ji W., Wang F., Liu D., Qian J., Cao Y., Chen Z., Yang H., Ai X. Building thermally stable Li-ion batteries using a temperature-responsive cathode // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 29. P. 11239–11246.
 96. Li H., Wang F., Zhang C., Ji W., Qian J., Cao Y., Yang H., Ai X. A temperature-sensitive poly(3-octylpyrrole)/carbon composite as a conductive matrix of cathodes for building safer Li-ion batteries // Energy Storage Mater. 2019. Vol. 17. P. 275–283.
 97. Xia L., Li S.-L., Ai X.-P., Yang H.-X., Cao Y.-L. Temperature-sensitive cathode materials for safer lithium-ion batteries // Energy Environ. Sci. The Royal Society

- of Chemistry, 2011. Vol. 4, № 8. P. 2845–2848.
98. Beletskii E. V., Fedorova A.A., Lukyanov D.A., Kalnin A.Y., Ershov V.A., Danilov S.E., Spiridonova D. V., Alekseeva E. V., Levin O. V. Switchable resistance conducting-polymer layer for Li-ion battery overcharge protection // *J. Power Sources*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 490. P. 229548.
 99. Jin H.-Z., Han X.-F., Radjenovic P.M., Tian J.-H., Li J.-F. Facile and Effective Positive Temperature Coefficient (PTC) Layer for Safer Lithium-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. American Chemical Society, 2021. Vol. 125, № 3. P. 1761–1766.
 100. Chen Z., Hsu P.-C., Lopez J., Li Y., To J.W.F., Liu N., Wang C., Andrews S.C., Liu J., Cui Y., Bao Z. Fast and reversible thermoresponsive polymer switching materials for safer batteries // *Nat. Energy*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 1. P. 15009.
 101. Heaney M.B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor–insulator composite // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 1996. Vol. 69, № 17. P. 2602–2604.
 102. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites: Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect // *Carbon* N. Y. 2001. Vol. 39, № 3. P. 375–382.
 103. Liang J.-Z., Yang Q.-Q. Effects of carbon fiber content and size on electric conductive properties of reinforced high density polyethylene composites // *Compos. Part B Eng.* 2017. Vol. 114. P. 457–466.
 104. Zhang M., Jia W., Chen X. Influences of crystallization histories on PTC/NTC effects of PVDF/CB composites // *J. Appl. Polym. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd, 1996. Vol. 62, № 5. P. 743–747.
 105. Kono A., Shimizu K., Nakano H., Goto Y., Kobayashi Y., Ougizawa T., Horibe H. Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in Ni particle-dispersed PVDF composites // *Polymer (Guildf)*. 2012. Vol. 53, № 8. P. 1760–1764.
 106. Huang X., Zhi C. *Polymer nanocomposites* // doi. Springer, 2016. Vol. 10. P. 83.
 107. Beletskii E., Ershov V., Danilov S., Lukyanov D., Alekseeva E., Levin O. Resistivity-Temperature Behavior of Intrinsically Conducting Bis(3-methoxysalicylideniminato)nickel Polymer // *Polymers* . 2020. Vol. 12, № 12.
 108. Wang Y., Rubner M.F. Stability studies of the electrical conductivity of various poly(3-alkylthiophenes) // *Synth. Met.* 1990. Vol. 39, № 2. P. 153–175.
 109. Loponen M.T., Taka T., Laakso J., Väkiparta K., Suuronen K., Valkeinen P., Österholm J.-E. Doping and dedoping processes in poly (3-alkylthiophenes) // *Synth. Met.* 1991. Vol. 41, № 1. P. 479–484.

