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

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 4 приложений с таблицами экспериментальных данных, содержит 161 страницу машинописного текста, включает 63 рисунка, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 194 наименований. Каждая из глав диссертации заканчивается выводами, наиболее существенные результаты представлены в конце работы в форме заключения.

Диссертационная работа Бороздина А.В. представляет собой в целом логично выстроенную научно-квалифицированную работу, посвященную фундаментальному исследованию закономерностей электродных процессов на границе алюминия с хлоралюминатными ионными жидкостями на основе гидрохлорида триэтиламина и хлорида имидазолия в рамках разработки алюминий-ионных аккумуляторов (АИА). Методом ГКР-спектроскопии изучены составы исследованных ионных жидкостей. Установлены зависимости вязкости, плотности, электропроводности, чисел переноса, коэффициентов диффузии ионов и плотностей тока обмена от состава ионной жидкости в широком диапазоне температур. Проведенные исследования позволили диссертанту подобрать наиболее перспективные составы хлоралюминатных ионных жидкостей, чтобы разработать и протестировать лабораторные макеты АИА, не уступающие по емкости и электрохимической стабильности мировым аналогам.

Актуальность темы исследования

В настоящее время лидирующее положение по энергоэффективности среди всех химических источников тока занимают литий-ионные аккумуляторы. Однако они обладают высокой стоимостью и потенциальной угрозой возгорания при нарушении условий эксплуатации. Разработка и использование алюминий-ионных аккумуляторов (АИА) имеет большие перспективы в связи с существенными запасами алюминия в земной коре, пожаробезопасностью и высокой теоретической емкостью алюминиевого анода. В качестве анодов АИА обычно используют металлический алюминий, а в качестве катода – углерод и композитные углеродные материалы, оксиды переходных металлов, электропроводящие полимеры. В АИА используют безводные электролиты, среди которых наиболее перспективными считаются низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ), обладающие высокой термической устойчивостью, негорючестью, низким давлением паров, широким окном электрохимической стабильности (до 4,5–6,0 В) и относительно высокой электропроводностью. Наиболее подходящими электролитами для АИА в настоящее время являются хлоралюминатные ИЖ на основе хлоридов 1-этил-3-метилимидазолия (EMImCl), 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) и гидрохлорида триэтиламина (Et_3NHCl), однако в литературе недостаточно сведений об электродных

процессах в этих системах, а также отрывочны и противоречивы данные о свойствах хлоралюминатного электролита на основе гидрохлорида триэтиламина. Поэтому диссертационная работа Бороздина А.В., в которой проведены комплексные исследования физико-химических свойств хлоралюминатных ИЖ и электродных реакций, протекающих на алюминиевом электроде, в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия и температуры, является, несомненно, актуальной.

Новизна и научная значимость работы

Научная новизна работы заключается в том, что для ИЖ гидрохлорида триэтиламина $AlCl_3$–Et_3NHCl впервые получены фазовая диаграмма и зависимости вязкости и плотности от температуры и концентрации хлорида алюминия. Метод ГКР-спектроскопии позволил автору определить ионный состав трех хлоралюминатных ИЖ ($AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl) при разных концентрациях хлорида алюминия. Проведены комплексные измерения плотности, вязкости, электропроводности, чисел переноса ионов и коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия и температур. Полученные автором данные по физико-химическим свойствам хлоралюминатных систем вносят вклад в развитие представлений о транспортных свойствах ИЖ. Значения плотности, вязкости, электропроводности, чисел переноса и рассчитанные значения коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ могут быть использованы как справочные данные.

Впервые получены стационарные поляризационные кривые анодного растворения алюминия в трех исследованных системах ИЖ. Изучен процесс переноса заряда на границе алюминий–ИЖ в зависимости от состава электролита в диапазоне N=1,1-2,0 и интервале температур от 30 до 145 °С. Рассчитаны коэффициенты переноса, константы скорости и энергии активации электрохимической реакции. Показано, что анодная пассивация алюминиевого электрода обусловлена образованием на его поверхности осадка $AlCl_3$. Установлено, что природа органического катиона в составе ИЖ оказывает влияние на физико-химические свойства электролита, но не на кинетику электродных процессов.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые методом ГКР-спектроскопии in situ исследован состав приэлектродного слоя на алюминиевом электроде в хлоралюминатных ИЖ в зависимости от приложенного катодного и анодного потенциала. Выбраны наиболее перспективные составы электролитов на основе хлоридов имидазолия и гидрохлорида триэтиламина для успешного применения в АИА. Продемонстрирована работа макетов АИА с углеродным катодом и выбранными составами электролита в течение 650 циклов заряда/разряда. При скоростях заряда вплоть до 8С макеты АИА показали высокую стабильность без существенной потери емкости и деградации катода. Изменение катионного состава ИЖ не приводит к значительным изменениям емкости и кулоновской эффективности АИА. Показано, что АИА может сочетать в себе способность литий-ионных аккумуляторов накапливать большое количество энергии и способность электрохимических конденсаторов обеспечивать кратковременную передачу энергии высокой мощности.

