

Уральское отделение Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Эльтерман Владимир Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ИОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ И ОСОБЕННОСТИ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ**

Специальность: 1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург
2022

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока ФГБУН
Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Елшина Людмила Августовна**,
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник, заведующий лабораторией
химических источников тока ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения 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»

Ведущая организация: ФГБУН Федеральный исследовательский центр
химической физики имени Н.Н. Семенова
Российской академии наук

Защита состоится «6» июля 2022 г. в 13⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Института высокотемпературной электрохимии
УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения
РАН и на сайте http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17517.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные
гербовой печатью, с датой подписания просим высылать по адресу: 620990,
Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю
диссертационного совета Кулик Нине Павловне (E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru).

Автореферат разослан «___» мая 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В течение последних пятидесяти лет производители аккумуляторов и учёные со всего мира пытаются найти баланс между энергоёмкостью, стоимостью, экологичностью и безопасностью использования аккумулятора. Литий-ионные (ЛИА) и свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) занимают лидирующие позиции в существующих коммерческих системах хранения энергии. ЛИА обладают высокой энергоёмкостью ($100-250 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$). Однако высокая стоимость и ограниченные запасы лития могут привести к недостаточному объёму производства данного типа аккумуляторов. Кроме того, ЛИА являются потенциально небезопасными при разгерметизации устройства. СКА имеют относительно низкую удельную энергию на массу устройства ($30-50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) и негативно влияют на экологическое состояние окружающей среды. Новые алюминий-ионные аккумуляторы (АИА) привлекают большое внимание благодаря богатому запасу алюминия в земной коре, безопасности и большой теоретической ёмкости алюминиевого металлического анода ($2978 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и $8034 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{мл}^{-1}$ [1]). В качестве анода в АИА обычно используют металлический алюминий. В качестве катода АИА предлагается использовать слоистые материалы, такие как углерод, оксиды переходных металлов, хлориды и сульфиды, а также другие материалы, например электропроводящие полимеры и композитные углеродные материалы. Материалы на основе углерода являются наиболее распространёнными катодами для АИА. К преимуществам углерода можно отнести его низкую стоимость, высокую электронную проводимость и распространённость в природе. Огромным преимуществом АИА является увеличение количества циклов заряда/разряда без существенной потери ёмкости при больших плотностях тока заряда [1].

В качестве электролитов АИА используют безводные электролиты, поскольку при контакте с молекулами воды на поверхности алюминия образуется труднорастворимая пассивирующая пленка оксида/гидроксида алюминия. Перспективными электролитами для АИА считаются низкотемпературные ионные

жидкости (ИЖ), которые обладают высокой термической стабильностью, негорючестью и низким давлением паров. ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности до 4.5-6.0 В [2]. Наиболее подходящими электролитами для АИА в настоящее время являются хлоралюминатные ИЖ 1,3-диалкилимидазолия ($\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$), в которых мольное отношение хлорида алюминия к органической соли (N) больше единицы. В зависимости от мольной доли AlCl_3 в ИЖ ($x_{\text{AlCl}_3} = N/(N+1)$), расплав может проявлять как кислотные ($x_{\text{AlCl}_3} > 0.5$), так и основные ($x_{\text{AlCl}_3} < 0.5$) или нейтральные ($x_{\text{AlCl}_3} = 0.5$) свойства по Льюису [2].

Информация об ионном составе, физико-химических и транспортных свойствах ИЖ может быть полезна для разработки аккумулятора. Плотность, вязкость и электропроводность хлоралюминатных низкотемпературных ИЖ были исследованы ранее [3, 4]. Однако в литературе встречаются противоречивые результаты, требующие проверки. Например, максимальными значениями электропроводности в $\text{AlCl}_3\text{--}1\text{-этил-3-метилимидазолий хлорид}$ ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$) обладают ИЖ с разной мольной долей хлорида алюминия [3, 4]. Кроме того, экспериментальные значения физико-химических свойств были получены либо в узком диапазоне мольных долей AlCl_3 с небольшим количеством исследованных составов, либо в узком температурном диапазоне. В системе $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ были определены числа переноса ионов в широком концентрационном диапазоне AlCl_3 [5]. Установлено, что внешнее число переноса катиона 1-этил-3-метилимидазолия ($[\text{EMIm}]^+$) не менялось в зависимости от состава, и составляло 0.71. В $\text{AlCl}_3\text{--}1\text{-бутил-3-метилимидазолий хлорид}$ ($[\text{BMIm}]\text{Cl}$) ранее не проводили подобных измерений и не оценивали влияние размера катиона на числа переноса. Для понимания процессов, протекающих на алюминиевом электроде, необходимо знать кинетические параметры системы и, в том числе, коэффициенты диффузии разряжающихся ионов. Результаты определения коэффициентов диффузии были представлены в работах [6, 7]. Однако нет систематического обсуждения результатов, полученных при разных мольных долях хлорида алюминия в ИЖ.

Исследование физико-химических свойств ИЖ в широком концентрационном и температурном интервале является актуальной задачей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Получение новых результатов и систематизация полученных данных расширит знания в области расплавленных солей и ионных жидкостей.

Цель работы: систематическое исследование физико-химических свойств низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия и возможности их использования в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора.

Достижение цели исследования осуществляется через постановку и решение следующих задач:

1. Получить ионные жидкости $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ с мольными долями хлорида алюминия от 0.33 до 0.67.

2. Определить ионный состав электролитов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Определить тенденции изменения концентраций присутствующих в ИЖ анионов с ростом мольной доли хлорида алюминия.

3. Исследовать физико-химические свойства рассматриваемых хлоралюминатных ИЖ, такие как плотность и вязкость с разной концентрацией AlCl_3 в температурном диапазоне от 0 до 100 °С.

4. Произвести расчет молярных концентраций ионов на основании данных спектроскопических исследований состава электролита и измерения плотности в кислых ИЖ в диапазоне температур от 0 до 100 °С.

5. Установить зависимость электропроводности, чисел переноса ионов и коэффициента диффузии аниона Al_2Cl_7^- от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ.

6. Исследовать процесс электровосстановления хлоралюминатных анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- .

7. Выбрать состав электролита для разработки АИА. Продемонстрировать возможность применения ионных жидкостей в качестве электролита для АИА.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Проведено систематическое исследование физико-химических свойств (плотность, вязкость, электропроводность) хлоралюминатных ИЖ.