110. Pei Q., Inganäs O., Gustafsson G., Granström M., Andersson M., Hjertberg T., Wennerström O., Österholm J.E., Laakso J., Järvinen H. The routes towards processible and stable conducting poly(thiophene)s // *Synth. Met.* 1993. Vol. 55, № 2. P. 1221–1226.
111. Szabo L., Čík G., Sitek J., Seberíni M. Stability increase of poly (3-hexadecylthiophene) doped with FeCl₃ in an atmosphere of selected gases (O₂, SO₂, NO₂) and water vapour by γ -radiation // *Synth. Met.* 1997. Vol. 88, № 1. P. 79–83.
112. Koizumi H., Dougauchi H., Ichikawa T. Mechanism of Dedoping Processes of Conducting Poly(3-alkylthiophenes) // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2005. Vol. 109, № 32. P. 15288–15290.
113. Ando E., Onodera S., Iino M., Ito O. Electric conductivity changes of polypyrrole and polythiophene films with heat-treatment // *Carbon N. Y.* 2001. Vol. 39, № 1. P. 101–108.
114. Kim J.H., Cho H.-N., Kim S.H., Kim J.Y. PTC behavior of polymer composites containing ionomers upon electron beam irradiation // *Macromol. Res.* 2004. Vol. 12, № 1. P. 53–62.
115. Feng X.M., Ai X.P., Yang H.X. A positive-temperature-coefficient electrode with thermal cut-off mechanism for use in rechargeable lithium batteries // *Electrochem. commun.* 2004. Vol. 6, № 10. P. 1021–1024.
116. Zhong H., Kong C., Zhan H., Zhan C., Zhou Y. Safe positive temperature coefficient composite cathode for lithium ion battery // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 216. P. 273–280.
117. Xia L., Zhu L., Zhang H., Ai X. A positive-temperature-coefficient electrode with thermal protection mechanism for rechargeable lithium batteries // *Chinese Sci. Bull.* 2012. Vol. 57, № 32. P. 4205–4209.
118. Li J., Chen J., Lu H., Jia M., Jiang L., Lai Y., Zhang Z. A Positive-Temperature-Coefficient Layer Based on Ni-Mixed Poly(Vinylidene Fluoride) Composites for LiFePO₄ Electrode // *International Journal of Electrochemical Science.* 2013. Vol. 8. 5223–5231 p.
119. Zhang X., Zheng S., Zou H., Zheng X., Liu Z., Yang W., Yang M. Two-step positive temperature coefficient effect with favorable reproducibility achieved by specific “island-bridge” electrical conductive networks in HDPE/PVDF/CNF composite // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2017. Vol. 94. P. 21–31.
120. Zhang X., Zheng X., Ren D., Liu Z., Yang W., Yang M. Unusual positive temperature coefficient effect of polyolefin/carbon fiber conductive composites // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 164. P. 587–590.
121. Kise M., Yoshioka S., Hamano K., Kuriki H., Nishimura T., Urushibata H.

- Alternating Current Impedance Behavior and Overcharge Tolerance of Lithium-Ion Batteries Using Positive Temperature Coefficient Cathodes // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2006. Vol. 153, № 6. P. A1004.
122. Kise M., Yoshioka S., Hamano K., Takemura D., Nishimura T., Urushibata H., Yoshiyasu H. Development of new safe electrode for lithium rechargeable battery // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 146, № 1. P. 775–778.
 123. Kise M., Yoshioka S., Hamano K., Kuriki H., Nishimura T., Urushibata H., Yoshiyasu H. Effect of the Addition of Conductive Material to Positive Temperature Coefficient Cathodes of Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 2005. Vol. 152, № 8. P. A1516.
 124. Kise M., Yoshioka S., Kuriki H. Relation between composition of the positive electrode and cell performance and safety of lithium-ion PTC batteries // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174, № 2. P. 861–866.
 125. Baginska M., Blaiszik B., Merriman R., Sottos N., Moore J., White S. Autonomic Shutdown of Lithium-Ion Batteries Using Thermoresponsive Microspheres // *Adv. Energy Mater.* 2012. Vol. 2.
 126. Deng Y., Wang Z., Ma Z., Nan J. Positive-Temperature-Coefficient Graphite Anode as a Thermal Runaway Firewall to Improve the Safety of LiCoO₂/Graphite Batteries under Abusive Conditions // *Energy Technol.* 2020. Vol. 8, № 3. P. 1901037.
 127. Liao H., Zhang H., Qin G., Hong H., Li Z., Lin Y., Li L. Novel Core–Shell PS-co-PBA@SiO₂ Nanoparticles Coated on PP Separator as “Thermal Shutdown Switch” for High Safety Lithium-Ion Batteries // *Macromol. Mater. Eng.* John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 302, № 11. P. 1700241.
 128. Kingsborough R.P., Swager T.M. Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylideneimine)s: Correlation between Structure and Electronic Properties // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1999. Vol. 121, № 38. P. 8825–8834.
 129. Beletskii E. V, Volosatova Y.A., Eliseeva S.N., Levin O. V. The Effect of Electrode Potential on the Conductivity of Polymer Complexes of Nickel with Salen Ligands // *Russ. J. Electrochem.* 2019. Vol. 55, № 4. P. 339–345.
 130. Karlsson C., Suga T., Nishide H. Quantifying TEMPO Redox Polymer Charge Transport toward the Organic Radical Battery // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9.
 131. Heinze J., Frontana-Urbe B.A., Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2010. Vol. 110, № 8. P. 4724–4771.
 132. Белецкий Е.В., Алексеева Е.В., Левин О.В. Материалы с переменным

сопротивлением для литий-ионных аккумуляторов // RUSS CHEM REV. 2022. Vol. 91, № 3. P. RCR5030.