Достоверность и обоснованность

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

Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается использованием аттестованного оборудования (электрохимическая станция Autolab, калориметр DSC 204 F1 Phoenix, Рамановский микроскоп-спектрометр U1000, катетометр В-630, аналитические весы GH-202, растровый электронный микроскоп MIRA 3 LMU, энергодисперсионный спектрометр X–MAX 80, потенциостат-гальваностат Elins), проведением измерений в контролируемой инертной атмосфере перчаточного бокса, применением независимых взаимодополняющих методов и удовлетворительной воспроизводимостью результатов. Выбор современных физико-химических (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, капиллярный метод) и электрохимических (метод импедансной спектроскопии, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия, метод Гитторфа) методов исследования обоснован и соответствует решаемым задачам. Полученные в работе данные в целом согласуются с литературными сведениями, а также с результатами независимых методов. Однако на основании анализа сдвига потенциала полуволны в катодную область автором было выдвинуто предположение о наличии химической реакции образования $AlCl_3$, предшествующей восстановлению иона $Al_2Cl_7^-$, что не согласуется с результатами хронопотенциометрии и не подтверждается наличием пиков $AlCl_3$ на ГКР-спектрах.

Обоснованность заключений и выводов подтверждена результатами испытаний макета АИА. Несомненным достоинством работы является грамотная обработка экспериментальных результатов методами математической статистики.

Основные результаты работы достаточно полно отражены в 23 научных публикациях, в том числе в 11 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 12 тезисах докладов конференций российского и международного уровня. Содержание диссертации соответствует содержанию и качеству опубликованных автором работ.

Содержание автореферата полностью соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Замечания и вопросы по содержанию и оформлению работы

Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Текст диссертации выверен, но встречаются отдельные опечатки и стилистические неточности. Рисунки и таблицы оформлены хорошо. 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 **вопросы** и **замечания**:

1. В диссертации при проведении электрохимических измерений потенциал измеряли относительно алюминиевого электрода сравнения в ИЖ. Проводилась ли проверка обратимости такого электрода сравнения и исследования его стабильности в исследуемом интервале температур?

2. При каком потенциале снимали спектры импеданса при определении сопротивления электролита (рисунки 3.2, 3.4)? Спектры импеданса при определении электропроводности ИЖ похожи на модель Эршлера–Рэндлса, в связи с этим возникает вопрос: почему сопротивление, параллельно соединенное с емкостью в эквивалентной схеме на рисунке 3.2, интерпретируется как сопротивление раствора, а не как сопротивление переноса заряда?

3. Какие побочные процессы могут протекать в исследованных системах ИЖ при токах выше предельных? Какое влияние они окажут на характеристики АИА?

4. Проводилась ли оценка стадийности переноса электронов по стационарным поляризационным кривым?

5. Сравнивали ли плотности тока обмена и коэффициенты переноса, найденные по спектрам импеданса, с результатами, полученными при обработке стационарных поляризационных кривых?

6. Уравнение (4.12) записано не верно: плотность тока обмена зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм, а не от их активностей. Кроме того, утверждение, что «…активность восстановленной формы (металлического алюминия) равна 1», справедливо только при использовании рациональной шкалы концентрации (мольных долей). При проведении расчетов концентрацию окисленной формы ($Al_2Cl_7^-$) автор выражал в моль/см^3 (рисунок 4.11). В этом случае вместо концентрации восстановленной формы необходимо использовать стандарт концентрации, равный 0,001 моль/см^3, а не 1.

7. Сдвиг потенциала полуволны на рисунке 4.1б в область более отрицательных значений с ростом концентрации $AlCl_3$ может быть обусловлен не только предшествующей химической реакцией. В данном случае это, скорее всего, объясняется увеличением концентрации $Al_2Cl_7^-$. Если бы действительно протекала предшествующая химическая реакция, то, как сам же автор и отмечает, наблюдался бы наклон на линейных зависимостях рисунка 3.15.

8. Замечания по оформлению диссертации. В методе импедансной спектроскопии активное сопротивление (сопротивление электролита или переноса заряда) принято обозначать буквой R с индексами, а не греческой буквой θ. В диссертационной работе встречаются опечатки и неудачные выражения, например: «вклад миграции в коэффициенты диффузии будет очень мал и им можно пренебречь» (с. 79); «пассивное растворение» – лучше заменить на «растворение в пассивной области»; «концентрационная природа поляризационных кривых» (с. 98).

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научной значимости.

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 изложены результаты комплексного исследования физико-химических свойств гидрохлорида триэтиламина, 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия, а также электродных процессов, протекающих на границе раздела алюминий – хлоралюминатная ИЖ, при разных концентрациях хлорида алюминия и

температурах, что имеет существенное значение при создании и разработке алюминий-ионного аккумулятора.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям. 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 всем требованиям «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
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры «Технологии электрохимических производств» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Свердловская область,
г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
тел.: +7(912)695-09-62
e-mail: v.s.nikitin@urfu.ru

Никитин Вячеслав Сергеевич
Дата 20.07.2026

Подпись Никитина В.С. заверяю
Ученый секретарь ФГАОУ ВО УрФУ *Морозова В.А.*

Главный специалист
Ученого совета УрФУ
Кудряшова Н.Н.