

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Л. А. Елшина

Екатеринбург
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Синтез и аттестация ионных жидкостей	12
1.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния света хлоралюминатных расплавов	14
1.2 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса хлоралюминатных расплавов	16
1.3 Синтез ионных жидкостей	18
1.4 ЯМР спектроскопия хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	19
1.5 КР спектроскопия хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	20
1.6. Выводы к первой главе.....	23
Глава 2. Плотность и вязкость ионных жидкостей	24
2.1 Плотность хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	26
2.2 Вязкость хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	35
2.3 Выводы ко второй главе.....	40
Глава 3. Электропроводность и числа переноса.....	41
3.1 Электропроводность хлоралюминатных ионных жидкостей 1 -этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	45
3.2 Определение чисел переноса ионов модифицированным методом Гитторфа	53
3.3 Механизм электропроводности в хлоралюминатных ионных жидкостях 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	63

3.4 Выводы к третьей главе	65
Глава 4. Восстановление хлоралюминатных анионов	67
4.1 Методы исследования процессов электровосстановления ионов в хлоралюминатных ионных жидкостях	70
4.1.1 Описание экспериментальной ячейки	70
4.1.2 Импедансная спектроскопия	71
4.1.3 Стационарный электролиз в потенциостатическом режиме	71
4.1.4 Хронопотенциометрия	72
4.1.5 Растровая электронная микроскопия	72
4.2 Электровосстановление в хлоралюминатных ионных жидкостях 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида	72
4.3 Выводы к четвертой главе	87
Глава 5. Макет алюминий-ионного аккумулятора	89
5.1 Изготовление электрохимической ячейки	91
5.2 Электрохимические испытания лабораторного макета аккумулятора	93
5.3 Выводы по пятой главе	98
Выводы	100
Список условных обозначений и общепринятых сокращений	102
Список литературы	107
Приложение А	122

Введение

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 $8034 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{мл}^{-1}$). 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.

В качестве электролитов АИА используют безводные электролиты, поскольку при контакте с молекулами воды на поверхности алюминия образуется труднорастворимая пассивирующая плёнка 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. 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.

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. 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. 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 . 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. 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 $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$. Основным ионом, переносящим электрический ток, является органический катион. Внешнее число переноса катиона $[\text{BMIm}]^+$ составляет 0.70. Внешние числа переноса катиона в исследуемых электролитах не изменяются в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия. Внутреннее число переноса $[\text{BMIm}]^+$ 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 $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$, $0.50 < x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ | 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 $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ 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 $[EMIm]Cl$ или $[BMIm]Cl$. 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 дилатометрическим методом в откалиброванных кварцевых дилатометрах. 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 $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl} | \text{Al}$ 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.

Глава 1. Синтез и аттестация ионных жидкостей

Растворы электролитов получают при растворении солей в молекулярных растворителях. Такие системы состоят из сольватированных ионов, их заряженных или нейтральных соединений и молекул растворителя [1]. Другим видом жидких электролитов являются расплавленные соли, полученные путем подачи в систему тепла. Расплав соли состоит из ионов и не содержит молекулярного растворителя [2]. Расплавы неорганические солей имеют относительно высокие температуры плавления. Эти температуры можно понизить добавлением других солей, образующих эвтектику [3, 4, 5, 6]. Даже в этом случае для поддержания системы в жидком состоянии необходима подача значительного количества тепла. Существуют расплавы с температурой плавления ниже комнатной, которые образуют новый класс электролитов, обычно называемых низкотемпературными ионными жидкостями (ИЖ) или низкотемпературными расплавами [7-16]. Такие расплавы, как правило, содержат органический компонент, в качестве которого выступают соли тетракилламмония [17-20], пиридиния [21, 22], имидазолия [23-28], пиперидиния [20], пирролидина [17, 20, 29, 30] и сульфония [31, 32]. ИЖ в виде бинарных смесей $AlX_3-[K]X$, где X – галогенид-анион, а $[K]^+$ – органический катион (рисунок 1.1), находят широкое применение в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора (АИА). Смесь хлоридов алюминия и органической соли представляет наибольший интерес с точки зрения применения ИЖ в АИА, так как система $AlCl_3-[K]Cl$ имеет более высокую электропроводность, относительно смесей бромидов и йодидов [33].

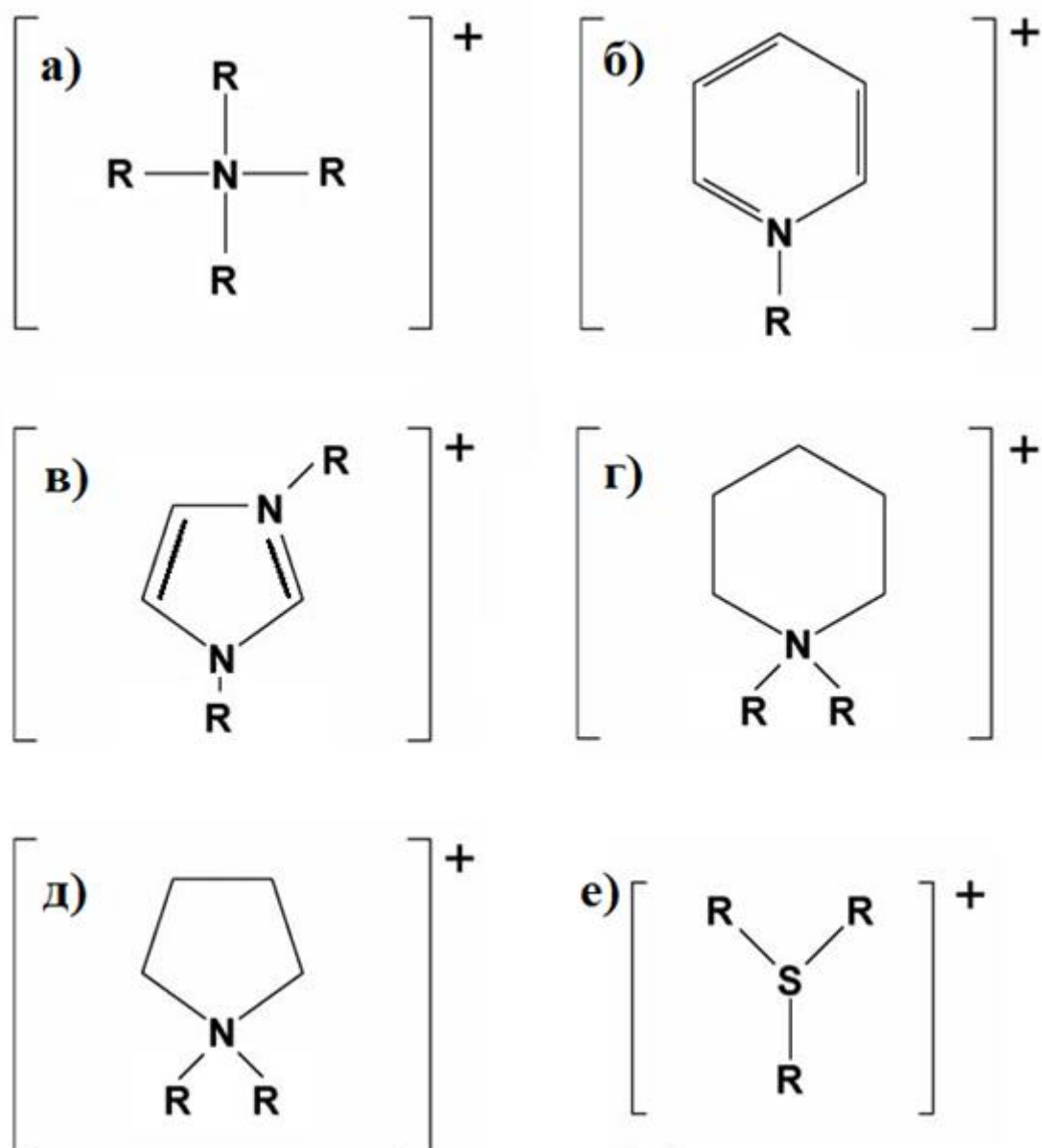


Рисунок 1.1 – Структурные формулы органических катионов
низкотемпературных ИЖ

а) катион тетракиламмония, б) пиридиния, в) имидазолия, г) пиперидиния,
д) пирролидина и е) сульфония

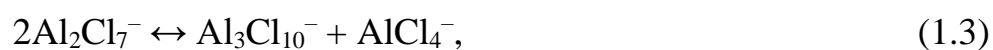
Наиболее популярными низкотемпературными расплавами являются хлоралюминатные ИЖ 1,3-диалкилимидазолий хлорид ($[R]Cl$, где $[R]^+$ – катион 1,3-диалкилимидазолия) [34]. Взаимодействие $AlCl_3$ с $[R]Cl$ приводит к образованию хлоралюминатных частиц, таких как $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ и Al_2Cl_6 [33, 35-40]. Концентрация хлоралюминатных частиц зависит от молярного отношения хлорида

алюминия к органической соли (N) (или от мольной доли вводимого в ИЖ хлорида алюминия (x_{AlCl_3})). Исследуемую ИЖ можно классифицировать как основную, нейтральную или кислую по Льюису. При N меньше 1.0, ИЖ является основной и содержит ионы $[R]^+$, Cl^- и $AlCl_4^-$. При N равном 1.0, ИЖ является нейтральной и содержит ионы $[R]^+$ и $AlCl_4^-$. При N больше 1.0, ИЖ является кислой и может содержать $[R]^+$, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ и Al_2Cl_6 . Исследование концентрации ионов в ИЖ при разных мольных долях хлорида алюминия является важной частью исследования физико-химических и транспортных свойств исследуемых электролитов. Присутствие хлоралюминатных частиц в ИЖ определяют спектроскопическими методами, такими как спектроскопия инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния света (КР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исследование ионного состава с помощью ИК спектроскопии затруднено, так как колебания хлоралюминатных частиц находятся в основном в диапазоне низких волновых чисел [40]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются наиболее популярными и информативными методиками определения разных видов хлоралюминатных частиц в ИЖ.

1.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния света хлоралюминатных расплавов

Первые исследования хлоралюминатных расплавов методом КР спектроскопии были проведены в системах $AlCl_3-NaCl$ [41] и $AlCl_3-KCl$ [42]. КР спектры чистого расплавленного $AlCl_3$, нейтральных и кислых расплавов $AlCl_3-NaCl$ и $AlCl_3-KCl$ были получены при температурах от 200 до 250 °С и от 170 до 300 °С, соответственно. Расплавленный хлорид алюминия содержит в себе только димер хлорида алюминия Al_2Cl_6 . Положения пиков, обусловленных колебаниями Al_2Cl_6 на 104, 119, 166, 219, 290, 341, 440, 512, 608 cm^{-1} , представленные в работах [41, 42], совпадают в пределах погрешности измерений. Пики на 121, 186, 268, 350, 490 cm^{-1} , относящиеся к $AlCl_4^-$, были обнаружены в эквимольных смесях $AlCl_3-NaCl$ и $AlCl_3-KCl$. При молярных отношениях $AlCl_3$ к $NaCl$ или KCl от 1.05 до 1.8

были получены пики на 100, 165, 313, 435 см^{-1} , относящиеся к Al_2Cl_7^- . При молярном отношении AlCl_3 к NaCl или KCl от 2.0 до 2.7 появляется новый пик на 390 см^{-1} , который предположительно может быть обусловлен присутствием $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ и пик на 218 см^{-1} , который обусловлен наличием Al_2Cl_6 в расплаве. При этом для составов с высоким содержанием AlCl_3 , пик на 350 см^{-1} , обусловленный колебаниями AlCl_4^- , остается довольно интенсивным. Поэтому в кислых расплавах $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ были предложены следующие химические равновесия:



Присутствие мономерного AlCl_3 (уравнения 1.2 и 1.4) маловероятно, поскольку он не присутствует в заметных количествах в чистом расплавленном хлориде алюминия [41-44].

В работе [36] был исследован состав алюминийсодержащих частиц КР спектроскопией в системе $\text{AlCl}_3\text{--}1\text{-бутилпиридиний хлорид}$ в диапазоне молярных отношений хлорида алюминия к органической соли (N) от 0.75 до 2.0 при комнатной температуре. Частоты пиков, приписываемые анионам AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , совпадают с частотами пиков, обнаруженных в расплавах $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$. При N равном 2.0, наиболее интенсивный пик на 350 см^{-1} , связанный с присутствием AlCl_4^- , отсутствует на КР спектрах, что свидетельствует о полном переходе AlCl_4^- в Al_2Cl_7^- . Следовательно, для кислых ИЖ 1-бутилпиридиния хлорид, химическое равновесие может быть выражено по формулам 1.1 и 1.2. Димер хлорида алюминия и частица $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ не были обнаружены в рассматриваемой ИЖ даже при N равном 2.0.