133. E. Thomas-Alyea K., Newman J., Chen G., J. Richardson T. Modeling the Behavior of Electroactive Polymers for Overcharge Protection of Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. - J Electrochem SOC. 2004. Vol. 151.
134. Chen G., Richardson T.J. Overcharge Protection for Rechargeable Lithium Batteries Using Electroactive Polymers // Electrochem. Solid-State Lett. The Electrochemical Society, 2004. Vol. 7, № 2. P. A23.
135. Xiao L.F., Ai X.P., Cao Y.L., Wang Y.D., Yang H.X. A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries // Electrochem. commun. 2005. Vol. 7, № 6. P. 589–592.
136. Chen G., Richardson T.J. Overcharge Protection for 4 V Lithium Batteries at High Rates and Low Temperatures // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2010. Vol. 157, № 6. P. A735.
137. Wang B., Richardson T.J., Chen G. Stable and high-rate overcharge protection for rechargeable lithium batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 15, № 18. P. 6849–6855.
138. Wang B., Richardson T.J., Chen G. Electroactive Polymer Fiber Separators for Stable and Reversible Overcharge Protection in Rechargeable Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2014. Vol. 161, № 6. P. A1039–A1044.
139. Li S.L., Xia L., Zhang H.Y., Ai X.P., Yang H.X., Cao Y.L. A poly(3-decyl thiophene)-modified separator with self-actuating overcharge protection mechanism for LiFePO₄-based lithium ion battery // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, № 16. P. 7021–7024.
140. Feng X.M., Zheng J.Y., Zhang J.J., Li R.F., Li Z.J. Copolymerization of polytriphenylamine with coumarin to improve the oxidation potential and LiFePO₄ battery overcharge tolerance // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54, № 16. P. 4036–4039.
141. Chen G., Richardson T.J. Overcharge Protection for High Voltage Lithium Cells Using Two Electroactive Polymers // Electrochem. Solid-State Lett. The Electrochemical Society, 2006. Vol. 9, № 1. P. A24.
142. Feng J.K., Ai X.P., Cao Y.L., Yang H.X. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery // J. Power Sources. 2006. Vol. 161, № 1. P. 545–549.
143. Zhang H., Cao Y., Yang H., Lu S., Ai X. A redox-active polythiophene-modified separator for safety control of lithium-ion batteries // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2013. Vol. 51.

144. Zhang K., Xiao W., Liu J., Yan C. Advanced poly(vinyl alcohol) porous separator with overcharge protection function for lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2019. Vol. 23, № 10. P. 2853–2862.
145. Ofer D., Crooks R.M., Wrighton M.S. Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles, and polyaniline: finite windows of high conductivity // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1990. Vol. 112, № 22. P. 7869–7879.
146. Zotti G., Schiavon G. Evolution of in situ conductivity of polythiophene deposits by potential cycling // *Synth. Met.* 1990. Vol. 39, № 2. P. 183–190.
147. Mao H., Pickup P.G. In situ measurement of the conductivity of polypyrrole and poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium]⁺ as a function of potential by mediated voltammetry. Redox conduction or electronic conduction? // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1990. Vol. 112, № 5. P. 1776–1782.
148. Brédas J.L., Chance R.R., Silbey R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1982. Vol. 26, № 10. P. 5843–5854.
149. Stafström S., Brédas J.L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huang W.S., MacDiarmid A.G. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1987. Vol. 59, № 13. P. 1464–1467.
150. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. Optical properties of conducting polymers // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 1988. Vol. 88, № 1. P. 183–200.
151. Zotti G., Schiavon G. Spin and spinless conductivity in polypyrrole. Evidence for mixed-valence conduction // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 1991. Vol. 3, № 1. P. 62–65.
152. Gustafsson J.C., Inganäs O., Andersson A.M. Conductive polyheterocycles as electrode materials in solid state electrochromic devices // *Synth. Met.* 1994. Vol. 62, № 1. P. 17–21.
153. Casado N., Mecerreyes D. Introduction to redox polymers: classification, characterization methods and main applications // *Polymer Chemistry Series. Royal Society of Chemistry*, 2020. 1–26 p.
154. Pajerowski D.M., Watanabe T., Yamamoto T., Einaga Y. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2011. Vol. 83, № 15. P. 153202.
155. Abruña H.D. Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes // *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 86. P. 135–189.
156. Krogmann K. Planar Complexes Containing Metal-Metal Bonds // *Angew.*

