ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бороздина Алексея Вячеславовича «Электродные процессы на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью на основе гидрохлорида триэтиламина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Одна из главных задач в области альтернативной и распределённой энергетики – разработка накопителей энергии с высокой ёмкостью и большим ресурсом. На данный момент наиболее востребованными среди химических источников тока остаются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА): они лидируют по показателям ёмкости и энергоэффективности. Тем не менее их применение сопряжено с рядом проблем, к которым в первую очередь относятся высокая цена и опасность возгорания в случае несоблюдения эксплуатационных требований.

Альтернативой ЛИА для определенных областей применения могут стать алюминий-ионные аккумуляторы (АИА). Преимущество алюминия перед литием заключается в его доступности и экономичности: этот металл широко распространён в земной коре, отличается низкой стоимостью, не представляет токсической угрозы, устойчив к коррозии и не склонен к возгоранию. Именно поэтому разработка высокоэффективных алюминий-ионных аккумуляторов, обладающих высоким ресурсом и способностью работать на высоких плотностях тока, является **актуальной задачей** электрохимической энергетики.

Актуальность данного направления исследований подтверждает также тот факт, что исследования в области разработки алюминий-ионных аккумуляторов ведутся в ведущих научных центрах мира: в Массачусетском технологическом институте, Аргонской лаборатории (США), в Харбинском технологическом институте, Центрально-Южном университете (КНР).

Следует отметить, что в научной литературе пока нет целостной картины свойств хлоралюминатного электролита на базе гидрохлорида триэтиламина, а существующие данные фрагментарны и нередко противоречат друг другу. Остаётся недостаточно изученным ряд ключевых аспектов: особенности анодных и катодных процессов с участием алюминия в системах $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, а также механизмы реакций на алюминиевом электроде.

Диссертационная работа выполнялась в рамках бюджетной темы «Разработка научных основ создания и совершенствования химических источников тока с расплавленными, твердыми и жидкими электролитами» (государственная регистрация №122020100210-9), проекта РНФ № 24-23-20046 и стипендии Президента РФ для аспирантов.

Новизна и научная значимость работы

Научная новизна диссертационной работы определяется следующими результатами:

1. С помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света впервые определена зависимость ионного состава электролитов $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl от концентрации хлорида алюминия.

2. Построена фазовая диаграмма для ионной жидкости $AlCl_3$–Et_3NHCl, а также определены закономерности изменения её вязкости и плотности в широком интервале температур и концентраций $AlCl_3$.

3. Подробно изучен процесс переноса заряда на границе «алюминий — ионная жидкость» и его зависимость от состава электролита (в диапазоне N = 1.1–2.0) при температурах от 30 до 145 °C. Рассчитаны коэффициенты переноса, константы скорости и энергии активации электрохимической реакции. Установлено, что пассивация алюминиевого электрода в ходе анодного растворения связана с формированием осадка $AlCl_3$, который покрывает поверхность электрода и препятствует дальнейшему протеканию реакции.

Практически важными являются следующие результаты работы:

1. Разработана оригинальная конструкция электрохимической ячейки, позволившая впервые методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света in situ исследовать влияние катодного и анодного потенциала, приложенного к алюминиевому электроду, на концентрационный профиль хлоралюминатных ионов в приэлектродном слое.

2. Определены оптимальные составы электролитов для алюминий-ионного аккумулятора, которые составили N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 для $AlCl_3$–Et_3NHCl.

3. Изготовлен макет алюминий-ионного аккумулятора, удельная разрядная ёмкость которого на грамм катодного материала составила 97 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$ при кулоновской эффективности 97-98 % в течение 650 циклов.

Диссертация написана в чётком и ясном стиле, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 161

странице машинописного текста, включает 10 таблиц, 63 рисунка. Библиографический список содержит 194 ссылки.

В **первой главе** описан синтез хлоралюминатных ИЖ с различным мольным отношением (N = 0.8-2.0), а также результаты исследования ионного состава полученных ИЖ методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР-спектроскопия). Показано, что катионный и анионный состав ИЖ зависит от мольного отношения. Так при $N \leq 1.0$ в электролите присутствует катион Et_3NH^+ и анион $AlCl_4^-$. При $N > 1.0$ происходит также формирование аниона $Al_2Cl_7^-$ с увеличением их содержания при увеличении N. Интенсивности пиков ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ во всех трёх системах ($AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl) изменяются прямо пропорционально изменению концентраций ионов в расплаве. Присутствие частиц Al_2Cl_6, Al_3Cl_{10} в ИЖ не обнаружено.