Существуют литературные данные по исследованию КР спектров в ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}1\text{-этил-3-метилимидазолий хлорид}$ ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$) при N от 0.85 до 2.0 и комнатной температуре [37]. Положение пиков на КР спектрах, обусловленных присутствием хлоралюминатных частиц в расплаве, совпадают с полученными при исследовании смесей $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}1\text{-бутилпиридиний хлорид}$.

Таким образом, размер катиона не оказывает заметного влияния на положение пиков и, следовательно, на структуру хлоралюминатных анионов. Авторами был обнаружен новый пик на 511 см^{-1} , ранее не встречавшийся в литературе, который может быть обусловлен присутствием AlCl_4^- при N от 0.85 до 1.5 или присутствием Al_2Cl_7^- при N равном 2.0. Стоит отметить, что пик на 350 см^{-1} , обусловленный колебаниями AlCl_4^- , полностью исчезает при N равном 2.0. Таким образом, в смесях хлорида алюминия с хлоридом неорганической соли, в кислых ИЖ при N от 1.0 до 2.0 могут присутствовать хлоралюминатные частицы AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ и Al_2Cl_6 . В смесях хлорида алюминия с хлоридом органической соли при N от 1.0 до 2.0 основными хлоралюминатными частицами являются AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , в то время как $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ и Al_2Cl_6 отсутствуют.

1.2 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса хлоралюминатных расплавов

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает информацию о структуре расплавленных солей и образовании частиц. По данным спектров ^1H и ^{13}C в смеси AlCl_3 -[EMIm]Cl были определены химические сдвиги протонов [40] и атомов углерода [45] за счет изменения катион-анионного взаимодействия при разных мольных долях хлорида алюминия в ИЖ. Самая простая модель системы, в которой присутствуют только ионные пары (димерные частицы $[\text{EMIm}]^+-\text{Cl}^-$, $[\text{EMIm}]^+-\text{AlCl}_4^-$ и $[\text{EMIm}]^+-\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$), не давала удовлетворительного соответствия данным о химическом сдвиге на ^1H или ^{13}C ЯМР спектрах. Было показано, что катион имидазолия координирован с двумя анионами пятью возможными вариантами при отношениях хлорида алюминия к органической соли от 0 до 2.0 (рисунок 1.2).

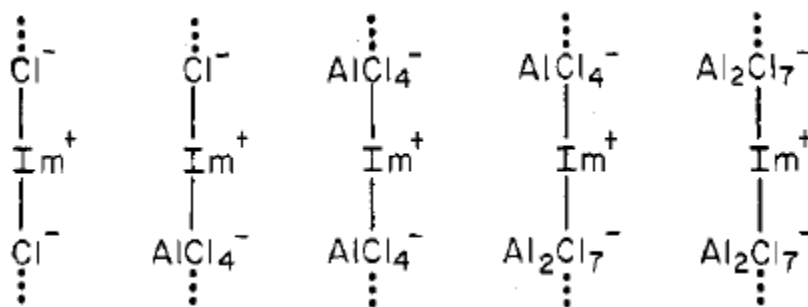


Рисунок 1.2 – Фрагменты олигомерных соединений в хлоралюминатной ИЖ
[EMIm]Cl

Соединения, представленные на рисунке 1.2, являются частями олигомерных цепей чередующихся катионов и анионов. В кислых расплавах при N от 1.0 до 2.0 изменение химического сдвига ^1H и ^{13}C меньше, по сравнению с химическим сдвигом в щелочных ИЖ. Это связано с тем, что анион AlCl_4^- заменяется анионом Al_2Cl_7^- , что приводит к меньшему изменению магнитного окружения атомов водорода и углерода, чем при замещении аниона Cl^- анионом AlCl_4^- .

^{27}Al ЯМР спектры были исследованы AlCl_3 –[EMIm]Cl при N от 0 до 2.0 и температуре 90 и 31 °C [40]. Во всем исследованном интервале составов наблюдался только один пик на ^{27}Al ЯМР спектрах при температуре 90 °C. Исследования ширины пика AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- показали, что тетраэдрическая симметрия частицы AlCl_4^- минимизирует уширение линии из-за квадрупольного момента ^{27}Al , в то время как Al_2Cl_7^- , не имея тетраэдрической симметрии, уширяет пик за счет эффективной ядерной квадрупольной релаксации. Таким образом, узкий пик ^{27}Al при $N = 1.0$ обусловлен присутствием только аниона AlCl_4^- . Широкий пик при $1.0 < N \leq 2.0$ обусловлен присутствием как AlCl_4^- , так и Al_2Cl_7^- . Авторы выдвинули предположение о возможном присутствии других хлоралюминатных частиц (например Al_2Cl_6 или $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$) в расплаве при $1.7 < N \leq 2.0$, так как наблюдается отклонение от линейной зависимости ширины пика от концентрации AlCl_4^- в очень кислых ИЖ. При температуре 31 °C и $N = 1.3$ было обнаружено два пика ^{27}Al . В работе [46] были получены ^{27}Al ЯМР спектры AlCl_3 –[EMIm]Cl при $N = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.7$ и комнатной температуре. В ИЖ при N

= 1.1 был обнаружен один узкий пик при 103 ppm, который обусловлен присутствием AlCl_4^- в ИЖ. При N от 1.2 до 1.5 было обнаружено два пика при 103 и 97 ppm, обусловленные присутствием AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , соответственно. При увеличении N до 1.7 два пика сливаются в один широкий пик. Авторы считают, что концентрация аниона Al_2Cl_7^- имеет экстремальную зависимость от мольной доли хлорида алюминия с максимумом при N равном 1.2. Данный вывод был сделан по отношениям величин площадей пиков, относящихся к хлоралюминатным ионам. Анализ отношения пиков не был выполнен для ИЖ при N больше 1.5, так как на ЯМР-спектрах присутствует только один пик.

²⁷Al ЯМР исследования хлоралюминатной ИЖ 1-*n*-бутилпиридиний хлорид были проведены при молярных отношениях хлорида алюминия к органической соли от 0.64 до 4.0 в диапазоне температур от 30 до 75 °C [39]. На основании проведенных исследований было показано, что при N от 1.0 до 2.0 присутствуют только анионы AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- . При N более 2.0 присутствуют соединения $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ и Al_2Cl_6 , при этом частица Al_2Cl_6 становится основной при отношениях хлорида алюминия к органической соли более 3.0. Таким образом, результаты исследования ЯМР спектров хлоралюминатных ИЖ с органическим катионом подтверждают результаты КР спектроскопии, а именно, при N от 1.0 до 2.0 основными хлоралюминатными частицами являются анионы AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- .

1.3 Синтез ионных жидкостей

Хлоралюминатные ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$) и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ($\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$) были получены с мольными отношениями хлорида алюминия к органической соли (N) от 0.5 до 2.0. Для каждой системы было синтезировано по 11 составов исследуемых электролитов. 1-этил-3-метилимидазолий хлорид и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$ 98 %, $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ 98 % Tokyo Chemical Industry Co., LTD) перед использованием высушивали в вакууме при температуре 75 °C и давлении 27 Па в течение 16 часов. Хлорид алюминия (AlCl_3 99.99%, безводный порошок, Ланхит) использовался для синтеза ИЖ без дополнительной подготовки. Синтез проводили

в перчаточном боксе UniLab MBraun в атмосфере сухого аргона. Хлоралюминатные ИЖ были получены путем добавления порошка AlCl_3 небольшими порциями к порошкам $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ или $[\text{BMIm}]\text{Cl}$. После добавления каждой порции AlCl_3 смесь охлаждалась естественным путем в течении нескольких десятков минут для предотвращения термического разложения электролита за счет протекания экзотермической реакции. В результате смешивания двух твердых при комнатной температуре солей получали жидкости с известными мольными отношениями хлорида алюминия к органической соли. Синтез ИЖ проводили непосредственно перед проведением эксперимента по определению физико-химических и транспортных свойств исследуемых систем.

1.4 ЯМР спектроскопия хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Было проведено исследование ионного состава ИЖ AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ методом ЯМР. Спектры ЯМР ^{27}Al (130 МГц) были получены на спектрометре Bruker AVANCE-500 при комнатной температуре. Спектры ^{27}Al включали 16 сканирований с шириной развертки 200 ppm и временем задержки релаксации 0.3 с. Образцы помещали в стандартную пробирку диаметром 5 мм, вставляя центрированный капилляр с диметилсульфоксидом (DMSO-d_6). На рисунке 1.3 приведены спектры ЯМР ^{27}Al для ИЖ при $N=1.0$ и 1.3.

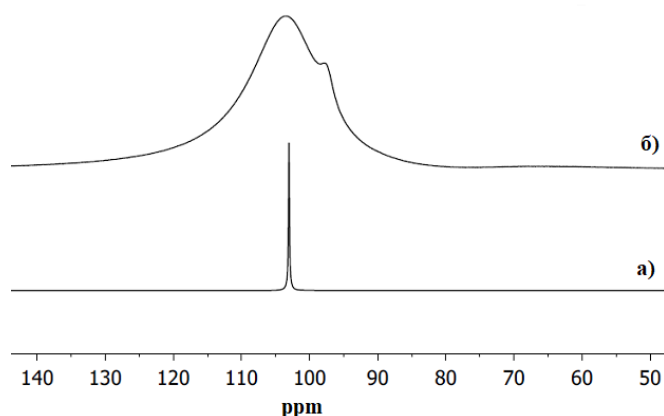


Рисунок 1.3 – Спектры ЯМР ^{27}Al для ИЖ с мольными отношениями $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$, равными а) 1.0 и б) 1.3

Согласно литературным данным [32], в нейтральной ИЖ (при $N = 1.0$) присутствуют только ионы $[\text{EMIm}]^+$ и AlCl_4^- . В кислых ИЖ по Льюису, где количество молей хлорида алюминия превышает количество молей органической соли, кроме ионов $[\text{EMIm}]^+$ и AlCl_4^- , присутствуют ионы Al_2Cl_7^- . Пики на спектрах ЯМР ^{27}Al на 103 и 97 ppm относятся к анионам AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , соответственно [36]. В работе [46] уже при $N = 1.7$ пики, отвечающие за присутствие хлоралюминатных анионов, полностью перекрывались и дальнейшее увеличение мольной доли хлорида алюминия не приводило к появлению двух различимых пиков. Таким образом, два пика на спектрах ЯМР ^{27}Al можно наблюдать в ограниченном диапазоне мольных долей хлорида алюминия в ИЖ при задаваемых параметрах съемки спектра и температуре, близкой к комнатной. На ширину пиков ЯМР спектров значительное влияние оказывает вязкость жидкости. При увеличении вязкости жидкости наблюдается уширение пиков [40]. Поэтому в AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ ЯМР исследования не были проведены, так как динамическая вязкость AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (~23 мПа·с) примерно в полтора раза больше, чем динамическая вязкость AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (~15 мПа·с) при $N = 1.0$ и температуре 30 °С [47-50]. Для более подробного исследования изменения ионного состава ИЖ при различной концентрации хлорида алюминия была привлечена спектроскопия комбинационного рассеяния света.

1.5 КР спектроскопия хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Качественное определение изменения концентрации анионов AlCl_4^- до и после электролиза проводили с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на микро-Рамановском спектрометре Renishaw U1000. Съёмку КР спектров ИЖ, неустойчивых на воздухе, проводили в специально подготовленной кварцевой кювете. В кювету плотно засыпали молибденовую стружку, затем заполняли кювету исследуемым электролитом и герметизировали внутри перчаточного бокса. Молибденовая стружка исполняла функцию шероховатой поверхности и улучшала сигнал КР.

Спектры КР, полученные при молярных отношениях AlCl_3 к $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ от 0.5 до 2.0 и AlCl_3 к $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ от 0.6 до 2.0, представлены на рисунке 1.4. Нижний предел исследуемой мольной доли хлорида алюминия был выбран исходя из существования смеси в жидком состоянии, а верхний предел был выбран исходя из предела растворимости хлорида алюминия в ИЖ при комнатной температуре.

