

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ ФГБУН
ИНСТИТУТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 06 июля 2022 г., № 10
о присуждении **Эльтерману Владимиру Александровичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей и особенности электровосстановления алюминия» по специальности «1.4.6. Электрохимия» принята к защите 22 апреля 2022 г., протокол № 5, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Эльтерман Владимир Александрович 02 сентября 1993 года рождения в 2017 году окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

работает научным сотрудником лаборатории сквозных технологий в распределённой энергетике «ИнЭнерджи» ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Елишина Людмила Августовна*, заведующий лабораторией химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Бурашникова Марина Михайловна, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»;

Даринцева Анна Борисовна, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном Иткисом Даниилом Михайловичем, кандидатом химических наук, заведующим лабораторией химических источников тока, указала, что диссертантом решены важные для разработки алюминий-ионного аккумулятора задачи: систематически исследованы физико-химические свойства систем хлорида алюминия с хлоридами 1-этил-3-метилимидазолия и 1-бутил-3-метилимидазолия, а также изучен процесс электровосстановления в их среде анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них **7 статей** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в публикациях составляет от 40 до 60 %).

Наиболее значимые научные работы:

1. Elterman V. A. Effects of $AlCl_3$ -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid composition on transport properties / V. A. Elterman, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, E. G. Vovkotrub, A. V. Borozdin // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 320. – P. 114482.

2. Elterman V. A. Transport numbers in the basic 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquid / V. A. Elterman, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, E. G. Vovkotrub, A. V. Borozdin // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 335. – P. 116147.

3. Elterman V. A. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids / V. A. Elterman, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, A. V. Borozdin // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 351. – P. 118693.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Трифонов К.И.**, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности, экология и химия» Ковровской государственной технологической академии им. В.А. Дегтярева». Заданы вопросы и сделаны замечания:

- Почему аргументами в концентрационных зависимостях служат мольные отношения?
- С чем связаны переломы и максимумы на графиках рис. 5 и 6?
- Применение правила аддитивности для расчета значений плотности неоправданно.
- Встречаются опечатки и разночтения.

2. Доктор химических наук **Решетников С.М.**, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии, и кандидат химических наук **Маклецов В.Г.**, доцент той же кафедры Удмуртского государственного университета, г. Ижевск:

- Не обоснован выбор двух органических расплавов.
- Не приведен состав комплексов, которые образуются в расплавах.

3. Кандидат химических наук **Никоненко Е.А.**, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург (УрФУ):

- Какие хлоралюминатные ионы определяют электропроводность ионных жидкостей?
- Какие ионы восстанавливаются при работе алюминий-ионных аккумуляторов?
- В чем смысл внутренних чисел переноса?

4. Доктор химических наук **Марков В.Ф.**, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии УрФУ:

- Происходит ли изменение потенциала электрода после электроосаждения?
- Чем обусловлена разница в коэффициентах диффузии $Al_2Cl_7^-$ в ионных жидкостях?

5. Кандидат химических наук **Чемезов О.В.**, доцент кафедры металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий УрФУ:

- Очень громоздкое название.
- Какие критерии использовались для выбора состава ионных жидкостей?
- Работоспособны ли алюминий-ионные аккумуляторы при температурах ниже $0^\circ C$?
- Чем можно объяснить одинаковую подвижность частиц $AlCl_4^-$ и Cl^- ?
- Почему изменение предельных токов в системе с $[EMIm]Cl$ не пропорционально N ?
- Какова природа малого пика на хронопотенциограмме при потенциале выше 1.5 В?

6. Доктор технических наук **Шардаков Н.Т.**, заведующий кафедрой стекла УрФУ:

- Как контролировалось отсутствие влаги в исследуемых жидкостях?
- Чем объясняется уширение пика ЯМР при увеличении концентрации $AlCl_3$?

7. Доктор химических наук **Жихарева И.Г.**, профессор кафедры общей и физической химии, и кандидат химических наук **Хлынова Н.М.**, доцент той же кафедры Тюменского индустриального университета. Без вопросов и замечаний.

8. Доктор химических наук **Утепова И.А.**, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии УрФУ:

- Почему в качестве компонентов электролита выбраны хлориды диалкилимидазолия?
- Оцените практическую значимость работы.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области химических источников тока (М.М. Бурашникова), электрокристаллизации переходных металлов из водных растворов (А.Б. Даринцева). Ведущая организация известна научному сообществу разработкой и исследованиями функциональных материалов для литиевых источников тока.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработана методика измерения чисел переноса ионов в хлоралюминатных ионных жидкостях, основанная на методе Гитторфа, повышенная точность которой достигнута за счет определения состава электролита по градуировочным зависимостям удельной электропроводности от мольной доли хлорида алюминия в ионной жидкости;

предложен способ расчета молярных концентраций ионов в хлоралюминатных ионных жидкостях на основании экспериментальных данных по плотности и спектроскопических исследований состава электролита;

доказана на примере циклирования планарной ячейки перспективность использования хлоралюминатных ионных жидкостей в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано методом КР-спектроскопии, что при добавлении хлорида алюминия к хлориду диалкилимидазолия в составе полученных электролитов увеличивается концентрация ионов $AlCl_4^-$ до тех пор, пока мольное отношение компонентов N не превысит 1, после чего в расплаве появляются ионы $Al_2Cl_7^-$, а при $N = 2$ – и частицы Al_2Cl_6 ;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: спектроскопия комбинационного