Вторая глава посвящена исследованию физико-химических свойств синтезированных ИЖ. Установлено, что зависимость температуры плавления ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl от N имеет сложный характер и изменяется от 60 °C до -100 °C. Сравнение физико-химических свойств ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl показало, что физико-химические свойства хлоралюминатных ИЖ в значительной степени зависят от структуры органического катиона. ИЖ на основе $AlCl_3$–BMImCl обладает наименьшей температурой плавления и поэтому в большей степени подходит для использования в алюминий-ионных аккумуляторах при низких температурах. ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет наименьшую плотность среди всех рассмотренных систем, что может благоприятно повлиять на удельные энергию алюминий-ионного аккумулятора. $AlCl_3$–EMImCl обладает наименьшей вязкостью, что впоследствии может благоприятно сказаться на транспортных свойствах системы. Таким образом, было установлено, что все три изучаемых ИЖ – $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl могут быть использованы в качестве электролитов АИА.

Третья глава посвящена изучению транспортных свойств хлоралюминатных ионных жидкостей. Рассчитаны коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ в системах $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl, а также энергии активации диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ для этих систем, которые составили 13.6±0.9 кДж·моль$^{-1}$, 14.5±0.4 кДж·моль$^{-1}$, 13.4±0.5 кДж·моль$^{-1}$, соответственно. Для последней системы выявлено отклонение от линейности в аррениусовских координатах при температурах ниже 70 °C, что связано со стеклообразными свойствами данной системы

Показано, что рассчитанные эквивалентные электропроводности для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl имеют схожий вид, а уменьшение удельной

электропроводности систем в кислотной области концентраций вызвано уменьшением количества носителей заряда на единицу объёма.

На основании исследования транспортных свойств установлено, что наиболее подходящим электролитом для алюминий-ионного аккумулятора является ионная жидкость $AlCl_3$–EMImCl, так как она обладает самой высокой электропроводностью и обеспечивает наиболее быстрый диффузионный транспорт ионов $Al_2Cl_7^-$ по сравнению с другими исследованными системами.

В четвертой главе детально изучены процессы, протекающие на границе Al| исследуемая ИЖ, в том числе методом ГКР-спектроскопии in-situ. Экспериментально показано, что пассивация алюминиевого электрода во всех исследованных системах вызвана образованием $AlCl_3$ на поверхности электрода. На основании сравнительного анализа результатов, полученных методом ГКР-спектроскопии in-situ и стационарных поляризационных кривых, предложен механизм окисления/восстановления алюминия, включающий в себя последующую/предшествующую химическую реакцию образования $AlCl_3$.

Из концентрационной зависимости плотности токов были рассчитаны коэффициенты переноса и константы скорости электрохимической реакции. Значения констант скорости электрохимической реакции и коэффициентов переноса равны в пределах погрешности для всех трёх систем и составляют $k_s = (1.3\pm0.4)\cdot10^{-6}$ см·с$^{-1}$, $\alpha = 0.16 \pm 0.04$. На основании проведенных электрохимических исследований выбраны оптимальные составы электролитов для АИА: N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 $AlCl_3$–Et_3NHCl.

В пятой главе отражены результаты циклирования лабораторных макетов алюминий-ионных аккумуляторов с ионными жидкостями на основе EMImCl, BMImCl и Et_3NHCl. Показано, что изменение катионного состава ИЖ не приводит к существенным изменениям характеристик алюминий-ионных аккумуляторов. Установлена причина увеличения ёмкости в течение первых 100 циклов, которая связана с образованием двухслойного графена при интеркаляции и деинтеркаляции ионов $AlCl_4^-$. Установлено, что макеты алюминий-ионных аккумуляторов демонстрируют высокую стабильность в течении 650 циклов без потери ёмкости, высокие токи циклирования не приводят к деградации катодного материала. Показано, что алюминий-ионный аккумулятор может сочетать в себе функции литий-ионного аккумуляторов, способных запасать большое количество энергии, и электрохимических конденсаторов, способных обеспечить кратковременную передачу энергии высокой мощности.