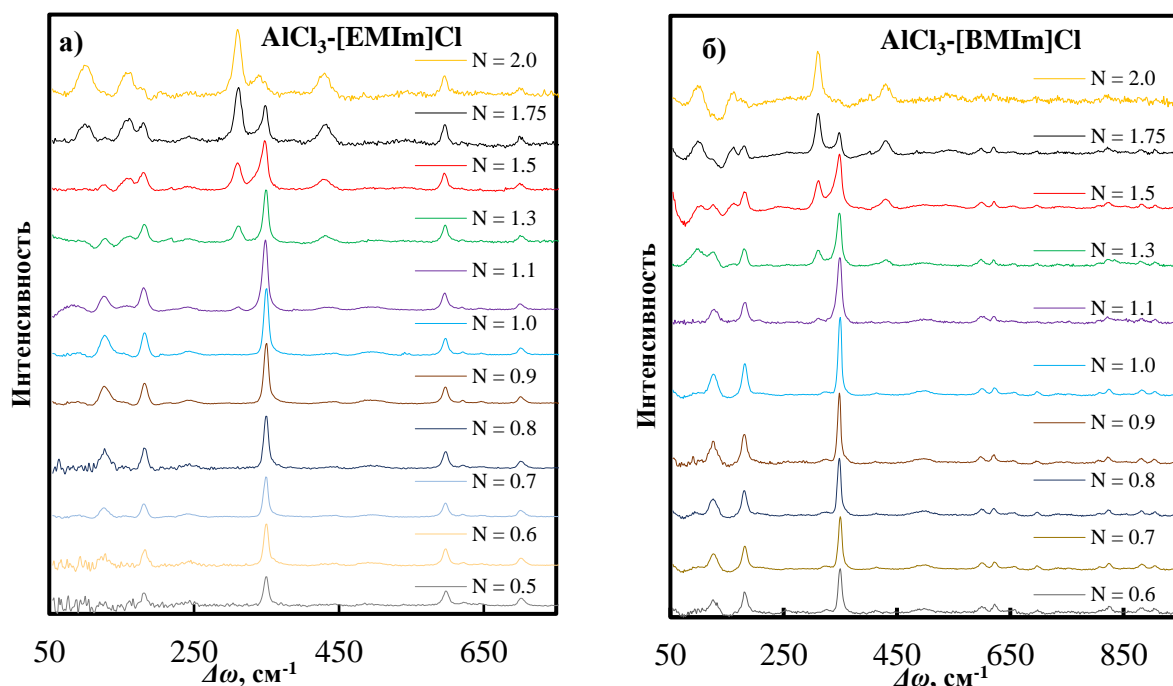


Рисунок 1.4 – КР спектры ИЖ а) AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$

Положения пиков в AlCl_3 - $[\text{R}]\text{Cl}$ обусловлены присутствием AlCl_4^- (126, 181, 350 cm^{-1}), Al_2Cl_7^- (98, 310, 157, 428 cm^{-1}), $[\text{EMIm}]^+$ (598, 624, 701 cm^{-1}) и $[\text{BMIm}]^+$ (603, 625, 660, 703, 814, 823, 886, 906 cm^{-1}) [37, 47, 51, 52]. Все пики, относящиеся к колебаниям хлоралюминатных ИЖ, были получены в системах с разными катионами, как с щелочными (натрий, калий), так и с органическими (1-бутилпиридиний, 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий). Таким образом, природа катиона не влияет на частоты колебаний анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- .

В щелочных ИЖ пиков, обусловленных присутствием Al_2Cl_7^- , не наблюдали. При увеличении N от 0.5 до 1.0 интенсивность пиков, относящиеся к аниону AlCl_4^- увеличивалась, что свидетельствует об увеличении концентрации аниона AlCl_4^- .

(рисунок 1.5). Данные КР спектроскопии подтверждают образование AlCl_4^- в соответствии с уравнением 1.5 [32].

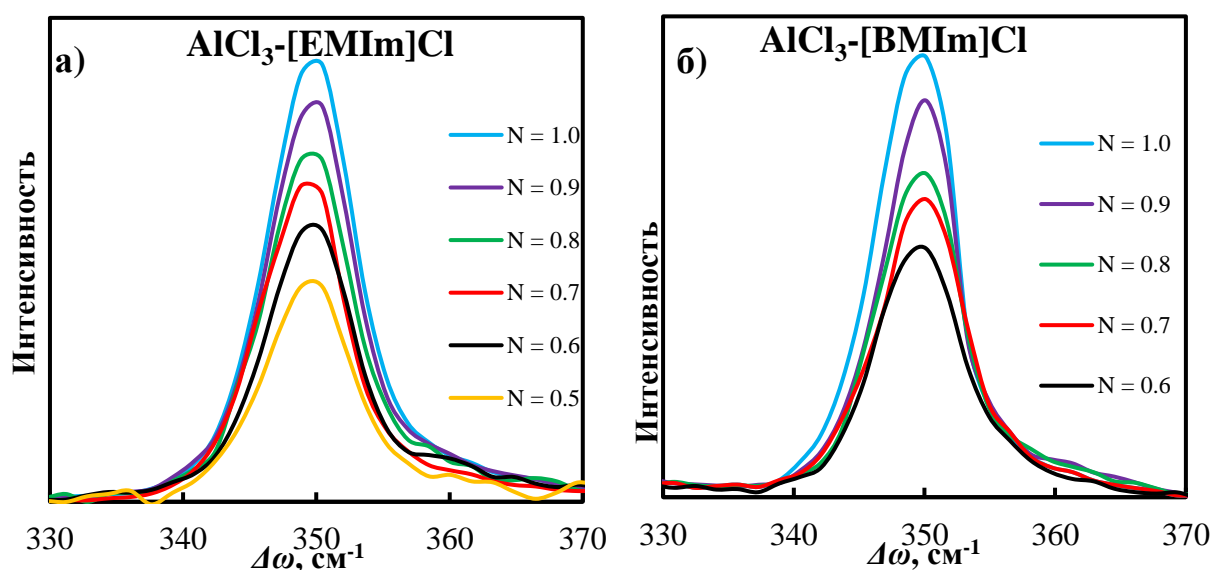
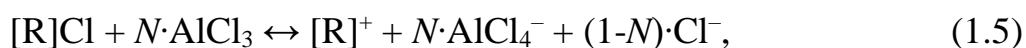


Рисунок 1.5 – Пик КР спектров на 350 cm^{-1} , обусловленный присутствием AlCl_4^- в ИЖ а) $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ при $0.5 \leq N \leq 1.0$

При увеличении N от 1.0 до 2.0 можно наблюдать уменьшение интенсивности пиков, соответствующих аниону AlCl_4^- , и увеличение интенсивности пиков, соответствующих аниону Al_2Cl_7^- (Рисунок 1.4). Следовательно, изменение концентрации хлоралюминатных анионов происходит монотонно в кислых ИЖ. Можно предположить, что образование хлоралюминатных частиц в кислых ИЖ $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$ достаточно точно описывается уравнением 1.6 [32].



где $0 \leq N \leq 1.0$.



где $1.0 \leq N \leq 2.0$.

В работе [37] нижний предел Рамановского сдвига был определен возможностями прибора, который составлял 150 cm^{-1} . При этом, с помощью молекулярно-орбитальной теории анионных и катионных частиц были предсказаны пики на 98 cm^{-1} и на 124 cm^{-1} , относящиеся к Al_2Cl_7^- и AlCl_4^- ,

соответственно. В настоящей работе пики алюминийсодержащих частиц, рассчитанные теоретически [37], получены экспериментально. При $N = 2.0$ появляется пик на 339 см^{-1} . Возможно, этот пик относится к хлоралюминатной частице Al_2Cl_6 . В работах [41, 42] был получен спектр расплавленного хлорида алюминия, в котором существует только хлоралюминатная частица Al_2Cl_6 , содержащий пик на $\sim 341 \text{ см}^{-1}$. В обсуждении результатов измерения физико-химических и транспортных свойств исследуемых ИЖ, возможное присутствие частицы Al_2Cl_6 в очень кислых ИЖ учитываться не будет. Пики, которые могут быть отнесены к колебаниям частицы $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ (390 [41] и 511 см^{-1} [37]) в настоящей работе не были обнаружены.

1.6. Выводы к первой главе

В данной главе был описан синтез ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ и исследование ионного состава полученных систем методом КР и ЯМР спектроскопии в широком диапазоне мольной доли хлорида алюминия в ИЖ при комнатной температуре. Наличие анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в кислых ИЖ было подтверждено двумя методиками. КР спектроскопия по сравнению с ЯМР спектроскопией оказалась предпочтительнее для исследования состава ИЖ, так как при увеличении кислотности ИЖ не происходит перекрывания основных пиков, обусловленных колебаниями хлоралюминатных частиц. По данным КР спектроскопии изменение концентраций AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- происходит монотонно в кислых ИЖ. Концентрация AlCl_4^- в щелочных ИЖ увеличивается с ростом мольной доли хлорида алюминия в низкотемпературных расплавах. В кислых ИЖ концентрация AlCl_4^- уменьшается, а концентрация Al_2Cl_7^- увеличивается с ростом мольной доли AlCl_3 в ИЖ. При N равном 2.0 появляется пик, который может быть обусловлен присутствием частицы Al_2Cl_6 . Наличие частицы $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ при высоких концентрациях хлорида алюминия в исследуемых ИЖ не было обнаружено.

Глава 2. Плотность и вязкость ионных жидкостей

Функционирование аккумулятора при низких температурах является актуальной проблемой для стран, расположенных в арктическом, субарктическом и умеренном климатических поясах. Преобладающая часть территории Российской Федерации расположена в умеренном поясе, где в зимний период температура окружающей среды часто опускается ниже -20 °С. Для определения работоспособных составов при низких температурах необходимо знать температуры плавления электролита. Температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были подробно изучены для хлоралюминатной ИЖ $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ [46, 48]. В работе [48] были исследованы составы с N от 0 до 2.7. При N от 0 до 0.45 и от 1.0 до 1.5 температура плавления смеси линейно уменьшается от 84 до 28 °С и от 7 до -31 °С, соответственно. При N от 0.79 до 1.0 и от 2.13 до 2.7 температура плавления линейно увеличивалась от -19 до 7 °С и от 45 до 110 °С, соответственно. При N от 0.47 до 0.72 и от 1.56 до 2.0 авторы наблюдали только процесс стеклообразования. Температура стеклообразования в щелочных ИЖ уменьшается от -59 до -80 °С. В кислых ИЖ температура стеклования остается почти постоянной, изменяясь от -90 до -95 °С. Для составов при N равном 0.47, 0.50, 0.72, 1.56, 2.13 авторы наблюдали два процесса: процесс плавления и процесс стеклообразования. В работе [46] был исследован $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ без добавления хлорида алюминия и кислые ИЖ при N от 1.1 до 1.7. Значения температур плавления, полученные в двух работах, близки, однако в работе [46] не было обнаружено пиков на ДСК кривых, которые могли быть обусловлены стеклованием системы. Это может быть связано с высоким значением нижнего температурного предела съемки ДСК кривых, который равен -70 °С. Эффект стеклования кислых ИЖ работе [48] наблюдали при температурах ниже -90 °С. Таким образом, существуют составы ИЖ AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$, при которых электролит находится в жидком состоянии при температуре ниже -30 °С и может быть рассмотрен в качестве электролита АИА, работающего при низких температурах. Однако данный диапазон мольных отношений AlCl_3 к $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ не

слишком широк. Можно предположить, что использование 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида ([BMIm]Cl) в сочетании с хлоридом алюминия приведет к снижению температуры кристаллизации хлоралюминитной ИЖ на его основе, так как температура кристаллизации [BMIm]Cl ниже температуры кристаллизации [EMIm]Cl (65 и 84 °С, соответственно [48]). Уменьшение температуры кристаллизации приводит к расширению концентрационного диапазона существования электролита в жидком состоянии при низких температурах, что делает ИЖ AlCl₃-[BMIm]Cl перспективной для использования в АИА.

Для успешной коммерциализации алюминий-ионного аккумулятора с ИЖ AlCl₃-1,3-диалкилимидазолий хлорид, необходимо тщательно исследовать физико-химические свойства электролита, такие как плотность и вязкость. В литературе представлены экспериментальные данные плотности AlCl₃-[EMIm]Cl [47-49, 53, 54] и AlCl₃-[BMIm]Cl [48, 50, 55]. Плотность определяли dilatометрическим [48, 55], пикнометрическим [47, 54] и вибрационным методом [49, 50], а также методом Архимеда при помощи весов Вестфаля [53]. Плотности ИЖ, полученные разными методами, имеют близкие значения, и составляют 1.29 и 1.23 г·см⁻³ для AlCl₃-[EMIm]Cl и AlCl₃-[BMIm]Cl, соответственно, при $N = 1.0$ и температуре 30 °С. Согласно литературным данным, плотность ИЖ уменьшается с ростом температуры и увеличивается при увеличении мольной доли хлорида алюминия в ИЖ. Кроме того, знание плотности ИЖ необходимо для расчёта концентраций ионов и определения кинетических параметров электродного процесса, таких как коэффициент диффузии ионов [47, 54, 55].

Вязкость взаимосвязана с электропроводностью ИЖ. Значения произведения Вальдена для широкого круга ИЖ находятся в относительно узком диапазоне при изменении удельной электропроводности больше, чем в 100 раз [32]. Значения вязкости были экспериментально получены для AlCl₃-[EMIm]Cl [47-49] и AlCl₃-[BMIm]Cl [48, 50]. Вязкость ИЖ определяли капиллярным методом [47, 48] и методом падающего шарика с использованием микровискозиметра (AMVn, Anton Paar, Austria) [49, 50]. Величины динамических вязкостей ИЖ, полученных разными методами, имеют близкие значения, и составляют от 14.4 до 15.7 мПа·с

для $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $22.7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ для $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.0$ и температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Вязкость ИЖ уменьшается при увеличении температуры и мольной доли хлорида алюминия в ИЖ в исследованном диапазоне. Стоит отметить, что в работах [47, 49, 50] вязкость и плотность $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ ИЖ были исследованы только для кислой области концентраций хлорида алюминия. В работе [48] плотность и вязкость для данных ИЖ исследованы в широком концентрационном диапазоне при N от 0 до 2.0. Однако, в системе $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ были исследованы только 4 состава при N равных 0, 0.5, 1.0, 2.0.