- Chemie Int. Ed. English. John Wiley & Sons, Ltd, 1969. Vol. 8, № 1. P. 35–42.
157. J. M.T. Electrically Conductive Metallomacrocyclic Assemblies // Science (80-.). American Association for the Advancement of Science, 1985. Vol. 227, № 4689. P. 881–889.
158. Kobayashi A., Tanaka H., Kobayashi H. Molecular design and development of single-component molecular metals // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2001. Vol. 11, № 9. P. 2078–2088.
159. Garreau-de Bonneval B., Moineau-Chane Ching K.I., Alary F., Bui T.-T., Valade L. Neutral d8 metal bis-dithiolene complexes: Synthesis, electronic properties and applications // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254, № 13. P. 1457–1467.
160. Aydın M., Esat B., Kılıç Ç., Köse M.E., Ata A., Yılmaz F. A polythiophene derivative bearing TEMPO as a cathode material for rechargeable batteries // Eur. Polym. J. Elsevier, 2011. Vol. 47, № 12. P. 2283–2294.
161. Карушев М.П. Механизмы полимеризации и транспорта заряда в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа. ГОУВПО "Российский государственный педагогический университет", 2012. P. 62–66.
162. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. Международная Соросовская Программа образования в области точных наук, 2000. Vol. 6, № 3. P. 33–39.
163. Casado N., Hernández G., Sardon H., Mecerreyes D. Current trends in redox polymers for energy and medicine // Prog. Polym. Sci. 2016. Vol. 52. P. 107–135.
164. Kingsborough R.P., Swager T.M. Electroactivity Enhancement by Redox Matching in Cobalt Salen-Based Conducting Polymers // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 1998. Vol. 10, № 14. P. 1100–1104.
165. Pullen A.E., Swager T.M. Regiospecific Copolyanilines from Substituted Oligoanilines: Electrochemical Comparisons with Random Copolyanilines // Macromolecules. American Chemical Society, 2001. Vol. 34, № 4. P. 812–816.
166. Hjelm J., Handel R.W., Hagfeldt A., Constable E.C., Housecroft C.E., Forster R.J. Conducting Polymers Containing In-Chain Metal Centers: Homogeneous Charge Transport through a Quaterthienyl-Bridged {Os(tpy)₂} Polymer // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2003. Vol. 107, № 38. P. 10431–10439.
167. Hjelm J., Handel R.W., Hagfeldt A., Constable E.C., Housecroft C.E., Forster R.J. Conducting Polymers Containing In-Chain Metal Centers: Electropolymerization of Oligothenyl-Substituted {M(tpy)₂} Complexes and in Situ Conductivity Studies, M = Os(II), Ru(II) // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2005. Vol. 44, № 4. P. 1073–1081.