2. Впервые обнаружен димер Al_2Cl_6 в кислых ионных жидкостях методом КР спектроскопии.

3. Впервые рассчитаны молярные концентрации ионов в кислых ИЖ при температурах от 0 до 100 °С на основании данных КР спектроскопии и аддитивности плотности кислых ИЖ.

4. Определены причины изменения электропроводности при изменении концентрации хлорида алюминия в ИЖ. Установлено, что в щелочных ИЖ увеличение электропроводности связано с резким падением вязкости ИЖ при росте мольной доли хлорида алюминия от 0.44 до 0.50 в расплаве. В кислых ИЖ основной причиной уменьшения электропроводности является уменьшение молярной концентрации катиона с ростом концентрации хлорида алюминия.

5. Впервые определены числа переноса ионов в ИЖ $AlCl_3$ -[BMIm]Cl. Основным ионом, переносящим электрический ток, является органический катион. Внешнее число переноса катиона [BMIm]⁺ составляет 0.70. Внешние числа переноса катиона в исследуемых электролитах не изменяются в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия. Внутреннее число переноса [BMIm]⁺ относительно хлорид аниона составляет 1. Полученное значение внутреннего числа переноса катиона указывает на одинаковую подвижность $AlCl_4^-$ и Cl^- в исследуемых ИЖ.

6. Впервые в электрохимической системе $Al | AlCl_3$ -[R]Cl, $0.50 < x_{AlCl_3} \leq 0.67$ | Al предельный ток зафиксирован на стационарных катодных поляризационных кривых. На основании данных хронопотенциометрии предельный ток обусловлен замедленной диффузией аниона $Al_2Cl_7^-$. Рассчитаны значения коэффициента диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и $AlCl_3$ -[BMIm]Cl при мольных долях хлорида алюминия от 0.50 до 0.67 и температуре 30 °С, которые составляют $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, и не зависят от концентрации хлорида алюминия.

7. Впервые продемонстрирована возможность электровосстановления алюминия из AlCl_4^- в кислых ИЖ при катодных перенапряжениях выше 1.5 В.

Практическая значимость работы

1. Применен модифицированный метод Гитторфа для измерения чисел переноса ионов в ИЖ, позволяющий определять состав электролита до и после электролиза в электрохимической ячейке с пористой мембраной без использования спектроскопических методов (КР или ЯМР).

2. Определены составы электролита, содержащие хлорид алюминия в ИЖ, для успешного применения в АИА.

3. Продемонстрирована работа макета АИА с углеродным катодом. Показана работа исследуемого источника тока в течение 3100 циклов и быстрая зарядка аккумулятора (током до 56C , где C – плотность тока, при которой ячейка будет заряжена за 1 час) без значительной потери емкости ячейки.

Методология и методы исследования

В работе был использован комплекс экспериментальных методов исследования физико-химических свойств, выбор которых соответствует решаемым задачам. Работу с ИЖ проводили внутри перчаточного бокса в атмосфере сухого аргона. ИЖ были получены путем добавления порошка AlCl_3 небольшими порциями к порошкам $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ или $[\text{BMIm}]\text{Cl}$. Аттестацию жидкостей проводили методами КР и ЯМР спектроскопии. Также методом КР спектроскопии контролировали изменение модификации углерода в катоде после гальваностатического циклирования лабораторного макета АИА. Плотности ИЖ были определены dilatометрическим методом в откалиброванных кварцевых dilatометрах. Вязкость определяли капиллярным методом, контролируя время течения жидкости через капилляр. Удельную электропроводность ИЖ определяли капиллярным методом в U-образных кварцевых ячейках. Сопротивление ИЖ в измерительных ячейках определяли методами импедансной спектроскопии и быстрого разрыва тока. Числа переноса ионов были определены

модифицированным методом Гитторфа, основанным на изменении количества ионов за счет их транспорта через пористую мембрану. Получены стационарные катодные поляризационные кривые в потенциостатическом режиме. Методом хронопотенциометрии определены коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ и показана возможность восстановления алюминия из аниона $AlCl_4^-$. Анализ морфологии электровосстановленного из ионных жидкостей кристаллического алюминия, а также углеродного катода макета АИА до и после циклирования проводили методом растровой электронной микроскопии.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Результаты исследования состава ИЖ методами КР и ЯМР спектроскопии и расчет молярных концентраций ионов в кислых ИЖ на основании данных КР спектроскопии и плотности ИЖ.

2. Результаты исследования плотности, вязкости и электропроводности ИЖ в широком диапазоне мольных долей хлорида алюминия при температурах от 0 до 100 °С.

3. Результаты исследования чисел переноса ионов в исследуемых электролитах модифицированным методом Гитторфа при температуре 30 °С.

4. Результаты электрохимических исследований системы $Al | AlCl_3-[R]Cl | Al$ с алюминиевым электродом сравнения для определения механизма восстановления алюминия из ИЖ.

5. Результаты электрохимических испытаний лабораторного макета АИА.

Степень достоверности

Работу с гигроскопичными ИЖ проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона (MBraun, Германия). Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: Рамановском микроскопеспектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), ЯМР спектрометре Avance III 500 (Bruker-BioSpin, Германия), катетометре В-630 (Приборостроительный завод, Украина), модульной электрохимической станции AUTOLAB 302N (Metrohm,

Нидерланды), аналитических весах GH-202 (AND, Япония), растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 с энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

Экспериментальные данные обработаны с помощью лицензированного программного обеспечения. Было проведено несколько серий измерений, для подтверждения достоверности полученных результатов. Величины погрешностей приборов и измерения оценены и учтены при обработке результатов исследования.