2.1 Плотность хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Плотность хлоралюминатных ИЖ была определена dilatометрическим методом в кварцевых dilatометрах, откалиброванных дистиллированной водой в диапазоне температур от 0 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед проведением эксперимента ячейки промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем высушенные ячейки помещали в перчаточный бокс и заполняли ИЖ. Массу пустого и заполненного ИЖ dilatометра, измеряли на аналитических весах AND GH-202. Измерение плотности ИЖ проводили в нагревательной печи, установленной внутри перчаточного бокса в диапазоне температур от 30 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Кварцевые окошки были сделаны с двух сторон нагревательной печи для наблюдения за изменением положения мениска при изменении температуры. Измерение плотности ИЖ в диапазоне температур от 0 до $30 \text{ }^\circ\text{C}$ проводили в воздушной атмосфере в загерметизированных внутри перчаточного бокса dilatометрах. Понижение температуры водно-спиртового раствора проводили с помощью охладителя Huber TC45E с температурным контроллером и датчиком температуры Pt100. В охлажденный водно-спиртовой раствор погружали dilatометры с ИЖ. Контроль температуры пространства внутри нагревательной печи и охлаждаемого водно-спиртового раствора осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары и ртутного термометра. Показания температур двух приборов отличались не более чем на $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Измерения проводили при достижении постоянной температуры внутри печи и охлаждаемого водно-спиртового раствора. Изменение положения мениска ИЖ фиксировали с помощью катетометра В-630 с ценой деления 0.001 см.

Абсолютная погрешность измерения физико-химических величин рассчитывали, как погрешность косвенных измерений по формуле:

$$\Delta\phi(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial\phi}{\partial x_i} \Delta x_i\right)^2}, \quad (2.1)$$

где ϕ – искомая физическая величина, которая зависит от непосредственно измеряемых величин x_i , Δx_i – абсолютная погрешность измеряемых величин.

Плотность ИЖ была рассчитана по формуле:

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h}, \quad (2.2)$$

где m – масса ИЖ, г; r – внутренний радиус кварцевого дилатометра, см; h – высота столбика ИЖ, см.

В качестве абсолютной погрешности измерения высоты столбика ИЖ была принята цена деления катетометра. Абсолютная погрешность измерения внутреннего радиуса дилатометра была определена по формуле погрешности прямых измерений (формула 2.3).

$$\Delta r = t_{\text{Ст}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (r_i - \bar{r})^2}{n \cdot (n - 1)}}, \quad (2.3)$$

где $t_{\text{Ст}}$ – коэффициент Стьюдента, равный 2.262 при 10 измерениях (n) и доверительной вероятности 0.95; \bar{r} – среднее арифметическое значение результатов измерения внутреннего радиуса катетометра, см; r_i – результат i -ого измерения внутреннего радиуса катетометра, см.

По формуле 2.4 была рассчитана абсолютная погрешность косвенного измерения плотности, пренебрегая абсолютной погрешностью измерения массы ИЖ.

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{2m}{\pi hr^3}\Delta r\right)^2 + \left(\frac{m}{\pi r^2 h^2}\Delta h\right)^2}, \quad (2.4)$$

Погрешности измерения плотности для всех исследуемых составов близки, и составляют $\sim 0.005 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Экспериментальные значения плотности $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ в интервале температур от 0 до 100 °С представлены в таблице П1 (Приложение А). Полученные данные согласуются с рассчитанными плотностями по уравнению:

$$\rho = \rho_0 + k_1 T, \quad (2.5)$$

где T – температура, °С; ρ_0 ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) и k_1 ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{°C}^{-1}$) – константы.

Значения параметров, подобранных методом наименьших квадратов, ρ_0 и k_1 для диапазона температур от 0 до 100 °С приведены в таблице 2.1. Для хлоралюминтаной ИЖ $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 0.9$ и 1.0 минимальные температуры, при которых смесь находится в жидком состоянии, оказались выше 0 °С [48]. Поэтому плотность ИЖ при $N = 0.9$ и 1.0 была получена в более узком температурном диапазоне.

Молярный объем исследуемой ИЖ может быть рассчитан по формуле:

$$V_m = M / \rho, \quad (2.6)$$

где M – молярная масса бинарной смеси солей $[\text{R}]\text{Cl}$ и AlCl_3 , которую рассчитывали по формуле:

$$M = x_{\text{AlCl}_3} \cdot M_{\text{AlCl}_3} + (1 - x_{\text{AlCl}_3}) \cdot M_{[\text{R}]\text{Cl}}, \quad (2.7)$$

где M_{AlCl_3} и $M_{[\text{R}]\text{Cl}}$ – молярные массы чистых солей хлорида алюминия, 1-этил-3-метилимидазолия хлорида и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида, которые равны 133.34, 146.62 и 174.62 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $x_{\text{AlCl}_3} = N / (N+1)$ – мольная доля хлорида алюминия в расплаве.

Таблица 2.1 Параметры уравнения 2.5 для плотности ионных жидкостей AlCl_3 - $[\text{R}]\text{Cl}$

N	AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$		AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$	
	$\rho_0, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$-10^4 \cdot k_1, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{°C}^{-1}$	$\rho_0, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$-10^4 \cdot k_1, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{°C}^{-1}$
0.8	1.291	8.133	1.225	6.774
0.9	1.298*	8.176*	1.239	7.202
1.0	1.304**	8.240**	1.255	7.407
1.3	1.341	8.883	1.286	7.876
1.5	1.363	9.141	1.305	8.138
1.75	1.385	9.388	1.325	8.348
2.0	1.406	9.618	1.344	8.539

* – минимальная температура измерений 12.5 °C

** – минимальная температура измерений 5.0 °C

Стандартное отклонение между аппроксимационным уравнением 2.5 и экспериментальными значениями плотности рассчитывали по уравнению [48-50, 56]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\sum \rho_{\text{расч}} - \rho_{\text{эксп}})^2}{n - p}}, \quad (2.8)$$

где $\rho_{\text{расч}}$ и $\rho_{\text{эксп}}$ – рассчитанные и экспериментальные значения плотности, соответственно, n – количество экспериментальных точек, p – количество параметров аппроксимационного уравнения. Максимальное стандартное отклонение для всех исследуемых электролитов составило $0.002 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

На рисунке 2.1 приведены типичные для всех исследованных электролитов экспериментальные зависимости плотности и молярного объема ИЖ от температуры при $N = 1.3$.

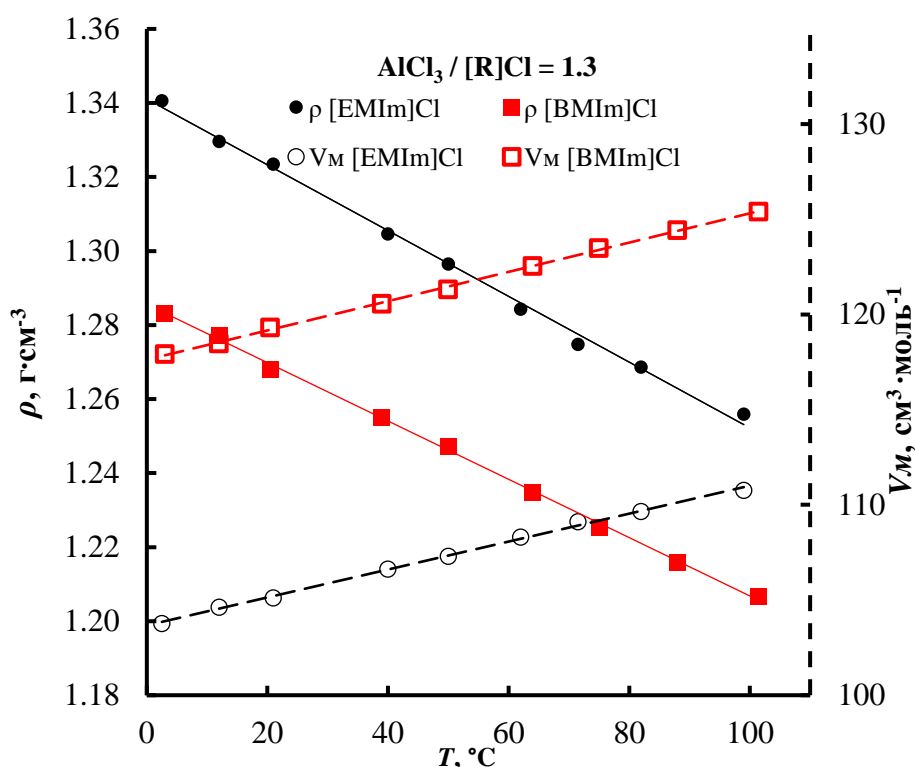


Рисунок 2.1 – Температурная зависимость плотности и молярного объема ИЖ при $N = 1.3$

Значения плотностей $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ лежат в диапазонах от 1.210 до $1.406 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и от 1.157 до $1.344 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для всех исследованных составов при температурах от 0 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Молярный объем для всех исследованных составов $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ увеличивается с ростом температуры от 98.02 до $116.34 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ и от 109.37 до $135.04 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно. Плотность ИЖ уменьшается с ростом температуры, что приводит к увеличению молярного объема ИЖ, и, как следствие, к уменьшению молярной концентрации ионов.

На рисунке 2.2 приведены изотермы плотности и молярного объема ИЖ $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$ для температур 0 и $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

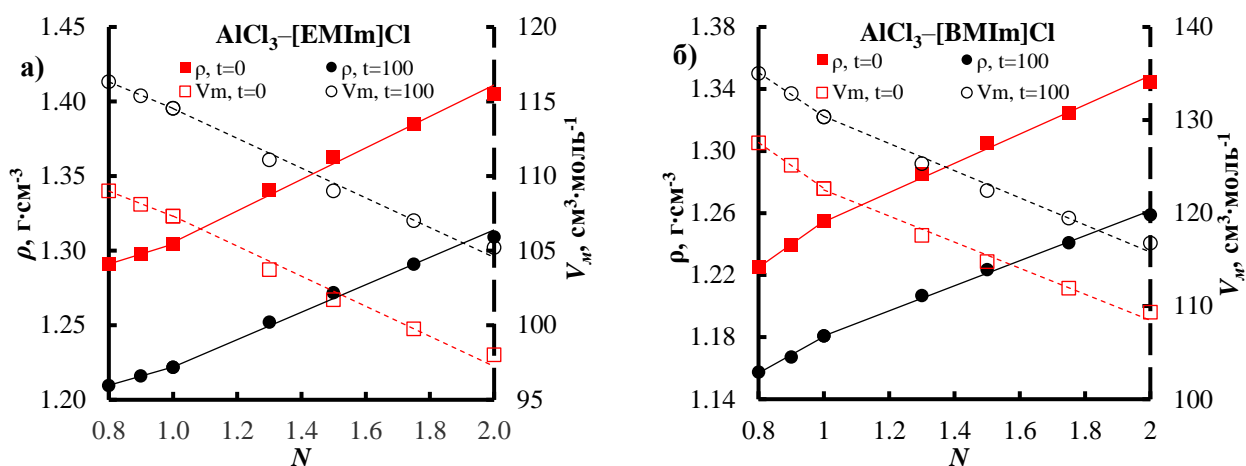


Рисунок 2.2 – Зависимость плотности и молярного объема систем а) AlCl_3 -[EMIm]Cl и б) AlCl_3 -[BMIm]Cl от молярного отношения хлорида алюминия к органической соли при температурах 0 и 100 °C

При росте N наблюдается увеличение плотности исследуемой ИЖ. Это связано с увеличением концентрации более тяжелых анионов [49, 50]. Так в щелочном диапазоне (при $N < 1.0$) концентрация Cl^- уменьшается, а концентрация AlCl_4^- увеличивается; в кислотном диапазоне (при $1.0 < N \leq 2.0$) анионы Cl^- отсутствуют, концентрация AlCl_4^- уменьшается, а концентрация Al_2Cl_7^- возрастает [47-50, 52]. Зависимости ρ - N и V_m - N имеют перегиб при $N = 1.0$, который можно объяснить образованием Al_2Cl_7^- . При этом, зависимости ρ - N и V_m - N могут быть описаны линейно отдельно для щелочных и кислых электролитов. Мнимальное значение квадрата коэффициента корреляции экспериментальных данных плотности и молярного объема ИЖ с линейной аппроксимацией составляют 0.996 и 0.988, соответственно.

Кислые ИЖ вызывают больший интерес для электрохимических применений, так как в них присутствует электрохимически активная частица Al_2Cl_7^- , которая способна электролитически восстановиться до металлического алюминия при низких катодных перенапряжениях [57, 58]. Поэтому более подробно рассматривали плотность в диапазоне $1.0 \leq N \leq 2.0$ для определения концентрации ионов.