рассеяния света и спектроскопия ядерного магнитного резонанса для определения ионного состава электролита, дилатометрия для измерения плотности ионных жидкостей, капиллярный метод для определения кинематической вязкости, импедансная спектроскопия и метод прерывания постоянного тока для изучения удельной электропроводности; модифицированный метод Гитторфа был применен для определения чисел переноса ионов; потенциостатический электролиз - для получения стационарных катодных поляризационных кривых; коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ были определены методом хронопотенциометрии; анализ морфологии электролитического осадка алюминия и графенового катода осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии; элементный состав катодного осадка определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии;

раскрыты причины немоного изменения электропроводности изученных расплавов при увеличении содержания хлорида алюминия: в интервале от 0.44 до 0.50 мольных долей $AlCl_3$ электропроводность растет в связи с уменьшением вязкости ионных жидкостей, достигая максимальной величины для эквимольных смесей (22 и 10 мСм·см⁻¹ при 25 °С для $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и $AlCl_3$ -[BMIm]Cl, соответственно), после чего уменьшается вследствие уменьшения концентрации основных носителей заряда – органических катионов;

изучен процесс восстановления хлоралюминатных ионов в кислых ионных жидкостях, согласно которому до металлического алюминия при катодных перенапряжениях менее 1.5 В восстанавливаются анионы $Al_2Cl_7^-$, а при более высоких перенапряжениях - $AlCl_4^-$;

изложены аргументы в пользу того, что на алюминиевом катоде восстановление алюминия в хлоралюминатных ионных жидкостях происходит в режиме смешанной кинетики: стационарные поляризационные кривые имеют S-образный вид с выходом на предельный ток, величина которого увеличивается с ростом концентрации $Al_2Cl_7^-$ и составляет 25 и 12 мА·см⁻² при $N = 2.0$ и температуре 30 °С для $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и $AlCl_3$ -[BMIm]Cl, соответственно;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:

определены величины плотности, вязкости, электропроводности хлоралюминатных ионных жидкостей на основе 1-этил-3-метилимидазолий хлорида и

1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в широком интервале содержания трихлорида алюминия при температурах от 0 до 100°C, которые могут использоваться в качестве справочных данных;

создан макет алюминий-ионного аккумулятора с графеновым катодом, показавший стабильную работу в широком диапазоне скоростей заряда/разряда в течение 3100 циклов с кулоновской эффективностью до 100%.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием сертифицированного оборудования: перчаточного бокса с атмосферой сухого аргона (MBraun, Германия), Рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, Англия), ЯМР спектрометра Avance III 500 (Bruker-BioSpin, Германия), катетометра В-630 (Приборостроительный завод, Украина), модульной электрохимической станции AUTOLAB 302N (Metrohm, Нидерланды), аналитических весов GH-202 (AND, Япония), растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 с энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания);

установлено количественное совпадение полученных значений плотности, вязкости, электропроводности и чисел переноса ионов в низкотемпературных расплавах $AlCl_3-[EMIm]Cl$ и $AlCl_3-[BMIm]Cl$, с результатами, фрагментарно представленными в научной литературе.

Личный вклад соискателя заключается в подборе, изучении и анализе литературных данных; синтезе ионных жидкостей; проведении экспериментов по определению физико-химических свойств; разработке методики определения чисел переноса ионов в ионных жидкостях; обработке полученных результатов; обобщении результатов, выявлении закономерностей и формулировке основных выводов, подготовке научных публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности «1.4.6. Электрохимия»** работа направлена на исследование транспортных свойств низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей и моделирование алюминий-ионного аккумулятора.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области исследования, разработки и производства аккумуляторов, в частности, в ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), АО Верхнеуфалейский завод «Уралэлемент», ОАО «Тюменский аккумуляторный завод», Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- На основе полученных в работе температурных и концентрационных зависимостей импеданса можно было бы определить не только сопротивление электролита, как это сделал автор, но и другие, неизвестные в настоящее время, характеристики изученных систем (например, диэлектрическую проницаемость).

- Предложенные механизмы электропроводности и электровосстановления алюминия требуют дальнейшего уточнения и развития.

- Для корректного определения концентраций ионов по интенсивности пиков КР-спектров их величины должны быть нормализованы.

Соискатель Эльтерман В.А. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы, согласился с замечаниями о неполноте раскрытых возможностях анализа результатов импедансной спектроскопии, о необходимости развивать представления о составе, транспортных свойствах хлоралюминатных ионных жидкостей, механизме электровосстановления алюминия в их среде и привел собственную аргументацию по поводу обработки спектров комбинационного рассеяния.

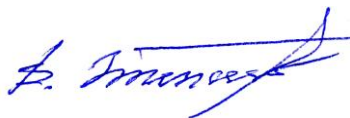
Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой содержится решение имеющей значение для развития электрохимии низкотемпературных ионных жидкостей задачи: изучены физико-химические свойства смесей хлорида алюминия с хлоридами диалкилимидазолия, а также показана возможность эффективного использования их в качестве электролитов для алюминий-ионного аккумулятора. На заседании **06 июля 2022 г.** диссертационный совет постановил присудить Эльтерману В.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **8** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали:

«за» - 21, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя совета

доктор химических наук



Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

07 июля 2022 г.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



А.О. Кодинцева