

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Эльтермана Владимира Александровича «Физико-химические свойства низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей и особенности электровосстановления алюминия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы. Аккумуляторы широко используются в железнодорожном, морском и воздушном транспорте, батареи незаменимы для хранения возобновляемой энергии, поступающей от солнечных и ветряных электростанций. В настоящее время лидирующее положение занимают свинцовые и литий-ионные аккумуляторные технологии. Однако они не универсальны, идет постоянный поиск новых устройств. Алюминий-ионные аккумуляторы (АИА) привлекают большое внимание благодаря богатому запасу алюминия в земной коре, безопасности и большой теоретической емкости алюминиевого металлического анода (2978 мА·ч·г⁻¹ и 8034 мА·ч·мл⁻¹). В качестве анода в АИА обычно используют металлический алюминий. В качестве катода АИА предлагается использовать слоистые материалы, такие как углерод и композитные углеродные материалы, оксиды переходных металлов, хлориды и сульфиды, электропроводящие полимеры. Для АИА используют безводные электролиты, среди которых наиболее перспективными считаются низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ), которые обладают высокой термической стабильностью, негорючестью и низким давлением паров. ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности до 4.5-6.0 В. Наиболее подходящими электролитами для АИА в настоящее время являются хлоралюминатные ИЖ 1,3-диалкилимидазолия ($\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$). Поэтому систематическое исследование физико-химических свойств низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия и возможности их использования в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора, чему и посвящена диссертационная работа, является, несомненно, актуальной задачей.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые рассчитаны молярные концентрации ионов в кислых хлоралюминатных ИЖ 1,3-диалкилимидазолия при температурах от 0 до 100 °С на основании данных КР спектроскопии и аддитивности плотности кислых хлоралюминатных ИЖ 1,3-диалкилимидазолия. Впервые обнаружен димер Al_2Cl_6 в кислых ионных жидкостях методом КР спектроскопии. Установлено, что в щелочных ИЖ увеличение электропроводности связано с резким падением вязкости ИЖ при росте мольной доли хлорида алюминия от 0.44 до 0.50 в расплаве. В кислых ИЖ

основной причиной уменьшения электропроводности является уменьшение молярной концентрации катиона с ростом концентрации хлорида алюминия. Впервые определены числа переноса ионов в ИЖ $AlCl_3-[BMIm]Cl$. Основным ионом, переносящим электрический ток, является органический катион. Впервые в электрохимической системе $Al|AlCl_3-[R]Cl, 0.50 < x AlCl_3 \leq 0.67|Al$ предельный ток зафиксирован на стационарных катодных поляризационных кривых. На основании данных хронопотенциометрии получено, что предельный ток обусловлен замедленной диффузией аниона $Al_2Cl_7^-$. Рассчитаны значения коэффициента диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3-[EMIm]Cl$ и $AlCl_3-[BMIm]Cl$ при мольных долях хлорида алюминия от 0.50 до 0.67 и температуре 30°C, которые составляют $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, и не зависят от концентрации хлорида алюминия.

Практическая значимость работы заключается в том, что показана возможность применения модифицированного метода Гитторфа для измерения чисел переноса ионов в ИЖ, позволяющего определять состав электролита до и после электролиза в электрохимической ячейке с пористой мембраной без использования спектроскопических методов (КР или ЯМР). Определены составы электролита, содержащие хлорид алюминия в ИЖ, для успешного применения в АИА. Продемонстрирована работа макета АИА с углеродным катодом. Показана работа исследуемого источника тока в течение 3100 циклов и быстрая зарядка аккумулятора током до 56С без значительной потери емкости ячейки.

Достоверность и обоснованность. Применение в работе комплекса современных физико-химических и электрохимических методов исследования (КР и ЯМР спектроскопия, растровая электронная микроскопия, дилатометрия, модифицированный метод Гитторфа, метод импедансной спектроскопии и быстрого разрыва тока, хронопотенциометрия) соответствует решаемым задачам. Непротиворечивость полученных данных и их согласованность с литературными сведениями обеспечивает достоверность представленных результатов и их соответствие мировому уровню. Несомненным достоинством работы является грамотная обработка экспериментальных результатов методами математической статистики.