В нейтральной ИЖ присутствуют только ионы $[R]^+$ и $AlCl_4^-$ при $N = 1.0$, и ионы $[R]^+$ и $Al_2Cl_7^-$ при $N = 2.0$ согласно уравнению 1.6 и исследованиям КР и ЯМР спектроскопии. Кислые ИЖ можно представить как смесь двух солей: $[R]AlCl_4$ и $[R]Al_2Cl_7$, молярная доля которых меняется от нуля до единицы при $1.0 \leq N \leq 2.0$. Плотность и молярный объем ИЖ были рассчитаны по формулам 2.9, 2.10 для проверки правила аддитивности.

$$\rho_N = x_4 \cdot \rho_4 + x_7 \cdot \rho_7, \quad (2.9)$$

$$V_{mN} = x_4 \cdot V_{m4} + x_7 \cdot V_{m7}, \quad (2.10)$$

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 2.3 представлены экспериментальные и рассчитанные по формулам 2.9 и 2.10 изотермы плотности и молярного объема ИЖ при температуре $50^\circ C$.

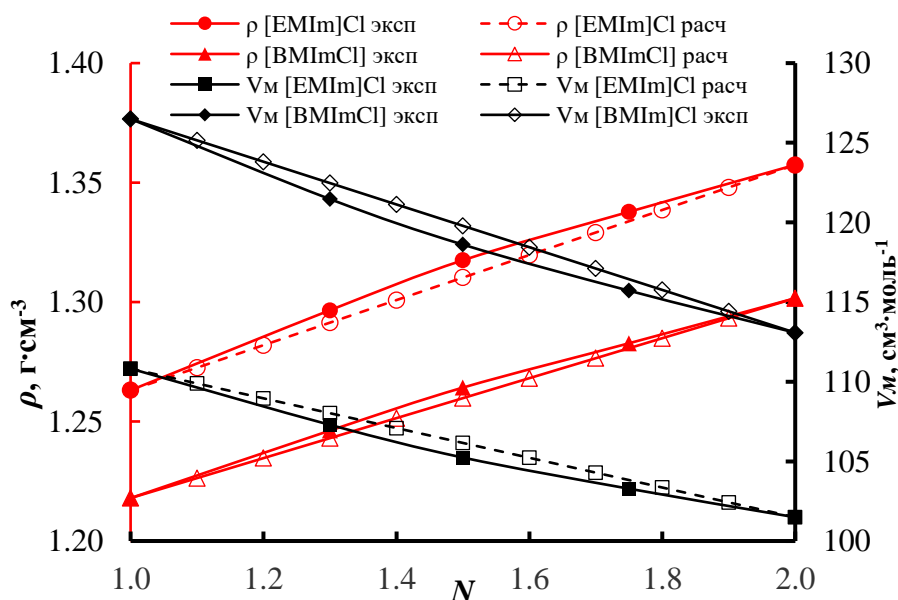


Рисунок 2.3 – Экспериментальные и расчетные значения плотности и молярного объема ИЖ при $T = 50^\circ C$

Максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений молярного объема составляет 0.98%, а максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений плотности составляет 0.55%. Таким образом, плотность или молярный объем ИЖ при N от 1.0 до 2.0 можно считать аддитивными свойствами рассматриваемых систем.

Согласно уравнению 1.6, образование ионов в кислых ИЖ происходит следующим образом. Равное количество молей $[R]Cl$ и $AlCl_3$ образуют такое же количество молей ионов $[R]^+$ и $AlCl_4^-$ (формула 2.11). Затем избыточное количество $AlCl_3$ образует с ионом $AlCl_4^-$ анион $Al_2Cl_7^-$, который можно рассматривать как соединение, состоящее из частиц $AlCl_3$ и $AlCl_4^-$ (формула 2.12), при этом уменьшая концентрацию ионов $AlCl_4^-$.

$$(1-x_{AlCl_3}) \cdot [R]Cl + x_{AlCl_3} \cdot AlCl_3 = (1-x_{AlCl_3}) \cdot [R]Cl + (1-x_{AlCl_3}) \cdot AlCl_3 + (2x_{AlCl_3}-1) \cdot AlCl_3 = \quad (2.11)$$

$$x_{AlCl_3} \cdot AlCl_3 + (2x_{AlCl_3}-1) \cdot AlCl_3 =$$

$$(1-x_{AlCl_3}) \cdot [R]^+ + (1-x_{AlCl_3}) \cdot AlCl_4^- + (2x_{AlCl_3}-1) \cdot AlCl_3$$

$$(1-x_{AlCl_3}) \cdot [R]^+ + (1-x_{AlCl_3}) \cdot AlCl_4^- + (2x_{AlCl_3}-1) \cdot AlCl_3 = \quad (2.12)$$

$$(1-x_{AlCl_3}) \cdot [R]^+ + (2-3x_{AlCl_3}) \cdot AlCl_4^- + (2x_{AlCl_3}-1) \cdot (AlCl_4^- + AlCl_3)$$

Коэффициенты в формуле 2.12, стоящие перед ионами, соответственно равны мольным долям этих частиц в ИЖ. Частица $Al_2Cl_7^-$ представлена в виде соединения, состоящего из двух частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$, так как при представлении иона $Al_2Cl_7^-$ в виде отдельной частицы сумма мольных долей ионов не будет равна единице.

Молярная концентрация всех присутствующих ионов в ИЖ обратно пропорциональна молярному объему. Предполагая, что ИЖ полностью диссоциирована и молярные объемы солей $[R]AlCl_4$ и $[R]Al_2Cl_7$ аддитивно складываются, а также зная мольные доли каждого иона в ИЖ (формула 2.12), по формуле 2.13 можно рассчитать молярные концентрации каждого иона.

$$C_i = \omega_i / V_M, \quad (2.13)$$

где ω_i – мольная доля иона.

Увеличение молярного объема ИЖ происходит при увеличении температуры (рисунок 2.1). Зависимость концентрации ионов от температуры ИЖ можно представить уравнениями:

$$C_{[R]^+} = C_R + k_R \cdot T, \quad (2.14)$$

$$C_{AlCl_4^-} = C_4 + k_4 \cdot T, \quad (2.15)$$

$$C_{Al_2Cl_7^-} = C_7 + k_7 \cdot T, \quad (2.16)$$

где $C_{[R]^+}$ – молярная концентрация органического катиона, моль·см⁻³; $C_{AlCl_4^-}$ – молярная концентрация $AlCl_4^-$, моль·см⁻³; $C_{Al_2Cl_7^-}$ – молярная концентрация $Al_2Cl_7^-$, моль·см⁻³; C_R, C_4, C_7 (моль·см⁻³) и k_R, k_4, k_7 (моль·см⁻³·°C⁻¹) – константы.

Значения подбираемых параметров $C_R, C_4, C_7, k_R, k_4, k_7$ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Параметры уравнений 2.14-2.16 для молярных концентраций ионов в ИЖ $AlCl_3$ – $[R]Cl$

<i>N</i>	$10^3 \cdot C_R$, моль·см ⁻³	$-10^6 \cdot k_R$, моль·см ⁻³ ·°C ⁻¹	$10^3 \cdot C_4$, моль·см ⁻³	$-10^6 \cdot k_4$, моль·см ⁻³ ·°C ⁻¹	$10^3 \cdot C_7$, моль·см ⁻³	$-10^6 \cdot k_7$, моль·см ⁻³ ·°C ⁻¹
$AlCl_3$–$[EMIm]Cl$						
1.0	4.659	2.943	4.659	2.943	0	0
1.3	4.191	2.776	2.934	1.943	1.257	0.833
1.5	3.933	2.637	1.966	1.319	1.966	1.319
1.75	3.645	2.472	0.911	0.618	2.734	1.854
2.0	3.401	2.327	0	0	3.401	2.327
$AlCl_3$–$[BMIm]Cl$						
1.0	4.075	2.404	4.075	2.404	0	0
1.3	3.695	2.267	2.586	1.587	1.108	0.680
1.5	3.483	2.173	1.741	1.087	1.741	1.087
1.75	3.247	2.046	0.812	0.512	2.435	1.535
2.0	3.046	1.935	0	0	3.046	1.935

Знание молярных концентраций ионов, особенно аниона Al_2Cl_7^- , имеет важное значение для исследования электрохимического поведения алюминия в исследуемых электролитах. В периодической литературе нами не было найдено расчетов молярных концентраций ионов в ИЖ AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ в широком концентрационном и температурном диапазоне.

На рисунке 2.4 приведены изотермы молярной концентрации ионов в AlCl_3 - $[\text{R}]\text{Cl}$ для температур 0 и 100 °С.

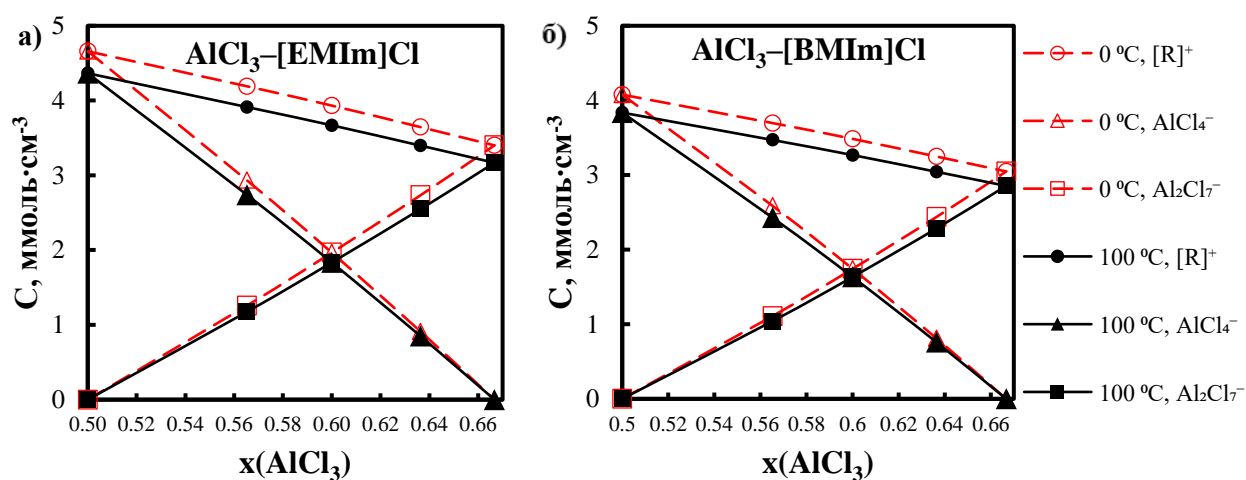


Рисунок 2.4 – Зависимости молярных концентраций ионов $[\text{R}]^+$, AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в а) AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100 °С

Рост концентрации Al_2Cl_7^- и уменьшение концентрации AlCl_4^- наблюдается при увеличении количества добавленного хлорида алюминия, согласно уравнению 1.6. Уменьшение суммарной молярной концентрации ионов происходит из-за уменьшения количества ионов в единице объема, за счет образования одной более крупной частицы Al_2Cl_7^- из двух частиц AlCl_4^- и AlCl_3 , согласно уравнению 2.12.

2.2 Вязкость хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Кинематическую вязкость ИЖ определяли капиллярным методом в откалиброванных стеклянных вискозиметрах при температурах от 30 до 100 °С.

Перед проведением эксперимента вискозиметр промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Затем высушенный вискозиметр помещали в перчаточный бокс. Измерение вязкости проводили с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра с диаметром капилляра 0.8 мм и известными постоянными вискозиметра (рисунок 2.5). Перевернув чистый вискозиметр, и опустив колено вискозиметра 1 в сосуд с электролитом, заполняли его исследуемой ИЖ, создавая разрежение в колене 2, до метки M_4 без образования пузырьков аргона в объеме вискозиметра. При достижении ИЖ заданного уровня вискозиметр вынимали из сосуда и быстро переворачивали в нормальное положение с заранее закрытым коленом 2 и отводной трубкой 3. С первого колена, опущенного в сосуд с жидкостью, впитывающей салфеткой убирали избыток ИЖ. Затем открывали второе колено для заполнения резервуара 6 примерно наполовину, после чего закрывали колено 2 и помещали вискозиметр с ИЖ внутрь нагревательной печи. После установления стационарной температуры внутри печи производили измерение времени течения жидкости от метки M_1 до M_2 и от метки M_2 до M_3 . По времени течения жидкости рассчитывали кинематическую вязкость исследуемых ИЖ. Измерение кинематической вязкости каждого образца проводили не менее трех раз. Нагрев и контроль изменения положения мениска проводили аналогично эксперименту по определению плотности ИЖ.