Личный вклад

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных; получении ИЖ из высушенных солей; проведении экспериментов по определению физико-химических свойств; разработке методики определения чисел переноса ионов в ИЖ; обработке полученных результатов; обобщении результатов, выявлении закономерностей и формулировке основных выводов. Постановку цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных данных проводили совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Елшиной Л.А. при участии с.н.с., к.х.н. Шевелина П.Ю. Подготовка исходных органических солей проведена с.н.с. Института органического синтеза УрО РАН, к.х.н. Чижовым Д.Л. Исследование ИЖ методом ЯМР спектроскопии проведено с.н.с. Института органического синтеза УрО РАН, к.х.н. Кодессом М.И. Исследование состава электролита КР спектроскопией, морфологии алюминиевого осадка и катода до и после циклирования макета АИА, проведено с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН с.н.с., к.т.н. Вовкотруб Э.Г. и н.с. Панкратовым А.А., соответственно.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня, а именно XXVIII Российской молодёжной научной

конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018), XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), на форуме «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2019), Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Даниловские чтения» (Екатеринбург, 2019, 2020), XXX Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020), XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2020), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», (Москва, 2021), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2021), Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева (Тюмень, 2021).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 20 научных публикациях, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 13 тезисах докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 11 таблиц, 44 рисунка. Библиографический список содержит 132 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы, сведения об апробации научной работы.

Первая глава диссертационной работы посвящена синтезу и аттестации ионных жидкостей методами КР и ЯМР спектроскопии. На рисунке 1 приведены

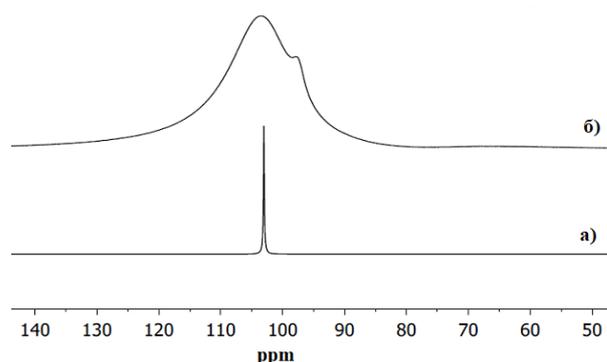


Рисунок 1 – Спектры ЯМР ^{27}Al для ИЖ с мольными отношениями $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$, равными а) 1.0 и б) 1.3

спектры ЯМР ^{27}Al для ИЖ $\text{AlCl}_3-[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при N равном 1.0 и 1.3. Пики на спектрах ЯМР ^{27}Al на 103 и 97 ppm относятся к анионам AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , соответственно. Пики, отвечающие за присутствие хлоралюминатных анионов, полностью перекрывались при дальнейшем увеличении мольной доли хлорида алюминия.

На рисунке 2 представлены КР спектры ИЖ. Показано, что увеличение мольной доли хлорида алюминия в щелочных ИЖ приводит к увеличению интенсивностей пиков 126, 181, 350 cm^{-1} , обусловленных присутствием аниона AlCl_4^- , что свидетельствует об увеличении концентрации этих ионов. При увеличении мольной доли хлорида алюминия в кислых расплавах наблюдается увеличение интенсивностей пиков 98, 310, 157, 428 cm^{-1} , обусловленных присутствием аниона Al_2Cl_7^- и уменьшение интенсивностей пиков 126, 181, 350 cm^{-1} , обусловленных присутствием аниона AlCl_4^- . При $N = 2.0$ появляется пик на 339 cm^{-1} . Этот пик может быть отнесен к хлоралюминатной частице Al_2Cl_6 . Можно предположить, что образование хлоралюминатных частиц в ИЖ $\text{AlCl}_3-[\text{R}]\text{Cl}$ достаточно точно описывается уравнениями:



где $0 \leq N \leq 1.0$.



где $1.0 \leq N \leq 2.0$.

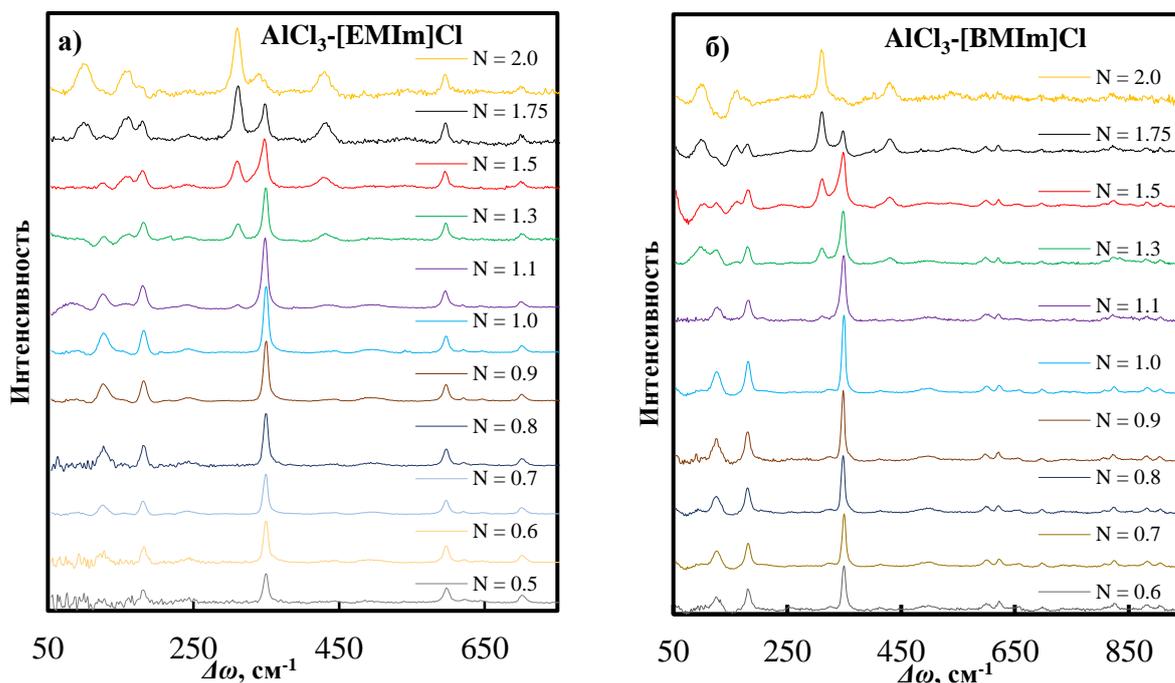


Рисунок 2 – КР спектры ИЖ а) $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и б) $AlCl_3$ -[BMIm]Cl

Во второй главе определены плотность и вязкость ИЖ в широком концентрационном диапазоне при температурах от 0 до 100 °С. Повышение температуры приводит к уменьшению плотности, увеличению молярного объема ИЖ и уменьшению молярной концентрации ионов в единице объема.