168. Byrne P.D., Müller P., Swager T.M. Conducting Metallopolymers Based on Azaferrocene // *Langmuir*. American Chemical Society, 2006. Vol. 22, № 25. P. 10596–10604.
169. Nguyen M.T., Jones R.A., Holliday B.J. Understanding the Effect of Metal Centers on Charge Transport and Delocalization in Conducting Metallopolymers // *Macromolecules*. American Chemical Society, 2017. Vol. 50, № 3. P. 872–883.
170. Salinas G., Frontana-Urbe B.A. Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in situ Electrochemical-Conductance Method // *ChemElectroChem*. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 6, № 16. P. 4105–4117.
171. Eliseeva S.N., Alekseeva E. V, Vereshchagin A.A., Volkov A.I., Vlasov P.S., Konev A.S., Levin O. V. Nickel-Salen Type Polymers as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *Macromol. Chem. Phys.* 2017. Vol. 1700361. P. 1–5.
172. O’Meara C., Karushev M.P., Polozhentceva I.A., Dharmasena S., Cho H., Yurkovich B.J., Kogan S., Kim J.-H. Nickel–Salen-Type Polymer as Conducting Agent and Binder for Carbon-Free Cathodes in Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2019. Vol. 11, № 1. P. 525–533.
173. Yankin A., Lukyanov D., Beletskii E., Bakulina O., Vlasov P., Levin O. Aryl-Aryl Coupling of Salicylic Aldehydes through Oxidative CH-activation in Nickel Salen Derivatives // *ChemistrySelect*. 2019. Vol. 4. P. 8886–8890.
174. Gupta K.C., Kumar Sutar A., Lin C.-C. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253, № 13. P. 1926–1946.
175. Malev V.V., Levin O.V., Kondratiev V.V. Voltammetry of electrodes modified with pristine and composite polymer films; theoretical and experimental aspects // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2014. Vol. 122. P. 234–246.
176. Goldsby K.A., Blaho J.K., Hoferkamp L.A. Oxidation of nickel(II) bis(salicylalimine) complexes: Solvent control of the ultimate redox site // *Polyhedron*. 1989. Vol. 8, № 1. P. 113–115.
177. Audebert P., Hapiot P., Capdevielle P., Maumy M. Electrochemical polymerization of several salen-type complexes. Kinetic studies in the microsecond time range // *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 338, № 1. P. 269–278.
178. Capdevielle P., Maumy M. Redox and conducting polymers based on salen-type metal units; electrochemical study and some characteristics // *New J. Chem.* 1992. Vol. 16. P. 697–703.
179. Аванесян В.Т., Борисов А.Н., Водкайло Е.Г., Потачев С.А. Спектроскопия тонкопленочной металлополимерной структуры на основе комплекса [Cumsalphen] // *Известия Российского государственного педагогического*

университета им. АИ Герцена. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ..., 2010. № 122.

180. Попеко, И.Э., Васильев, В.В., Тимонов, А.М., Шагисултанова Г.А. Электрохимическое поведение комплексов палладия (II) с основаниями Шиффа и синтез смешанновалентного комплекса Pd(II) - Pd(IV) // Журнал неорганической химии. 1993. Vol. 35, № 4. P. 933–938.
181. Dahm C.E., Peters D.G., Simonet J. Electrochemical and spectroscopic characterization of anodically formed nickel salen polymer films on glassy carbon, platinum, and optically transparent tin oxide electrodes in acetonitrile containing tetramethylammonium tetrafluoroborate // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 410, № 2. P. 163–171.
182. Dmitrieva E.A., Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Timonov A.M. The Nature of Charge Carriers in Polymeric Complexes of Nickel with Schiff Bases Containing Electron-Withdrawing Substituents // Russ. J. Electrochem. 2019. Vol. 55, № 11. P. 1039–1046.
183. Карушев М.П., Тимонов А.М. Механизмы формирования и проводимости электроактивных материалов на основе комплексов никеля с основаниями Шиффа // Известия Российского государственного педагогического университета им. АИ Герцена. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ..., 2012. № 144. P. 99–111.
184. Krasikova S.A., Besedina M.A., Karushev M.P., Dmitrieva E.A., Timonov A.M. In situ electrochemical microbalance studies of polymerization and redox processes in polymeric complexes of transition metals with Schiff bases // Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46, № 2. P. 218–226.
185. Sizov V. V., Novozhilova M. V., Alekseeva E. V., Karushev M.P., Timonov A.M., Eliseeva S.N., Vanin A.A., Malev V. V., Levin O. V. Redox transformations in electroactive polymer films derived from complexes of nickel with SalEn-type ligands: computational, EQCM, and spectroelectrochemical study // J. Solid State Electrochem. 2014. Vol. 19, № 2. P. 453–468.
186. Dmitrieva E.A., Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Timonov A.M. The Nature of Charge Carriers in Polymeric Complexes of Nickel with Schiff Bases Containing Electron-Withdrawing Substituents // Russ. J. Electrochem. 2019. Vol. 55, № 11. P. 1039–1046.
187. Belov D., Yang M.-H. Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions // J. Solid State Electrochem. 2008. Vol. 12. P. 885–894.
188. Xu F., He H., Liu Y., Dun C., Ren Y., Liu Q., Wang M., Xie J. Failure Investigation of LiFePO₄ Cells under Overcharge Conditions // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. P. A678.