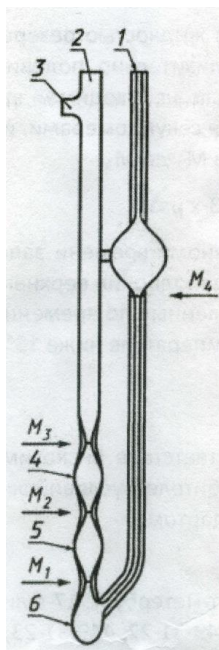


Рисунок 2.5 – Вискозиметр капиллярный стеклянный

Кинематическая вязкость ИЖ была рассчитана по формуле 2.17:

$$\nu = \frac{g}{g_0} K \cdot t, \quad (2.17)$$

где g – ускорение свободного падения в месте измерения, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$; g_0 – константа, равная 9.807 , $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$; K – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ (константа нижнего резервуара вискозиметра равна 0.03248 , $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$; константа верхнего резервуара вискозиметра равна 0.02093 , $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$); t – время заполнения откалиброванных резервуаров, с.

Абсолютная погрешность измерения времени заполнения откалиброванных резервуаров вискозиметра была определена по формуле погрешности прямых измерений, аналогичной формуле 2.3. По формуле 2.18 была рассчитана абсолютная погрешность косвенного измерения кинематической вязкости, при этом пренебрегли абсолютной погрешностью измерения постоянной вискозиметра.

$$\Delta \nu = \frac{g}{g_0} K \cdot \Delta t. \quad (2.18)$$

Наибольшее значение абсолютной погрешности определения кинематической вязкости составило $0.41 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Экспериментальные значения кинематической вязкости ИЖ при различных температурах приведены в таблице П2 (Приложение А). Динамическая вязкость была рассчитана по формуле:

$$\mu = \rho \cdot \nu, \quad (2.19)$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, ρ – плотность ИЖ, рассчитанная по уравнению 2.5.

Динамическая вязкость каждого исследуемого состава ИЖ была аппроксимирована, согласно уравнению Фогеля-Фульчера-Таммана [49, 50]:

$$\mu = \mu_0 \exp(B/(T - T_0)), \quad (2.20)$$

где μ_0 (мПа·с), B (К) и T_0 (К) – параметры уравнения 2.20, приведенные в таблице 2.3. Стандартное отклонение рассчитывали по формуле, аналогичной формуле 2.8.

Таблица 2.3. Параметры уравнения 2.20 и стандартное отклонение (σ) для динамической вязкости исследуемых ИЖ

N	μ_0 , мПа·с	B , К	T_0 , К	σ , мПа·с
$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$				
0.8	0.83	315.2	215.6	0.23
0.9	0.99	240.0	224.0	0.15
1.0	0.19	857.8	106.7	0.21
1.3	0.49	463.3	164.2	0.21
1.75	0.32	564.5	152.9	0.12
2.0	0.26	630.7	141.6	0.13
$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$				
0.8	1.36	247.2	237.4	0.44
0.9	0.58	395.5	207.4	0.35
1.0	0.56	367.1	205.5	0.20
1.3	1.24	191.0	237.0	0.23
1.75	0.97	237.9	220.8	0.23
2.0	0.37	488.9	176.2	0.32

На рисунке 2.6 приведены температурные зависимости динамической вязкости исследуемых ИЖ при $N = 0.8, 0.9, 1.0, 2.0$.

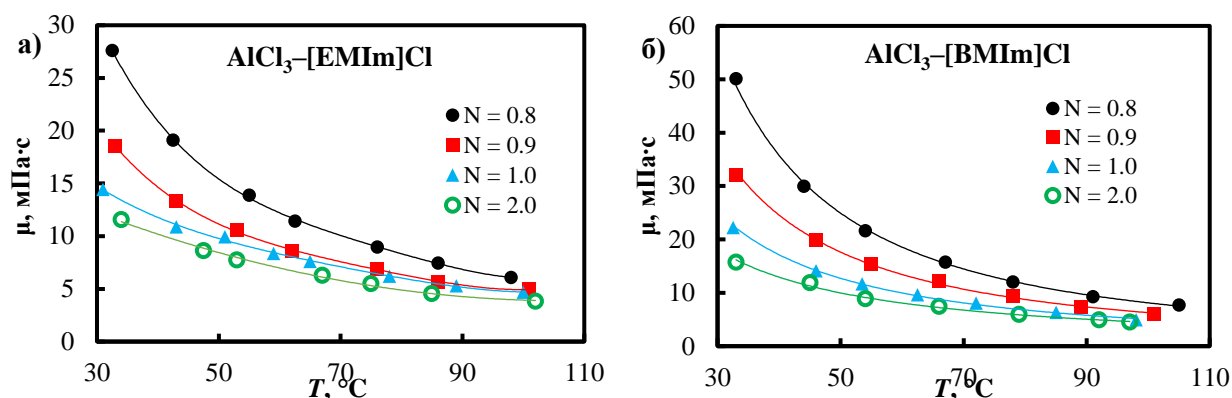


Рисунок 2.6 – Зависимость динамической вязкости ИЖ а) AlCl₃-[EMIm]Cl и б) AlCl₃-[BMIm]Cl от температуры при $N = 0.8, 0.9, 1.0, 2.0$

Значения динамических вязкостей лежат в диапазоне от 3.83 до 27.60 и от 4.50 до 50.13 мПа·с для исследуемых составов AlCl₃-[EMIm]Cl и AlCl₃-[BMIm]Cl, соответственно, при температурах от 100 до 30 °С. Вязкость каждой ИЖ резко снижается при повышении температуры из-за уменьшения катион-анионного взаимодействия [49, 50].

На рисунке 2.7 приведена зависимость динамической вязкости от концентрации AlCl₃, на которой наблюдается её уменьшение при увеличении концентрации вводимого AlCl₃.

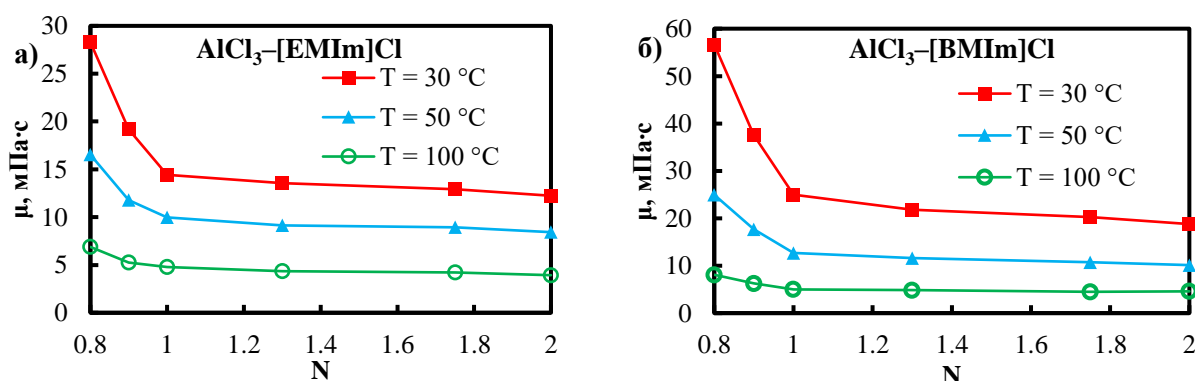


Рисунок 2.7 - Зависимости динамической вязкости а) AlCl₃-[EMIm]Cl и б) AlCl₃-[BMIm]Cl от мольной доли хлорида алюминия при температурах 30, 50 и 100 °С

Можно предположить, что энергия катион-анионного взаимодействия меняется в следующем порядке: $[R]^+Al_2Cl_7^- < [R]^+AlCl_4^- < [R]^+Cl^-$ [49, 50].

2.3 Выводы ко второй главе

Во второй главе приведены экспериментально полученные значения плотностей ИЖ в исследуемом концентрационном и температурном диапазоне dilatометрическим методом. Значения плотностей $AlCl_3-[EMIm]Cl$ и $AlCl_3-[BMIm]Cl$ лежат в диапазонах от 1.210 до 1.406 г·см⁻³ и от 1.157 до 1.344 г·см⁻³ для всех исследуемых составов при температурах от 0 до 100 °С. Более подробно рассмотрены кислые ИЖ, так как они представляют больший интерес с точки зрения электрохимических применений, поскольку в этих расплавах присутствует электроактивный анион $Al_2Cl_7^-$. Для кислых ИЖ показано выполнение правила аддитивности для плотностей и для молярных объемов смеси двух солей: $[R]^+-AlCl_4^-$ и $[R]^+-Al_2Cl_7^-$. На основании правила аддитивности, исследований состава ИЖ методами КР и ЯМР спектроскопии и предположения о полной диссоциации ИЖ, были рассчитаны молярные концентрации ионов, присутствующих в кислых ИЖ. Стоит отметить, что в литературе нами не было найдено значений молярных концентраций ионов для широкого диапазона составов исследуемых ИЖ. Знание молярных концентраций ионов, имеет важное значение для исследования транспортных свойств исследуемых систем.

Значения динамических вязкостей $AlCl_3-[EMIm]Cl$ и $AlCl_3-[BMIm]Cl$ лежат в диапазоне от 3.83 до 27.60 мПа·с и от 4.50 до 50.13 мПа·с для всех исследуемых составов при температурах от 100 до 30 °С. Вязкость каждой ИЖ резко снижается при повышении температуры. Показано, что вязкость уменьшается при увеличении количества вводимого $AlCl_3$. Можно предположить, что энергия катион-анионного взаимодействия меняется в следующем порядке: $[R]^+Al_2Cl_7^- < [R]^+AlCl_4^- < [R]^+Cl^-$. Таким образом, изменение концентрации анионов приводит к уменьшению вязкости с увеличением мольной доли $AlCl_3$ в ИЖ.

Глава 3. Электропроводность и числа переноса

Электропроводность электролита является важным параметром при разработке технологических режимов электровосстановления алюминия из ИЖ и создании АИА. Поэтому работ по определению электропроводности в системах $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ [46-48, 54, 59-61] и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ [33, 48, 50, 62, 63] имеется в мировой научной литературе больше, чем исследований, направленных на определение вязкости и плотности ИЖ. Удельная электропроводность ИЖ составляет от 24.7 до 25.5 $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и 10.2 $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.0$ и температуре 30 °С. Однако представленные в литературе данные носят противоречивый характер. В работе [48] зависимость электропроводности $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ имеет максимальное значение для эквимольных смесей во всем исследуемом температурном диапазоне. При этом в щелочных по Льюису ИЖ электропроводность монотонно возрастает, а в кислых монотонно убывает при увеличении концентрации хлорида алюминия. В работах [62, 63] электропроводность $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ имеет максимальное значение $\sim 7.5 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при $N = 0.9$ и температуре 25 °С, а в работе [46] электропроводность в системе $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ имеет максимальное значение $\sim 21 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при $N = 1.2$. Больше внимание уделяют исследованиям электропроводности в кислых ИЖ, так как в них присутствует электрохимически активный анион Al_2Cl_7^- [32, 64], участвующий в реакции электровосстановления алюминия. Существуют работы, в которых исследованы кислые и щелочные ИЖ [33, 48, 60, 62, 63]. Однако эти работы направлены на решение проблем, отличных от исследования факторов, влияющих на электропроводность в хлоралюминатных ИЖ 1,3-диалкилимидазолий хлорид.

Числа переноса ионов являются одним из важных транспортных параметров электролита, информация о которых может быть полезна для разработки наиболее удачных концепций конструкции аккумулятора [65]. В расплаве $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$, где ионный радиус Na^+ намного меньше, чем ионный радиус хлороалюминатных анионов, предполагалось, что катион является основным переносчиком заряда со

значением внешнего числа переноса, стремящимся к единице [66, 67]. Такое же предположение распространялось и на ИЖ с органическим катионом, размеры которого превосходят размеры хлоралюминатных анионов, что вызывало серьезные вопросы относительно справедливости этого предположения. Вследствие этого, числа переноса ионов в хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид были подробно изучены в работах [52, 65, 68, 69]. Числа переноса ионов в кислой ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ($0.50 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$, где x_{AlCl_3} – мольная доля хлорида алюминия в ИЖ) [68] и щелочной ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ($0.30 < x_{\text{AlCl}_3} < 0.50$) [69] были определены методом Гитторфа при комнатной температуре. Измерительная ячейка, изображенная на рисунке 3.1, состояла из 3-х отсеков: катодного, анодного и соединительного.

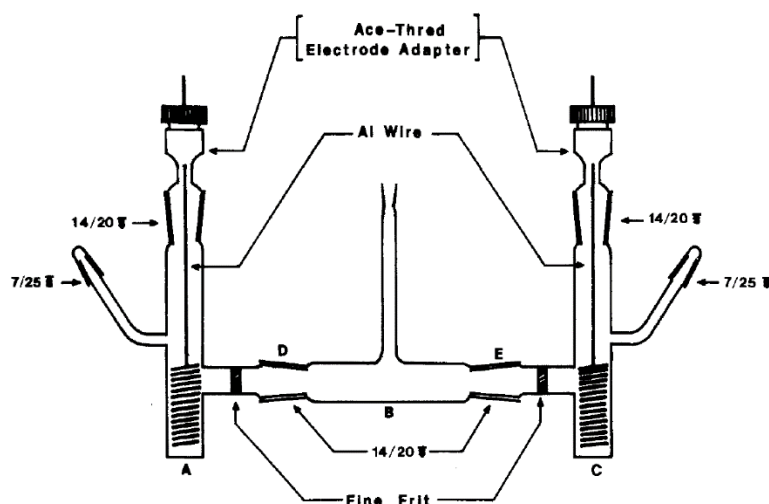


Рисунок 3.1 – Измерительная ячейка, используемая для нахождения чисел переноса ионов в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ в работах [68, 69]

Анодный и катодный отсеки были отделены от соединительного отсека пористой фриттой. Конструкция такой ячейки позволила определять числа переноса ионов за один эксперимент как с анодного, так и с катодного отсека. Числа переноса ионов рассчитывали по изменению массы и мольной доли хлорида алюминия в расплаве до и после электролиза. Состав расплава анализировали

методом абсорбционной спектроскопии по линиям поглощения катиона 1-метил-3-этилимидазолия, растворенного в дистиллированной воде.

