

ОТЗЫВ

официального оппонента Даринцевой А.Б. на диссертацию

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

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Актуальность темы

Создание новых безопасных долговечных аккумуляторов является актуальной проблемой. Применяемые в настоящее время литий-ионные аккумуляторы небезопасны при разгерметизации, у свинцово-кислотных аккумуляторов - низкая удельная энергия. Создание алюминий-ионного аккумулятора имеет большие перспективы в связи с большими запасами алюминия в земной коре, безопасности и высокой теоретической емкости алюминиевого анода.

Проблему образования оксидной пленки на поверхности анода предлагается решить использованием безводного электролита – ионных жидкостей, обладающих низкими температурами плавления. Использование ионных жидкостей в аккумуляторах сдерживается отсутствием данных об их физико-химических свойствах, таких как вязкость, плотность, электропроводность.

Работа Эльтермана В.А. посвящена изучению ионного состава, транспортных свойств в хлоралюминатных ионных расплавах, определению электропроводности и чисел переноса в широком диапазоне концентрацией хлорида алюминия в расплаве. Показана возможность использования хлоралюминатных ионных расплавов в качестве электролита в алюминий ионном аккумуляторе.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Автором на основе литературных источников убедительно обоснованы преимущества хлоралюминатных ионных жидкостей для использования их в качестве электролита для алюминий-ионного аккумулятора.

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов подтверждается большим количеством согласующихся между собой экспериментальных данных, полученных методом комбинационного рассеяния света и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Все исследования проводили в инертной атмосфере с использованием перчаточного бокса (MBraun, Германия). В работе проведена тщательная статистическая обработка результатов измерений.

Исследования проведены с привлечением независимых взаимодополняющих физико-химических (вискозиметрия), электрохимических (метод Гитторфа, импедансная спектроскопия, потенциостатический, хронопотенциометрический методы, гальваностатическое циклирование) и физических (спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дилатометрия, энерго-дисперсионный анализ, электронная микроскопия) методов. Обоснованность заключений и выводов подтверждена результатами испытаний макета алюминий-ионного аккумулятора.

Новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций

В работе впервые проведены комплексные исследования хлоралюминатных ионных жидкостей, определен их ионный состав, плотность, вязкость и электропроводность. Сочетание методов комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса позволило автору сделать заключение об ионном составе синтезированных систем, присутствующих в 1-этил- и

1-бутил-3-метилимидазолия хлориде при разной концентрации хлорида алюминия. Метод импедансной спектроскопии позволил установить причины изменения электропроводности при разной концентрации хлорида алюминия в расплаве.

Числа переноса ионов в ионных жидкостях, внешние и внутренние, были определены модифицированным методом Гитторфа. Предложен механизм электропроводности в ионных жидкостях.

Процесс восстановления анионов из хлоралюминатных жидкостей подчиняется механизму смешанной кинетики. Определена природа иона, из которого происходит восстановление алюминия в ионных жидкостях при исследованных перенапряжениях. Методом хронопотенциометрии установлена контролирующая стадия для реакции восстановления алюминия. Выполнены расчеты коэффициента диффузии разряжающихся ионов при разной концентрации хлорида алюминия в расплаве.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Полученные автором данные по физико-химическим свойствам хлоралюминатных расплавов вносят вклад в развитие представлений о транспортных свойствах ионных жидкостей. Значения плотности, вязкости, электропроводности, чисел переноса и рассчитанные значения коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ могут быть использованы как справочные данные. Определена удельная электропроводность хлоралюминатных ионных жидкостей в широком диапазоне мольных отношений хлорида алюминия к органической соли в области температур от 0 до 100 °С.

Предложено усовершенствование конструкции ячейки для определения чисел переноса, позволившее проводить расчеты по градуировочным зависимостям электропроводности от состава ионной жидкости без применения ЯМР спектроскопии. Установлено постоянство чисел переноса катионов в исследуемом диапазоне концентраций хлорида алюминия. На основании исследования транспортных свойств ионных жидкостей предложен эстафетный механизм электропроводности в кислых хлоралюминатных расплавах.

