

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова российской академии наук
Российская федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина 4.



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
_____ д.ф.-м.н., Чертович А.В.

«15» июня 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Эльтермана Владимира Александровича

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ОСОБЕННОСТИ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6 – электрохимия.

Оценка актуальности темы диссертационной работы.

В последние годы все большее значение приобретают электрохимические накопители энергии. Литий-ионные и свинцово-кислотные аккумуляторы сегодня занимают лидирующие позиции в системах хранения электроэнергии. Несмотря на свои преимущества ряд проблем остается до сих пор не решенным. Алюминий-ионные аккумуляторы (АИА) привлекают большое внимание благодаря богатому запасу алюминия в земной коре, безопасности и большой теоретической емкости алюминиевого металлического анода. В качестве электролитов АИА выступают безводные системы, среди которых одними из наиболее перспективных низкотемпературные ионные жидкости, которые обладают высокой термической стабильностью и не горючи. Информация об ионном составе, физико-химических и транспортных свойствах ИЖ является крайне

важной для разработки аккумулятора. Некоторые параметры исследовали и ранее, но систематических работ встречается крайне мало, а некоторые сведения противоречивы. В связи с этим актуальность диссертационной работы В.А.Эльтэрмана не вызывает сомнения.

Научная новизна работы и достоверность результатов.

Научная новизна сформулирована в выводах. Автором проведено систематическое исследование физико-химических свойств (плотность, вязкость, электропроводность) хлоралюминатных ИЖ, в их составе обнаружены димеры Al_2Cl_6 . Кроме этого, впервые рассчитаны молярные концентрации ионов в кислых ИЖ при температурах от 0 до 100 °С и проанализированы причины изменения электропроводности при изменении концентрации хлорида алюминия в ИЖ. Впервые определены числа переноса ионов в ИЖ $AlCl_3$ -[BMIm]Cl. На основании данных хронопотенциометрии сделан вывод о том, что предельный ток обусловлен замедленной диффузией аниона $Al_2Cl_7^-$. Также продемонстрирована возможность электровосстановления алюминия из $AlCl_4^-$ в кислых ИЖ при катодных перенапряжениях выше 1.5 В.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Результаты опубликованы в 20 работах, в число которых входят 7 статей в рецензируемых научных журналах, а также представлены на 13 профильных конференциях. Следует отметить, что 5 из 7 работ опубликованы в одних из наиболее уважаемых журналов в данной области (Electrochimica Acta и Journal of Molecular Liquids).

Практическая значимость работы.

Практическая значимость подтверждается разработкой методологических приемов (например, применение модифицированного метода Гитторфа для измерения чисел переноса ионов в ИЖ), определены состава электролитов, пригодных для применения в алюминий-ионных аккумуляторах (АИА), а также демонстрацией разработанного макета АИА, продемонстрировавшего обратимый циклический разряд/заряд в ходе более трех тысяч циклов.

Объем и структура диссертации работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, посвященных отдельным частям работы и содержащим обзор литературы, описание использованных экспериментальных методов, полученных результатов, их обсуждения и выводов. Работа завершается общими выводами, обобщающими все главы. Отдельно следует отметить, что разбиение работы на отдельные фрагменты в данном случае не означает, что выполненное

исследование фрагментировано и искусственно «слеplено» в одну диссертацию. Напротив, работа выглядит целостной, связь между частями абсолютно ясна, а представления работы в выбранном формате наоборот облегчает восприятие. Работа, включая одно приложение, изложена на 127 страницах и содержит 44 рисунка и 11 таблиц; список цитируемой литературы включает 132 источника.

Во введении сформулированы актуальности, цель, задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

В первой главе описан синтез и аттестация ионных жидкостей (ИЖ). Полученные ионные жидкости различного состава исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ЯМР. Определены границы области образования ионных жидкостей $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ и выявлена зависимость ионного состава полученных электролитов от мольной доли AlCl_3 .

Вторая глава посвящена систематическому анализу основных физических параметров ИЖ – плотности и вязкости – в зависимости от концентраций компонентов и температуры. С использованием предположения о полной диссоциации компонентов в ИЖ и аддитивности плотностей и молярных объемов определены молярные концентрации ионов. Показано, что кинематическая вязкость снижается с увеличением мольной доли AlCl_3 , что автор связывает с изменением энергии катион-анионного взаимодействия.

Третья глава описывает анализ главных для электрохимического применения характеристик – электропроводности и числа переноса ионов. Исследования проделаны в диапазоне температур от 0 до 100°C . Концентрационные зависимости проводимости оказались немонотонными, что связано с взаимным влиянием вязкости и молярной концентрации катиона. Определены внутренние и внешние числа переноса органических катионов. Важным результатом стало, что числа переноса не зависят от мольной доли AlCl_3 .

Четвертая глава посвящена исследованию электроосаждения алюминия из исследуемых ИЖ. Показано, что кинетика электровосстановления смешанная, а также установлено, что предельные токи увеличиваются с ростом концентрации Al_2Cl_7^- . Автором предложен механизм электровосстановления алюминия, в рамках которого алюминий восстанавливается из Al_2Cl_7^- при низких перенапряжениях, и из AlCl_4^- – при высоких.

В последней, *пятой главе* автор описывает создание макета алюминий-ионного аккумулятора, который испытан в широком диапазоне скоростей разряда. Разрядные/зарядные испытания ячейки проводили в течение более трех тысяч циклов. Кулоновская эффективность при этом близка к 100%.

Замечания. Несмотря на то, что объем работы велик, а эксперименты выполнены на высоком научном уровне, имеются некоторые вопросы:

- На рис. 3.7 температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах несколько отклоняются от аррениусовской зависимости, что отмечено автором. При этом автор также отмечает в тексте, что такие зависимости часто описывают уравнением Фогеля-Фулчера-Таммана. При этом аппроксимация данным уравнением не приведена для температур ниже 30°C.
- На рис. 3.12 приведены КР спектры до и после электролиза, который выполняли для определения чисел переноса. Изменения интенсивности пика, отвечающего $AlCl_4^-$ не очень велики. Следовало бы провести количественный анализ и представить результаты на этом же рисунке, что помогло бы лучше проиллюстрировать факт увеличения концентрации, тем более что в главе 1 представлены данные, позволяющие построить «калибровку».
- Было бы интересно увидеть сравнения ключевых характеристик полученных ИЖ с коммерчески доступными аналогами, если таковые имеются.
- В таблицах 4.1 и 4.2 приведен состав по данным рентгено-спектрального микроанализа. Из данных видно, что на поверхности осадков, имеющих дендритную морфологию, содержание кислорода выше, что вполне ожидаемо. Однако данный факт не обсуждается в тексте, а средние значения состава не вычислены.

Замечания носят частный характер и не снижают общего впечатления о работе.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что диссертационная работа Эльтэрмана В.А. «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХЛОРПЛЮМИНАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ» по новизне, актуальности, научному содержанию, проработанности данных и практической значимости удовлетворяет требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями на 11.09.2021, а ее автор, Эльтэрман Владимир Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Диссертационная работа Эльтермана В.А. была обсуждена и данный отзыв был одобрен на семинаре лаборатории химических источников тока ФИЦ ХФ РАН 6 июня 2022 г.

Заведующий лабораторией
химических источников тока

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

к.х.н., Иткис Даниил Михайлович

e-mail: d.itkis@chph.ras.ru

тел.: +7 926 296 0590

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a horizontal line at the bottom, positioned to the right of the text.