В работе [65] были определены числа переноса ионов в щелочной ИЖ AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ модифицированным методом Гитторфа и методом движущейся границы, используя измерительные ячейки, представленные на рисунке 3.2.

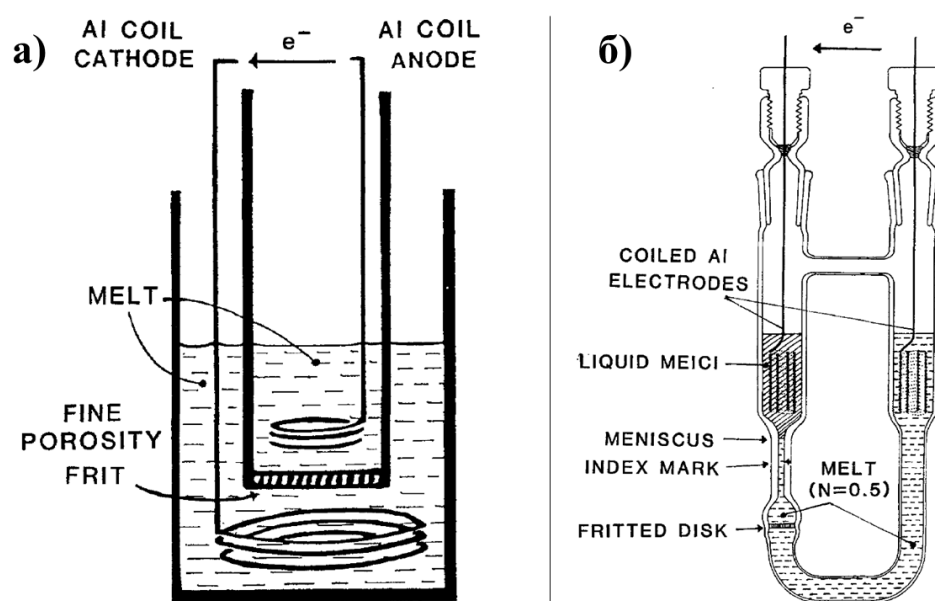


Рисунок 3.2 – Измерительные ячейки для нахождения чисел переноса ионов в AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ а) модифицированным методом Гитторфа и б) методом движущейся границы

Модифицированный метод Гитторфа, реализованный в этой работе, основан на изменении массы и состава ИЖ за счет протекания электрического тока через пористую мембрану. Однако, в отличие от работ [68, 69] здесь использовали ячейку, состоящую из 2-х отсеков, заполненных исследуемой жидкостью. Измерения проводили при 30 °С. Метод движущейся границы основан на изменении положения границы двух несмешивающихся жидкостей. В качестве двух жидкостей применяли чистую соль $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и щелочную хлоралюминтаную ИЖ $[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Изменение положения границы происходило за счет переноса электричества ионами AlCl_4^- через фритту. Это изменение фиксировали с помощью катетометра. Для поддержания чистой соли $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ в жидком состоянии

эксперименты проводили при температуре 93 °С. Результаты работ [65, 68, 69] по определению чисел переноса в хлоралюминатной ИЖ [EMIm]Cl показывают, что основным носителем заряда является катион [EMIm]⁺. Внешнее число переноса органического катиона относительно пористой мембраны оказалось равным 0.71, а внутреннее число переноса органического катиона и хлоралюминатных анионов относительно хлорид-аниона было оценено как 1.00 и 0.00 соответственно. При этом, значения чисел переноса не зависят от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ. Кроме того, значение числа переноса катиона оказалось одинаковым при температуре 25 и 93 °С, что говорит о независимости чисел переноса катиона от температуры в исследуемом температурном диапазоне. Значения внутренних чисел переноса указывают на то, что числа переноса анионов Cl⁻, AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ в этом расплаве задаются их стехиометрией, и анионы в этом расплаве обладают одинаково низкой подвижностью.

В работе [70] были рассчитаны числа переноса ионов в ИЖ AlBr₃-[EMIm]Br. Методика определения чисел переноса была аналогична методике, описанной в работах [68, 69]. Эксперименты проводили при температуре 60 °С. Внешнее число переноса катиона в данной системе составило 0.76, что оказалось выше, чем в хлоридном расплаве. Этот факт авторы объясняют большим размером, следовательно, меньшей подвижностью анионов относительно катиона в бромидной системе, по сравнению с хлоридной системой. Можно предположить, что изменение размера катиона также может привести к изменению чисел переноса. Однако влияние размеров катиона на числа переноса ионов ранее не изучалось. Для установления влияния размера катиона на числа переноса ионов в хлоралюминатных ИЖ нами были исследованы ИЖ AlCl₃-[EMIm]Cl и AlCl₃-[BMIm]Cl, так как данные системы имеют общие анионы и структурно схожие катионы с разными размерами.

3.1 Электропроводность хлоралюминатных ионных жидкостей 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Эксперименты по определению удельной электропроводности ИЖ проводили внутри перчаточного бокса в атмосфере сухого аргона. Удельную электропроводность ИЖ измеряли капиллярным методом в кварцевых U-образных двухэлектродных ячейках с диаметром капилляра 1 мм (Рисунок 3.3) при температуре 33 °С.

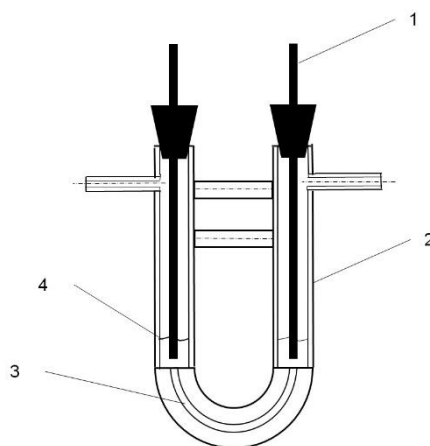


Рисунок 3.3 – U-образная ячейка для измерения электропроводности
1– электроды, 2 – корпус ячейки из кварца, 3 – капилляр с электролитом, 4 – уровень электролита

Калибровку ячеек проводили 0.1 и 1.0 М растворами хлорида калия, используя справочные значения их удельных электропроводностей [71]. Сопротивление водных растворов хлорида калия определяли методом импедансной спектроскопии. Электроды были изготовлены из стеклоуглеродных стержней марки СУ-2000. Измерения проводили в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц в потенциостатическом режиме при амплитуде периодического сигнала 100 мВ. Спектры электрохимического импеданса снимали с использованием электрохимической рабочей станции Autolab 302N под управлением программы Nova 1.11. Сопротивлением электродов и электролита за пределами капилляра

пренебрегали. Отношение длины капилляра к площади поперечного сечения (константа ячейки) определяли в соответствии с формулой:

$$\frac{l_k}{S_k} = R_{KCl} \cdot \chi_{KCl}, \quad (3.1)$$

где l_k – длина капилляра, см; S_k – площадь поперечного сечения капилляра, см²; R_{KCl} – электрическое сопротивление 0.1 М и 1.0 М водных растворов хлористого калия, Ом; χ_{KCl} – удельная электропроводность 0.1 М и 1.0 М водных растворов хлористого калия, равная 1.288 и 11.180 См·м⁻¹ при 25 °С, соответственно [71].

Перед проведением эксперимента ячейки промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Затем высушенные ячейки помещали в перчаточный бокс и заполняли ИЖ. Метод импедансной спектроскопии использовали для определения сопротивления ИЖ в ячейке. Значения сопротивления ИЖ в U-образной ячейке получали аналогично определению сопротивления водных растворов хлорида калия при калибровке U-образной ячейки. Кроме метода импедансной спектроскопии использовали метод разрыва по току [72], основанный на пропускании постоянного тока через электролит с последующим быстрым разрывом электрической цепи (< 1 мкс). Для пропускания постоянного тока через исследуемый электролит использовали обратимые алюминиевые электроды. Значения сопротивлений, полученных разными методами для ИЖ при $N = 0.8, 1.0$ и 1.5 , равны в пределах погрешности измерений. Поэтому удельная электропроводность остальных составов была определена только с помощью импедансной спектроскопии. Удельная электропроводность ИЖ была рассчитана по формуле:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l_k}{S_k}, \quad (3.2)$$

где R – сопротивление ИЖ внутри ячейки, изображенной на рисунке 3.3, Ом; $\frac{l_k}{S_k}$ – постоянная U-образной ячейки, которая равна 68.8 см⁻¹. Такое значение постоянной ячейки приводит к достаточно высоким значениям сопротивлений исследуемых ИЖ, уменьшая погрешность измерения электропроводности.

Абсолютные погрешности измерения сопротивления водных растворов хлорида калия и ИЖ в U-образной ячейке были определены по формуле погрешности прямых измерений, аналогичной формуле 2.3, при количестве измерений не менее пяти. По формуле 3.3 была рассчитана абсолютная погрешность косвенного измерения удельной электропроводности, при условии одинаковой абсолютной погрешности измерения сопротивления водных растворов хлорида калия и ИЖ, и пренебрегая абсолютной погрешностью измерения удельной электропроводности водных растворов хлорида калия.

$$\Delta\chi = \frac{\Delta R}{R} \cdot \chi_{KCl} \cdot \sqrt{\frac{R_{KCl}^2}{R^2} + 1}, \quad (3.3)$$

где ΔR – абсолютной погрешностью измерения сопротивления ИЖ в U-образной ячейке, Ом. Максимальная погрешность измерения удельной электропроводности для всех исследуемых составляет ~ 0.01 мСм·см⁻¹.

Годографы импеданса при температуре 30 °С, полученные в U-образных ячейках для определения электропроводности ИЖ, представлены на рисунке 3.4.

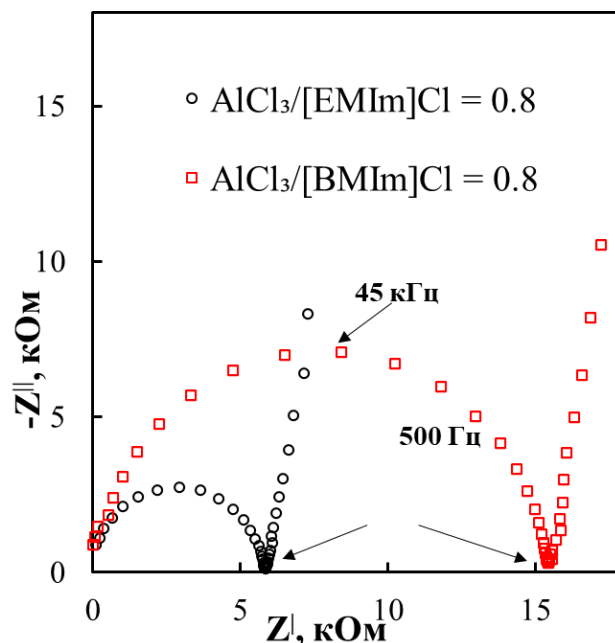


Рисунок 3.4 – Типичный годограф импеданса, полученный для определения сопротивления ИЖ в U-образной ячейке

Сопротивление электролита соответствует пересечению арка с осью реальных сопротивлений [73, 74]. Экспериментальные значения удельной электропроводности ИЖ при различных температурах, приведены в таблице ПЗ (Приложение А). Полученные значения удельной электропроводности аппроксимированы квадратичной функцией (уравнение 3.4) методом наименьших квадратов.

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \cdot T + \chi_2 \cdot T^2, \quad (3.4)$$

где χ_0 (мСм·см⁻¹), χ_1 (мСм·см⁻¹·°С⁻¹) и χ_2 (мСм·см⁻¹·°С⁻²) – константы уравнения 3.4.

Значения параметров χ_0 , χ_1 и χ_2 приведены в таблице 3.1. Для AlCl₃–[EMIm]Cl при $N = 0.9, 1.0$ и 1.1 температура плавления выше 0 °С [48]. Поэтому удельная электропроводность этих составов была получена в более узком температурном диапазоне. Стандартное отклонение рассчитывали по формуле, аналогичной формуле 2.8.