Заключение и выводы соответствуют цели и задачам диссертационной работы.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается использованием высокоточных физико-химических методов исследования (растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия) и общепринятых электрохимических методов (хронопотенциометрия, вольтамперометрия, спектроскопии электрохимического импеданса). Измерения проводились с использованием современного оборудования и научно обоснованных методик. Результаты исследования находятся в хорошем согласии с литературными данными, что дополнительно подтверждает достоверность полученных результатов. Результаты диссертационной работы были апробированы на 12 конференциях российского и международного уровня. По теме диссертации опубликовано 11 статей в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК. Обработка полученных результатов была проведена с помощью лицензированного программного обеспечения.

Соответствие автореферата содержанию диссертации.

Автореферат адекватно и полно отражает содержание диссертации.

Диссертация аккуратно и единообразно оформлена. В диссертации практически отсутствуют опечатки. Рисунки адекватны тексту диссертации, а подрисуночные подписи содержат необходимую информацию. Отсутствуют повторяющиеся или неупомянутые ссылки на литературные источники. Оглавление точно отражает структуру работы, номера страниц совпадают с реальным расположением разделов. Работа выполнена на высоком научном уровне, получен большой массив логически связанных результатов, которые тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены. Автор демонстрирует владение методологическим аппаратом – выбранные методы исследований соответствуют поставленным задачам, а их применение описано достаточно подробно, чтобы оценить воспроизводимость.

Результаты диссертационной работы В.А. Бороздина будут представлять интерес как для научных организаций, так и для предприятий выпускающих химические источники тока, в том числе, для сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургского технологического института (ТУ), Российского университета дружбы народов, ПАО «Сатурн», ПАО «Энергия», АО «Уралэлемент» и других организаций.

Замечания и вопросы по содержанию работы

1. Структура диссертации не вполне традиционна. Литературный обзор и методика эксперимента не выделены в отдельные главы, а вставлены отдельными подглавами в

соответствующие главы диссертации, что несколько усложняет восприятие материала. Литературный обор к главе 5 следовало бы расширить.

2. В конце каждой главы диссертации следовало привести ссылки на статьи, в которых опубликованы данные материалы диссертации.

3. Импедансные исследования методически правильно проводить в трёхлектродных ячейках, так как в случае использования двухэлектродной схемы измеряемый импеданс является суммой импеданса положительного и отрицательного электродов и точно определить вклад каждого электрода невозможно.

4. Физико-химические и электрохимические характеристики ионных жидкостей были изучены в широком температурном диапазоне от -40 до 100 °С, а электрохимические характеристики макета алюминий-ионного аккумулятора были получены только при одной температуре – плюс 30 °С. Что помешало получить данные по циклированию макета алюминий-ионного аккумулятора при отрицательных температурах?

5. Несмотря на то, что текст диссертации хорошо отредактирован, все же присутствует неудачное выражение и опечатка. На стр. 116 размерность плотности тока должна быть $А \cdot г^{-1}$, а не $А \cdot г^{-2}$. Неудачное выражение: «энергия активации коэффициентов диффузии..», правильно – «энергия активации диффузии..».

Приведенные замечания, в основном, носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Бороздина Алексея Вячеславовича «Электродные процессы на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью на основе гидрохлорида триэтиламина» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача по исследованию закономерностей электродных процессов на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью на основе гидрохлорида триэтиламина и разработке алюминий-ионного аккумулятора с повышенными энергетическими характеристиками. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности «1.4.6. Электрохимия» и отрасли науки. Направления исследований отвечают следующим пунктам паспорта специальности: п.1. «Транспортные свойства жидких ион-проводящих систем» (хлоралюминатных ионных жидкостей на основе гидрохлорида триэтиламина); п.4 «Динамика процессов на межфазных границах» алюминия с хлоралюминатными ионными жидкостями; п.5 «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимических процессов» в хлоралюминатных ионных жидкостях; п.8 «Теория и приложения процессов

электроосаждения» металлического алюминия в ионных жидкостях; п. 10 «Электрохимическая генерация и хранение энергии; оптимизация электролитов и электродных материалов» в алюминий-ионном аккумуляторе п. 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем» с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния in-situ.

Считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор Бороздин А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «1.4.6. Электрохимия».

Официальный оппонент
Доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия), доцент, главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией процессов в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Кулова Татьяна Львовна
16.09.2026 г.

119071 г. Москва,
Ленинский проспект, 31, корп. 4.
Тел. : +7 910 444 9287;
e-mail: tkulova@mail.ru
Согласна на обработку персональных данных.

Подпись д.х.н. Куловой Т.Л. заверяю:
Заместитель директора института по научной работе

Батищев О.В.
16.09.2026 г.