Были рассчитаны молярные концентрации ионов в кислых ИЖ, которые можно представить как смесь двух солей: $[R]AlCl_4$ (при $N = 1.0$) и $[R]Al_2Cl_7$ (при $N = 2.0$). Плотность и молярный объем ИЖ были рассчитаны по формулам 3 и 4 для проверки правила аддитивности.

$$\rho_N = x_4 \cdot \rho_4 + x_7 \cdot \rho_7, \quad (3)$$

$$V_{mN} = x_4 \cdot V_{m4} + x_7 \cdot V_{m7}, \quad (4)$$

где ρ_N , V_{mN} – плотность и молярный объем ИЖ при определенном N , соответственно; x_4 , x_7 – мольные доли солей $[R]AlCl_4$ и $[R]Al_2Cl_7$ при определенном N , соответственно; ρ_4 , V_{m4} – плотность и молярный объем соли $[R]AlCl_4$ при $N = 1.0$; ρ_7 , V_{m7} – плотность и молярный объем соли $[R]Al_2Cl_7$ при $N = 2.0$.

На рисунке 3 представлены экспериментальные и рассчитанные по формулам 3 и 4 изотермы плотности и молярного объема ИЖ при температуре 50 °С. При росте N наблюдается увеличение плотности исследуемой ИЖ, что связано с увеличением концентрации более тяжелых анионов.

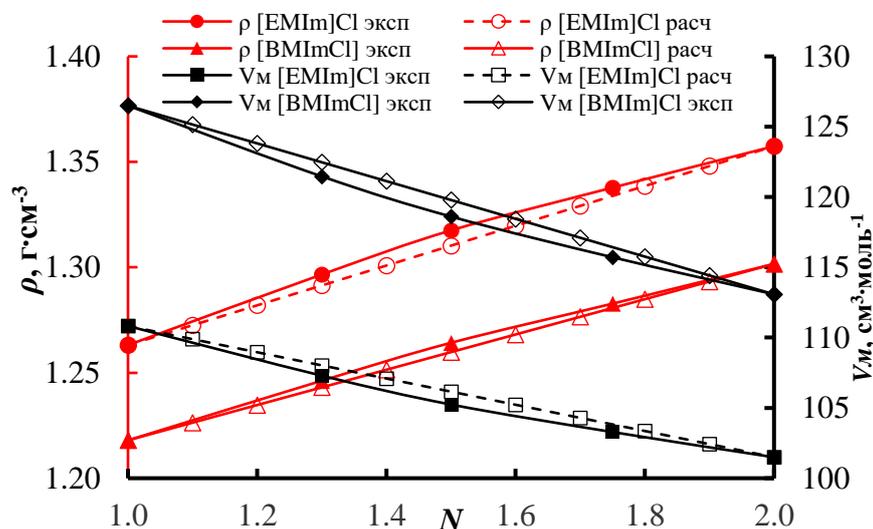


Рисунок 3 – Экспериментальные и расчетные значения плотности и молярного объема ИЖ при $T = 50$ °С

Максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений молярного объема составляет 0.98%, а плотности – 0.55%. Таким образом, плотность или молярный объем кислых ИЖ являются аддитивными свойствами рассматриваемых систем.

По формуле 5 были рассчитаны молярные концентрации каждого вида ионов.

$$C_i = x_i / V_m, \quad (5)$$

где C_i – молярная концентрация иона, моль·см⁻³; x_i – мольная доля иона.

Молярная концентрация катиона $[R]^+$ и суммарная молярная концентрация анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ уменьшаются с ростом температуры за счет увеличения молярного объема ИЖ (рисунок 4). Рост концентрации $Al_2Cl_7^-$ и уменьшение концентрации $AlCl_4^-$ наблюдается при увеличении мольной доли хлорида алюминия в ИЖ (рисунок 4), согласно уравнению 2. Уменьшение суммарной молярной концентрации ионов при росте N происходит из-за уменьшения

количества ионов в единице объема, за счет образования одной частицы Al_2Cl_7^- из двух частиц AlCl_4^- и AlCl_3 .

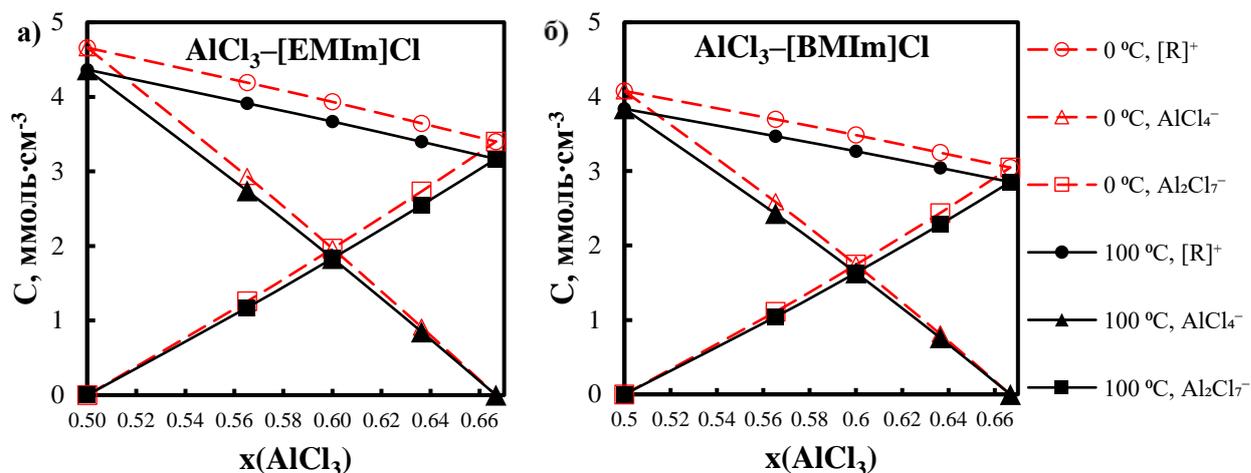


Рисунок 4 – Зависимости молярных концентраций ионов $[\text{R}]^+$, AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в а) AlCl_3 -[EMIm]Cl и б) AlCl_3 -[BMIm]Cl от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100 °C

Динамическая вязкость ИЖ резко снижается при повышении температуры. На рисунке 5 приведены изотермы динамической вязкости для температур 30, 50 и 100 °C, на которой наблюдается её уменьшение при увеличении молярного отношения хлорида алюминия к органической соли. Можно предположить, что энергия катион-анионного взаимодействия меняется в следующем порядке: $[\text{R}]^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^- < [\text{R}]^+\text{AlCl}_4^- < [\text{R}]^+\text{Cl}^-$.