Диссертационная работа характеризуется внутренним единством. Полученные результаты соответствуют поставленным целям и задачам, а защищаемые положения вполне обоснованы. Автореферат диссертации полностью отражает основные идеи и выводы, приведенные в диссертации.

Апробация результатов исследования. Основные результаты изложены в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, а также доложены на 13 Российских и Международных конференциях.

Содержание и качество опубликованных автором работ соответствуют содержанию диссертации и заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия.

При прочтении диссертации возникли следующие **вопросы, замечания, пожелания**:

1. В тексте (стр.39) указывается, что вязкость каждой ИЖ резко снижается при повышении температуры. Однако, судя по приведенным данным (рис. 2.6), динамическая вязкость резко снижается только в области температур 30-50°C при чем для ИЖ с $N < 1$, при дальнейшем увеличении температуры ее влияние нивелируется. Для ИЖ с $N > 1$ увеличение температуры в значительно меньшей степени влияет на вязкость.

2. Какой физический смысл внутреннего числа переноса?

3. При определении сопротивления ИЖ использовался метод импедансной спектроскопии. При каком потенциале снимались годографы, по двух- или трехэлектродной системе? Не совсем понятно как определяли сопротивление электролита из полученных годографов. Судя по рисунку, это диаметр всей полуокружности. Хотя сопротивление электролита обычно находят как расстояние от нуля до первого пересечения полуокружности с осью реальных сопротивлений. Диаметр полуокружности - это поляризационное сопротивление на границе электрод-электролит.

4. Для объяснения одинаковой подвижности хлоралюминатных анионов предлагается эстафетный механизм электропроводности, но для такого механизма характерны высокие значения чисел переноса, тогда как для анионов эти значения не превышают 0.3.

5. В описании рисунка 4.1 в тексте упоминается пики малой интенсивности. О каких пиках идет речь? При каких потенциалах? По литературным данным (стр.67) пики восстановления $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ различаются на 15 мВ. В соответствующей области потенциалов пиков нет, поэтому трудно говорить о восстановлении $AlCl_4^-$.

В тексте «В кислой ИЖ (рисунок 4.1b) анодный предел соответствует окислению аниона $AlCl_4^-$, а катодный предел соответствует восстановлению аниона $Al_2Cl_7^-$ по формуле 4.1.» Не понятно, что образуется при окислении аниона $AlCl_4^-$?

6. Сдвиг потенциала полувольты экспериментальных вольтамперограмм при увеличении общей концентрации $AlCl_3$ в область больших катодных перенапряжений можно, скорее всего, объяснить увеличением концентрации $Al_2Cl_7^-$ и возможным образованием димера Al_2Cl_6 , а не предшествующей стадией гомогенной химической реакции (по уравнению 4.4), в результате которой частица $Al_2Cl_7^-$ наоборот распадается.

Заключение. Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научной ценности. Работа представляет собой законченное исследование, которое вносит существенный вклад в электрохимию в части изучения свойств электролитов для АИА и установления механизма восстановления анионов на алюминиевом электроде из хлоралюминатных ИЖ.

По объему, актуальности тематики, достоверности и научной новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа Эльтермана Владимира Александровича ««Физико-химические свойства низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей и особенности электровосстановления алюминия»» соответствует специальности 1.4.6 Электрохимия, отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями на 11.09.2021 «О порядке присуждения учёных степеней», как законченная научно-квалификационная работа, в которой представлены теоретические положения и экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи оптимизации электролита для алюминий-ионного аккумулятора с целью повышения стабильности работы АИА в широком диапазоне скоростей заряда/разряда с высокой кулоновской эффективностью (до 100%).

Автор диссертации Эльтерман Владимир Александрович несомненно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент *М.Б.З* Бурашникова Марина Михайловна
профессор кафедры физической химии,
доктор химических наук по специальности
02.00.05-«электрохимия», доцент
Телефон: +7(8452)51-64-13
Электронная почта: burashnikova_mm@mail.ru
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012 Саратов, ул. Астраханская 83.
Сайт: www.sgu.ru
14.06.2022

Подпись М.М. Бурашниковой заверяю
Ученый секретарь СГУ,
к.х.н., доцент



Федусенко И.В.

14.06.2022