Впервые описан механизм восстановления алюминия из ионных жидкостей в широкой области перенапряжений. Показано, что превышение предельного диффузионного тока приводит к изменению морфологии осадков алюминия с мелкокристаллической на дендритную. На основании исследования свойств электролитов и кинетики электродных процессов предложен состав электролита с соотношением мольных долей хлорида алюминия к органической соли равной двум для использования в качестве электролита в алюминий-ионном аккумуляторе.

Гальваностатическое циклирование макета алюминий-ионного аккумулятора планарной конструкции с углеродным катодом показало стабильность характеристик в течение 3100 циклов без существенной потери емкости, даже при достаточно высоких плотностях тока заряда/разряда.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации могут найти применение на предприятиях, производящих химические источники тока; в организациях, занимающихся проектированием установок с использованием химических источников тока, в научно-исследовательских организациях, а также в вузах химического и химико-технологического профиля при проведении исследований процессов, протекающих в хлоралюминатных ионных жидкостях (Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Институт проблем физической химии РАН, СПбГТИ(ТУ), ЮФУ, ЮРГТУ (НПИ), КНИТУ, УрФУ, ВятГУ).

Содержание диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное исследование физико-химических свойств низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей и процессов, протекающих при восстановлении алюминия. Полученные результаты изложены автором на 127 страницах машинописного текста и представлены 44 рисунками, 11 таблицами. Каждая из 5 глав диссертации заканчивается обобщениями, наиболее существенные результаты и выводы представлены в конце работы.

Список использованной литературы включает 132 источника, отражающие последние достижения в области исследования физико-химических свойств хлоралюминатных ионных жидкостей, электрохимических исследований осаждения алюминия из расплавов солей и ионных жидкостей. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты работы достаточно полно представлены в печати: опубликовано 7 статей в журналах, шесть из которых цитируются международной базой Web of Science, одна – базой Scopus, 13 публикаций в материалах конференций Всероссийского и международного уровня. Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации, мнение о научной работе соискателя в целом

Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Текст диссертации выверен, но встречаются отдельные опечатки и стилистические неточности. Представленные рисунки хорошо оформлены. Основному содержанию каждой главы предшествует анализ проблемы и трудности в ее решении, из которых закономерно вытекают поставленные цели и полученные результаты. Отдельные главы между собой логически связаны. При чтении возникли следующие замечания:

1. На рисунке 3.6 и 3.11 представлены зависимости удельной электропроводности от молярного отношения $AlCl_3/[R]Cl$ при разных температурах, с чем, по мнению автора, связан излом на графиках? Присутствие, каких ионов в расплаве приводит к увеличению электропроводности электролита?
2. На рисунке 4.2 показана трехэлектродная схема электрохимических измерений, поясните проводились ли исследования стабильности алюминиевого электрода сравнения при разном молярном соотношении $AlCl_3/[R]Cl$?
3. Каковы перспективы использования предлагаемых электролитов при отрицательных температурах?
4. В работе не совсем четко сформулирован вывод о составе электролита, рекомендованном для использования в алюминий-ионных аккумуляторах. Хотелось бы уточнить, при каком соотношении хлорида алюминия и органической соли будет сохраняться высокая диффузионная плотность тока на катоде и отсутствовать пассивация анодного процесса?
5. Замечания по оформлению диссертации. В диссертационной работе встречаются опечатки и неудачные выражения.

Высказанные замечания не снижают хорошего впечатления от работы и полученных результатов.

Заключение

Диссертация Эльтермана Владимира Александровича является научно-квалификационной работой, в которой изложены результаты комплексного исследования физико-химических свойств 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида с разной концентрацией хлорида алюминия, которое имеет существенное значение для использования ионных жидкостей в качестве электролитов при создании и разработке алюминий-ионного аккумулятора. Она соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, поскольку

направлена на исследование транспортных свойств жидких ионпроводящих систем, динамики процессов на межфазных границах (механизм и кинетика процесса восстановления алюминатных ионов), исследование и моделирование химических источников тока (обоснование выбора состава электролита для алюминий-ионного аккумулятора).

Работа отвечает требованиям (п.п. 9-11,13,14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями на 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Даринцева Анна Борисовна,
Кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры «Технологии электрохимических производств»
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
8-904-986-68-68,
a.b.darintseva@urfu.ru


(подпись)

/Даринцева Анна Борисовна/
(расшифровка подписи)

Дата 20.06.2022

Печать и подпись заверителя подписи оппонента

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.