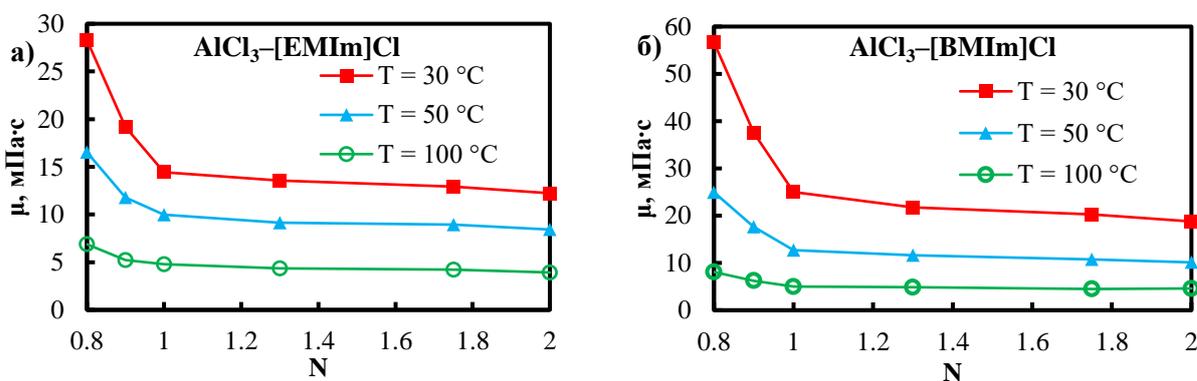


Рисунок 5 - Зависимости динамической вязкости а) AlCl_3 -[EMIm]Cl и б) AlCl_3 -[BMIm]Cl от мольной доли хлорида алюминия при температурах 30, 50 и 100 °C

Третья глава посвящена исследованию удельной электропроводности и чисел переноса ионов. Удельная электропроводность системы $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$ всех измеренных составов увеличивается с ростом температуры. На рисунке 6 приведены изотермы удельной электропроводности для температур 0, 25, 50, 75 и 100 °С. Эквимолярная смесь AlCl_3 и $[\text{R}]\text{Cl}$ имеет наибольшие значения удельной электропроводности. В щелочных ИЖ наблюдается увеличение удельной электропроводности за счет уменьшения вязкости, а в кислых ИЖ – уменьшение за счет уменьшения молярной концентрации ионов. Энергия активации электропроводности уменьшается в щелочных ИЖ с ростом N как в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$, так и в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, от 19.7 ± 0.5 до 14.4 ± 0.3 и от 23.0 ± 0.5 до 18.0 ± 0.4 кДж·моль⁻¹, соответственно. Энергия активации в кислых ИЖ не меняется в пределах погрешности расчетов как в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$, так и в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, и составляет 14.8 ± 0.3 и 17.7 ± 0.4 кДж·моль⁻¹, соответственно.

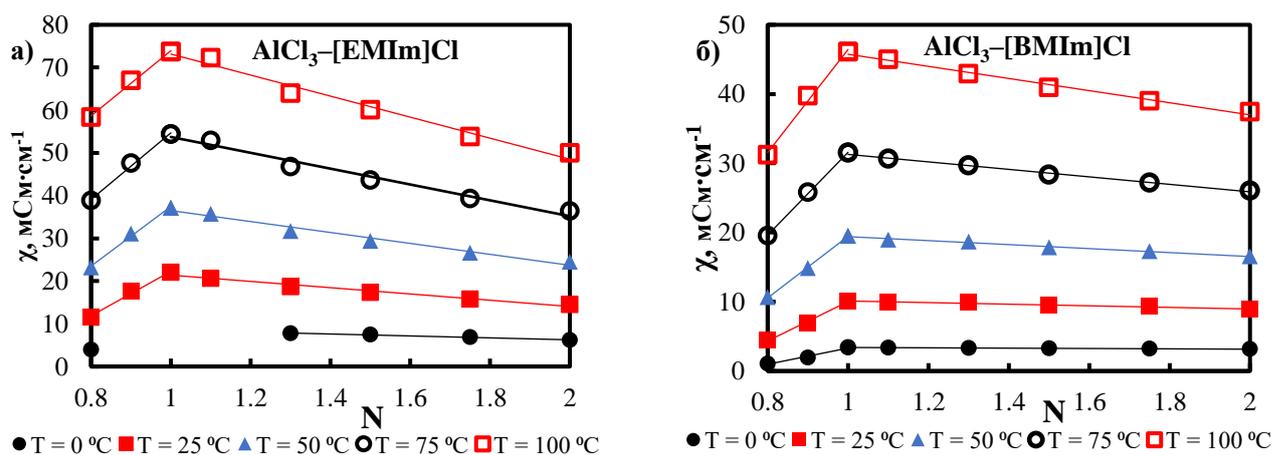


Рисунок 6 – Зависимость удельной электропроводности ИЖ а) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ от N при температурах 0, 25, 50, 75, 100 °С

Рассмотрены результаты измерения чисел переноса ионов в щелочных ИЖ модифицированным методом Гитторфа. Числа переноса катиона $[\text{EMIm}]^+$, полученные в нашей работе (внешние 0.71 ± 0.02 ; внутренние относительно хлорид аниона 1.02 ± 0.05) совпадают с литературными данными [3]. Внешние и внутренние числа переноса катиона $[\text{BMIm}]^+$ не зависят от состава ИЖ в исследуемом концентрационном диапазоне хлорида алюминия и составляют $0.70 \pm$

0.01 и 1.02 ± 0.04 , соответственно. Значения внутреннего числа переноса катиона указывают на одинаковую подвижность AlCl_4^- и Cl^- . На основании работы [3], можно предположить, что число переноса катиона $[\text{BMIm}]^+$ не будет меняться в кислых ИЖ и подвижности хлоралюминатных анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- останутся равными. Возможным объяснением одинаковой подвижности хлоралюминатных анионов является реализация эстафетного механизма электропроводности, в котором частица AlCl_4^- осуществляет перенос электричества в анионной подсистеме.

Четвертая глава посвящена исследованию механизма электроосаждения алюминия из ИЖ. На рисунке 7 представлены катодные стационарные поляризационные кривые, полученные в потенциостатическом режиме в электрохимической трехэлектродной ячейке $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{-}[\text{R}]\text{Cl}, 1.1 \leq N \leq 2.0 \mid \text{Al}$ с алюминиевым электродом сравнения.

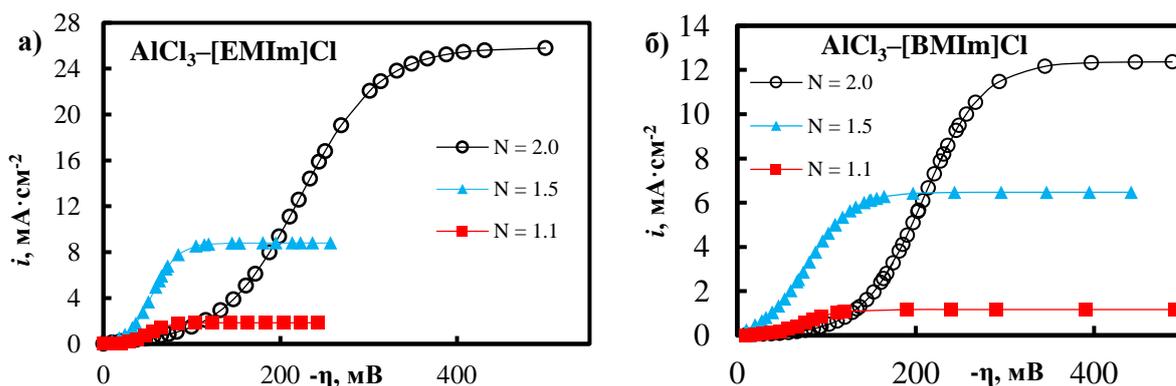


Рисунок 7 – Катодные поляризационные кривые, полученные на границе а) $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{-}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{-}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, обработанные с помощью метода сплайн-интерполяции

Поляризационные кривые имеют S-образный вид с явным выходом на предельный ток. С повышением мольной доли AlCl_3 в ИЖ наблюдается увеличение значений предельных токов. Для определения природы предельного тока были проведены хронопотенциометрические исследования. Типичная хронопотенциограмма (ХПГ) представлена на рисунке 8.

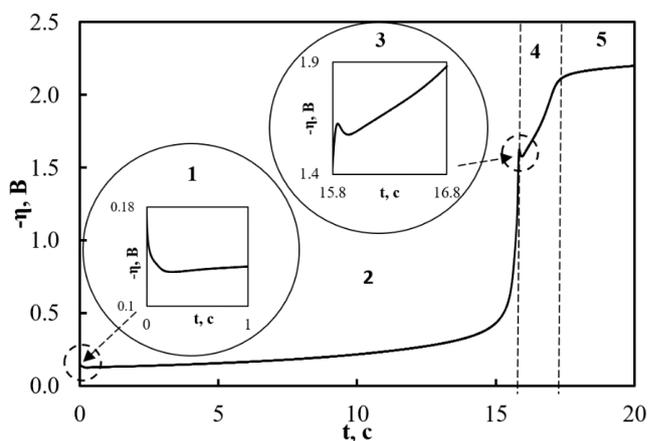
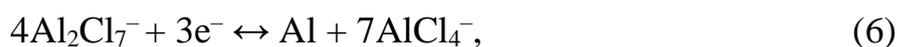


Рисунок 8 – Хронопотенциограмма полученная в системе Al | AlCl₃–[EMIm]Cl | Al при N=1.7 и плотности тока 42.86 mA·cm⁻²

Пик в первой области связан с перенапряжением кристаллизации алюминия и зарядкой двойного электрического слоя. Во второй области происходит восстановление Al₂Cl₇⁻ (уравнение 6). Пик в третьей области относится к кристаллизации алюминия из аниона AlCl₄⁻. Вид четвертой области обусловлен процессом восстановления AlCl₄⁻ (уравнение 7). В пятой области происходит восстановление органического катиона.



На рисунке 9 приведены микрофотографии осадка, полученного из AlCl₃–[EMIm]Cl при перенапряжениях -300 мВ и -1.8 В. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии осадок состоит в основном из алюминия и кислорода. Форма и состав осадков, полученный из AlCl₃–[BMIm]Cl подобны.

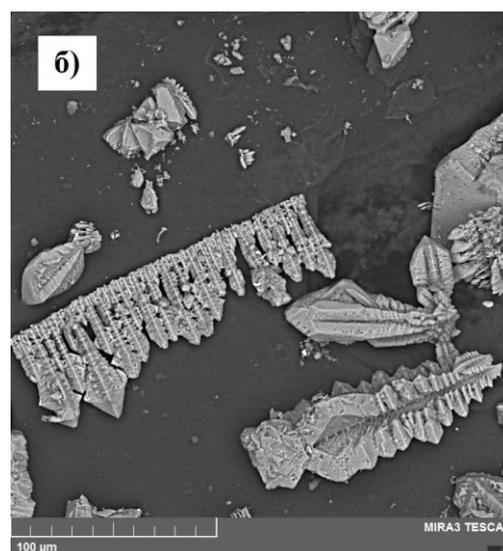
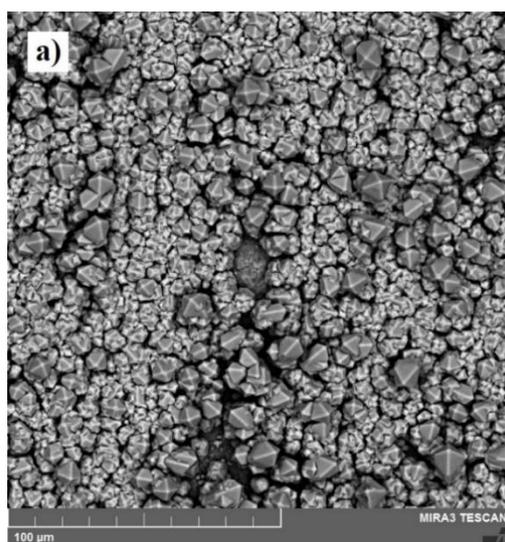


Рисунок 9 – Микрофотографии осадка алюминия, полученного в потенциостатическом режиме при перенапряжениях (а) -300 мВ и -1.8 В (б)

Коэффициенты диффузии Al_2Cl_7^- были рассчитаны по уравнению Санда для всех исследуемых составов ИЖ:

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} n F D_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}^{0.5} C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}^0}{2}, \quad (8)$$

где i – задаваемая плотность тока, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; τ – переходное время процесса восстановления аниона Al_2Cl_7^- , с; $n=3/4$; F – постоянная Фарадея, $\text{A}\cdot\text{c}\cdot\text{моль}^{-1}$; $D_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона Al_2Cl_7^- , $\text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$; $C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}^0$ – объемная молярная концентрация анионов Al_2Cl_7^- , $\text{моль}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Рассчитанные коэффициенты диффузии для всех составов близки и составляют $9.3\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$ и $7.4\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$ для $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, соответственно.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов электрохимических испытаний лабораторного макета АИА. В качестве анода был использован алюминий марки А5N. Электролитом служила ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.3$, так как в данном электролите присутствует частица AlCl_4^- , которая участвует в процессе интеркаляции в катодное пространство (уравнение 9), и частица Al_2Cl_7^- , участвующая в реакции на алюминиевом электроде (уравнение 6).

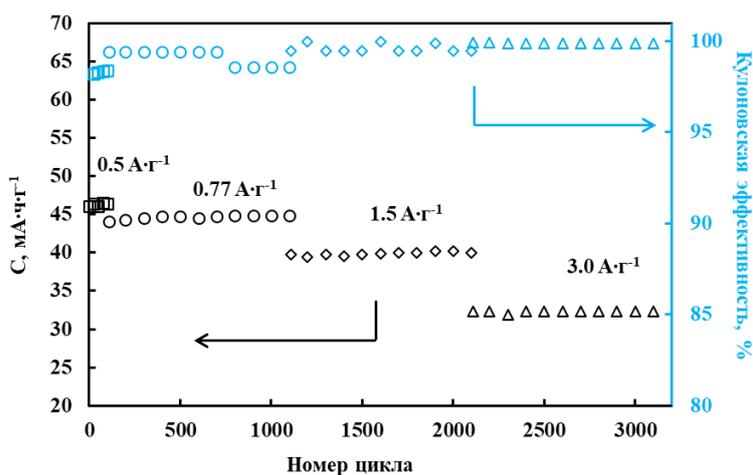
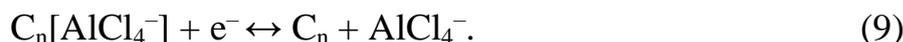


Рисунок 10 – Зависимость удельной емкости катода и кулоновской эффективности от номера цикла ячейки $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl} | \text{графен (Mo)}$

В качестве катода использовали графен, напыленный на молибденовый коллектор. Заряд ячейки проводили до напряжения 2.3 В, а разряд – до 1.5 В. Емкость катода при заданной плотности тока и кулоновская эффективность, представлены на рисунке 10.

Электрохимические ячейки были испытаны на протяжении 3100 циклов в асимметричных режимах с быстрой скоростью заряда (от 13С до 56С) и медленной скоростью разряда (4.5С). Такой тип циклирования ячейки моделирует работу реального аккумулятора. Показано, что алюминий-ионный аккумулятор может быть заряжен за очень короткое время (до 1 минуты) и разряжен при невысоких скоростях без существенного падения емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены границы области образования ионных жидкостей AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и AlCl_3 – $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при комнатной температуре, которые составляют $0.33 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ и $0.38 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$, соответственно. Выявлена зависимость ионного состава полученных электролитов от мольной доли AlCl_3 с помощью КР спектроскопии.

2. Впервые систематически изучены зависимости плотности и вязкости ИЖ как от температуры, так и от мольной доли AlCl_3 . На основании предположения о полной диссоциации жидкостей и аддитивности плотностей и молярных объемов кислых ИЖ вычислены молярные концентрации ионов. Обнаружено уменьшение кинематической вязкости с увеличением мольной доли AlCl_3 , что связано с изменением энергии катион-анионного взаимодействия в ряду $[\text{R}]^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^- < [\text{R}]^+\text{AlCl}_4^- < [\text{R}]^+\text{Cl}^-$.

3. Концентрационные зависимости электропроводности расплавов, полученные в температурном диапазоне от 0 до 100 °С, изменяются немонотонно. В щелочной области ($0.8 \leq \text{AlCl}_3/[\text{R}]\text{Cl} (N) < 1$) электропроводность увеличивается за счёт уменьшения вязкости. Наибольшая электропроводность достигнута для эквимольных смесей AlCl_3 с $[\text{R}]\text{Cl}$ и составляет 22.01 и 10.17 мСм·см⁻¹ при 25 °С для AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и AlCl_3 – $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, соответственно. В кислых ИЖ снижение электропроводности главным образом обусловлено уменьшением молярной концентрации катиона.

4. Определены числа переноса ионов в AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и в AlCl_3 – $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, показано, что внешние и внутренние числа переноса катиона $[\text{EMIm}]^+$ составляют

0.71 ± 0.02 и 1.02 ± 0.05 , катиона $[\text{BMIm}]^+$ – 0.70 ± 0.01 и 1.02 ± 0.04 , соответственно. Установлено, что числа переноса катиона не зависят от мольной доли AlCl_3 в расплаве. Полученные значения внутренних чисел переноса указывают на одинаковую подвижность анионов в исследуемых ИЖ.

5. Изучен механизм восстановления анионов на алюминиевом электроде из хлоралюминатных ИЖ. S-образный вид стационарных поляризационных кривых с выходом на предельный ток свидетельствует о смешанной кинетике электровосстановления алюминия. Впервые получены предельные токи на границе алюминия с AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, которые составляют $25.37 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и $12.36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ при $N = 2.0$ и температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Установлено, что предельные токи увеличиваются с ростом концентрации Al_2Cl_7^- и доказана их связь с диффузией аниона Al_2Cl_7^- .

6. Предложен механизм восстановления алюминия из ИЖ. При перенапряжениях менее 1.5 В восстановление алюминия происходит из аниона Al_2Cl_7^- , выше 1.5 В – из AlCl_4^- с последующим восстановлением катиона $[\text{R}]^+$ при 2.2 В . Коэффициенты диффузии Al_2Cl_7^- во всем исследуемом концентрационном диапазоне близки и составляют $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ и $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ для AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, соответственно.

7. Продемонстрирована перспективность использования электролита при мольном отношении $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3$ в алюминий-ионном аккумуляторе. Электрохимическая ячейка $\text{Al} | \text{AlCl}_3$ - $[\text{EMIm}]\text{Cl} | \text{C (Mo)}$ показала стабильность работы в широком диапазоне скоростей заряда/разряда (до 56C на заряде и 4.5C на разряде) в течение 3100 циклов с высокой кулоновской эффективностью (до 100%).

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Научные статьи:

1. **Elterman V. A.** Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, D. L. Chizhov,

L. A. Yolshina, E. A. Il'ina, A. V. Borozdin, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, G. L. Rusinov // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 323. – P. 134806.

2. **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.

3. Yolshina L. A. Fast-charged aluminum-ion battery with aluminum-graphene nanocomposite anode / L. A. Yolshina, P. Yu. Shevelin, K. V. Druzhinin, **V. A. Elterman**, V. A. Yolshina, R. V. Muradymov // *Ionics*. – 2020. – V. 320. – P. 114482.

4. **Elterman V. A.** Calculation of the molar concentrations of ions in the molten system AlCl_3 -1-butyl-3-methylimidazolium chloride / **V. A. Elterman**, L. A. Yolshina, P. Yu. Shevelin, A. V. Borozdin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2. – P. 246-252.

5. **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.

6. **Elterman V. A.** Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, A. V. Borozdin // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 389. – P. 138715.

7. **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.

Тезисы докладов:

1. **Эльтерман В. А.** Определение удельной электропроводности ионной жидкости состава 1-этил-3-метилимидозолий хлорид, содержащей соль трихлорида алюминия, разбавленной фторированным амидным растворителем / **В. А. Эльтерман** // Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых

научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, Россия. – 2018. – С. 381.

2. **Эльтерман В. А.** Определение удельной электропроводности ионной жидкости состава 1-этил-3-метилимидазолий хлорид, содержащего соль трихлорида алюминия / **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 330.

3. **Эльтерман В. А.** Физико-химические свойства ионной жидкости на основе 1-этил-3-метилимидазолия хлорида / **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин, А. В. Бороздин // Сборник тезисов в 6 томах. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, Россия. – 2019. – Т. 3. – С. 461.

4. **Эльтерман В. А.** Физико-химические свойства ионной жидкости на основе 1-этил-3-метилимидазолия хлорида / **В. А. Эльтерман**, А. В. Бороздин, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Сборник материалов форума "Новые материалы и перспективные технологии". – Москва, Россия. – 2019. – Т. 2. – С. 616.

5. **Эльтерман В. А.** Определение ионного состава хлоралюминатной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия хлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния / **В. А. Эльтерман**, А. В. Бороздин, Э. Г. Вовкотруб, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Даниловские чтения». – Екатеринбург, Россия. – 2019. – С. 703.

6. **Эльтерман В. А.** Определение коэффициента диффузии гептахлордиалюминатного аниона в ионной жидкости 1-этил-3 метилимидазолий хлорид–хлорид алюминия / **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина, А. В. Бороздин // Сборник научных трудов. XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 164.

7. **Эльтерман В. А.** Плотность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида / **В. А. Эльтерман**, Л. А. Елшина, П. Ю. Шевелин, А.

В. Бороздин // Сборник научных трудов. XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 96.

8. **Эльтерман В. А.** Удельная электропроводность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида / **В. А. Эльтерман**, Л. А. Елшина, П. Ю. Шевелин, А. В. Бороздин // Тезисы докладов XXX Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 350.

9. Бороздин А. В. Плотность тока обмена на границе Al / хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид / А. В. Бороздин, **В. А. Эльтерман** // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». – Москва, Россия. – 2021. – С. 975.

10. **Эльтерман В. А.** Числа переноса ионов в щелочной хлоралюминатной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий хлорид / **В. А. Эльтерман**, А. В. Бороздин // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». – Москва, Россия. – 2021. – С. 1004.

11. Бороздин А. В. Определение токов обмена на границе Al / хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид / А. В. Бороздин, **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, Россия. – 2021. – С. 276.

12. Бороздин А. В. Электрохимическая активность на границе алюминий / хлоралюминатная ионная жидкость на основе 1-этил-3- метилимидазолий хлорида / А. В. Бороздин, П. Ю. Шевелин, **В. А. Эльтерман** // Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск, Белорусия. – 2021. – С. 127.

13. Бороздин А. В. Катодные поляризационные кривые алюминия в кислой хлоралюминатной ионной жидкости три-этиламин гидрохлорид / А. В. Бороздин,

В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // *Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева.* – Тюмень, Россия. – 2021. – С. 52.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elia G. A. An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies / G. A. Elia, K. V. Kravchyk, M. V. Kovalenko, J. Chacón, A. Holland, R. G. A. Wills // *Journal of Power Sources.* – 2021. – V. 481. – P. 228870.
2. Galiński M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniaк // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 5567-5580.
3. Ferrara C. Physicochemical Characterization of AlCl₃-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Electrolytes for Aluminum Rechargeable Batteries / C. Ferrara, V. Dall'Asta, V. Berbenni, E. Quartarone, P. Mustarelli // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. – 26607–26614.
4. Tucker T. G. Approaches to, and problems with, ionic liquid electrolytes for alkali metal electrochemical devices: the case of low-melting chloroaluminate binary solutions / T. G. Tucker, C. A. Angell // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2014. – V. 161. – P. 796-801.
5. Hussey C. L. Transport numbers in molten acidic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride: their relationship to EMF measurements in chloroaluminate melts / C. L. Hussey, H. A. Øye // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 131. – P. 1621–1625.
6. Böttcher R. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl-based ionic liquids – diffusion and electrical conductivity / R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund // *Electrochimica Acta.* – 2021. – V. 366. – P. 137370.
7. Pradhan D. Mechanistic Study of Al Electrodeposition from EMIC–AlCl₃ and BMIC–AlCl₃ Electrolytes at Low Temperature / D. Pradhan, R. G. Reddy // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 143. – P. 564–569.

Подписано в печать 06.05.2022 Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная Печать офсетная Усл.печ.л. 1.5
Заказ № 7395 Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17