Таблица 3.1. Параметры и стандартное отклонение (σ) уравнения 3.4 для удельной электропроводности ионных жидкостей $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$

N	$\chi_0, \text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$	$10 \cdot \chi_1$ ($\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	$10^3 \cdot \chi_2$ ($\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$)	$\sigma, \text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$
$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$				
0.8	3.962	2.257	3.184	0.32
0.9*	7.072	3.632	2.355	0.50
1.0**	8.906	4.833	1.639	0.31
1.1**	7.661	4.753	1.708	0.44
1.3	7.749	3.961	1.659	0.48
1.5	7.494	3.490	1.763	0.24
1.75	6.847	3.206	1.489	0.29
2.0	6.198	2.955	1.424	0.17
$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$				
0.8	1.086	0.810	2.201	0.10
0.9	1.933	1.394	2.385	0.20
1.0	3.422	2.179	2.087	0.17
1.1	3.383	2.070	2.088	0.18
1.3	3.323	2.178	1.781	0.30
1.5	3.269	2.072	1.694	0.27
1.75	3.222	2.055	1.522	0.29
2.0	3.173	1.924	1.500	0.21

* – минимальная экспериментальная температура 2.5 °С

** – минимальная экспериментальная температура 8.0 °С

На рисунке 3.5 приведены экспериментальные значения удельной электропроводности исследуемых ИЖ при $N = 0.8, 1.0, 2.0$.

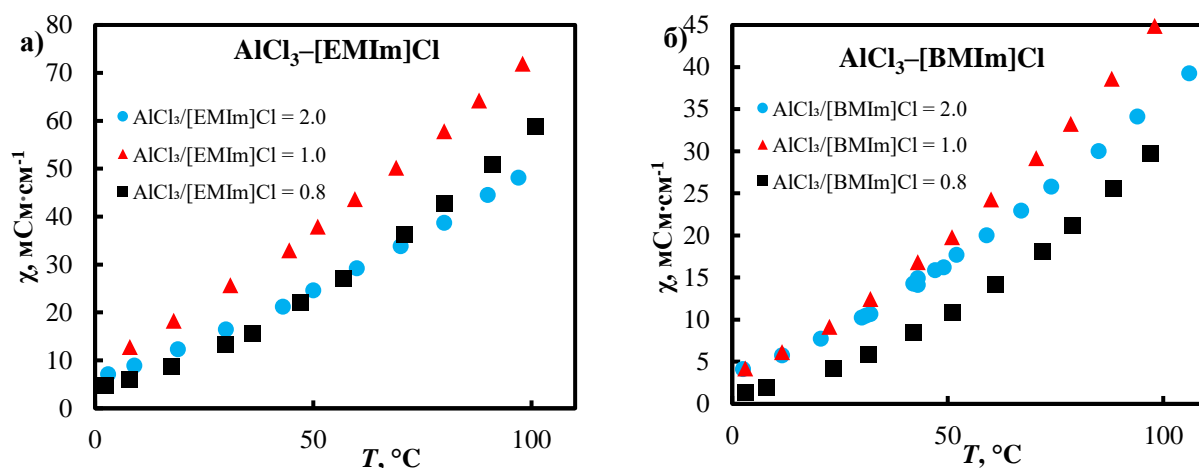


Рисунок 3.5 – Зависимость удельной электропроводности а) AlCl_3 -[EMIm]Cl и б) AlCl_3 -[BMIm]Cl от температуры при $N = 0.8, 1.0, 2.0$

Значения удельной электропроводности ИЖ лежат в диапазоне от 3.96 до 73.63 и от 1.09 до 46.08 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ для исследуемых составов AlCl_3 -[EMIm]Cl AlCl_3 -[BMIm]Cl, соответственно, при температурах от 0 до 100 $^{\circ}\text{C}$. Удельная электропроводность всех измеренных составов AlCl_3 -[R]Cl увеличивается с ростом температуры.

На рисунке 3.6 приведены изотермы удельной электропроводности ИЖ AlCl_3 -[R]Cl для температур 0, 25, 50, 75 и 100 $^{\circ}\text{C}$.

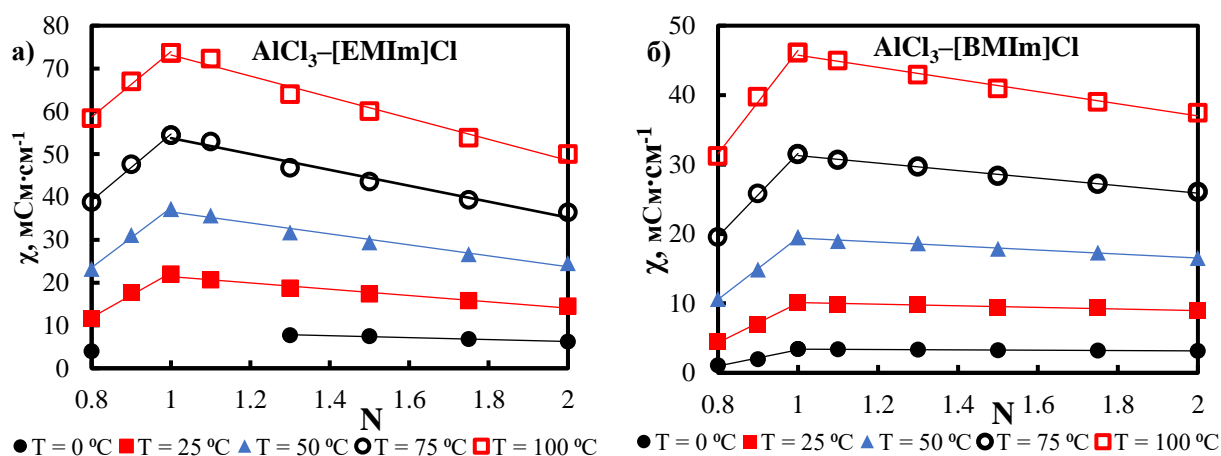


Рисунок 3.6 – Зависимость удельной электропроводности ИЖ а) AlCl_3 -[EMIm]Cl и б) AlCl_3 -[BMIm]Cl от молярного отношения AlCl_3 /[R]Cl при температурах 0, 25, 50, 75, 100 $^{\circ}\text{C}$

Температура плавления ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 0.9, 1.0, 1.1$ выше $0\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому на рисунке 3.6 значения электропроводности системы $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 0.9, 1.0, 1.1$ не указаны при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Эквимолярная смесь AlCl_3 и $[\text{R}]\text{Cl}$ имеет наибольшие значения удельной электропроводности во всем концентрационном для всех температур. В щелочном диапазоне концентраций наблюдается увеличение удельной электропроводности. В кислотном диапазоне концентраций наблюдается уменьшение удельной электропроводности. Изотермы удельной электропроводности в координатах $\chi\text{--}N$ можно описать линейной зависимостью, как для щелочных, так и для кислых ИЖ. Квадрат коэффициента корреляции между экспериментально полученными значениями удельной электропроводности и линейной аппроксимации находится в диапазоне от 0.977 до 0.996.

Зависимость удельной электропроводности от температуры в ИЖ часто описывают уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана для стеклообразных веществ [46, 48, 50, 60]. Однако существуют работы, в которых температурная зависимость электропроводности подчиняется закону Аррениуса при температурах выше $25\text{ }^\circ\text{C}$ [54, 59, 62, 63]. Аррениусовская зависимость электропроводности наблюдается при более низких температурах для некоторых отношений хлорида алюминия к соли имидазолия хлорида [33, 46]. В нашей работе все составы имеют линейную зависимость в координатах $\ln\chi\text{--}1000\cdot T^{-1}$ при температурах от 30 до $100\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.7). Вероятно, ИЖ проявляют стеклообразные свойства при температурах ниже $30\text{ }^\circ\text{C}$, что проявляется отклонением от линейного вида зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры. На рисунке 3.7 приведены зависимости $\ln\chi\text{--}1000\cdot T^{-1}$ для $N = 0.8, 1.0, 2.0$.

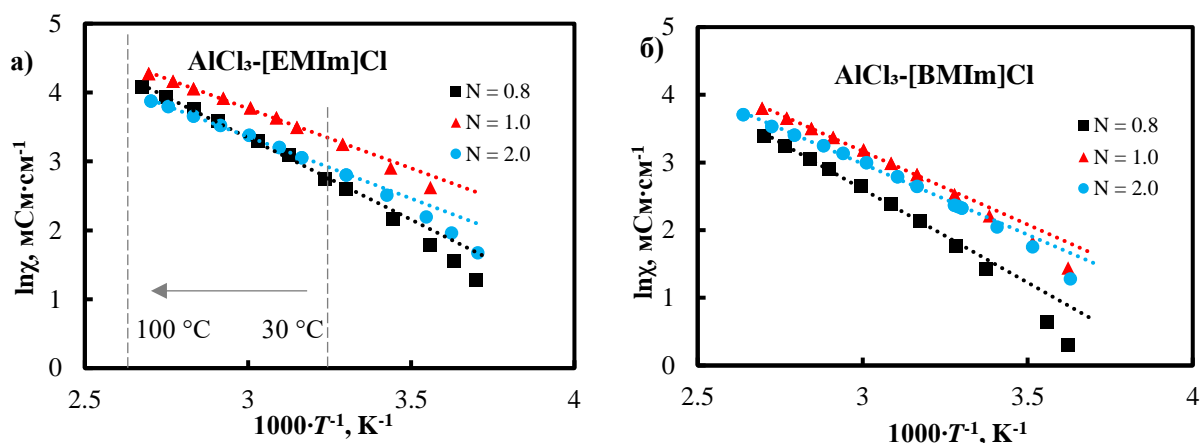


Рисунок 3.7 – Зависимость натурального логарифма удельной электропроводности ИЖ а) $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ от обратной температуры при $N = 0.8, 1.0, 2.0$

На рисунках П1, П2 (Приложение А) приведены зависимости в координатах $\ln\chi\text{-}1000\cdot T^{-1}$ для всех исследуемых составов электролитов. Энергию активации электропроводности рассчитывали графическим методом. Для этого уравнение Аррениуса было записано в логарифмическом виде:

$$\ln\chi = \ln A - \frac{E_a}{R_{\text{г.п.}} \cdot T}, \quad (3.5)$$

где χ – удельная электропроводность ИЖ; A – предэкспоненциальный параметр, E_a – энергия активации электропроводности, Дж·моль⁻¹; $R_{\text{г.п.}}$ – универсальная газовая постоянная; Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

Для расчета энергии активации электропроводности ИЖ (рисунок 3.8) был найден тангенс линейного участка зависимости $\ln\chi\text{-}1000\cdot T^{-1}$ при температурах от 30 до 100 °С, который составляет $\frac{E_a}{R}$. Линейный участок был аппроксимирован уравнением по методу наименьших квадратов. Погрешность расчета энергии активации была найдена по уравнению [75]:

$$\sigma_{E_a} = R_{\text{г.п.}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (1000 \cdot T_i^{-1} - 1000 \cdot \bar{T}^{-1})}{\sum_{i=1}^n (\ln\chi_i - \ln\bar{\chi})} - \text{tg}^2 \alpha}, \quad (3.6)$$

где n – количество измерений одного образца ИЖ в температурном диапазоне; T_i – температура i -ого измерения, К; \bar{T} – средняя температура для одной ИЖ, К; χ_i –

удельная электропроводность i -ого измерения, $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$; $\bar{\chi}$ – средняя удельная электропроводность для одной ИЖ, $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$; $\text{tg}^2\alpha$ – тангенс угла наклона линейного участка в координатах $\ln\chi-1000\cdot T^{-1}$.

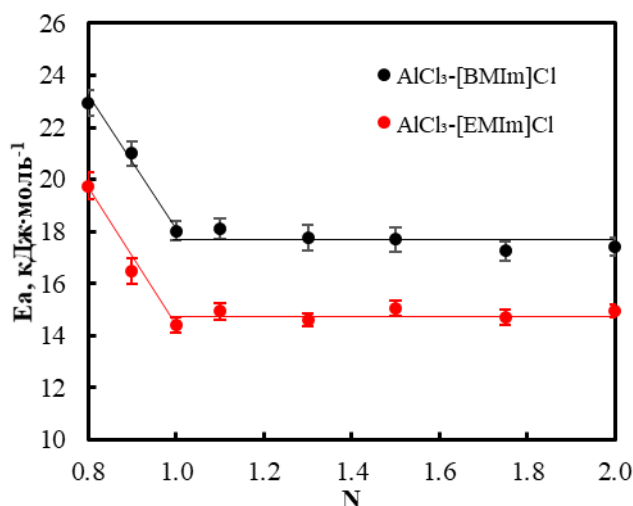


Рисунок 3.8 – Зависимость энергии активации электропроводности от молярного отношения хлорида алюминия к органической соли

Энергия активации электропроводности уменьшается в щелочных ИЖ с ростом N как в $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$, так и в $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$, 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. Вероятно, уменьшение энергии активации электропроводности в большей степени связано с уменьшением динамической вязкости электролита в исследуемом диапазоне концентраций хлорида алюминия. Энергия активации не меняется в пределах погрешности расчетов при увеличении N от 1.0 до 2.0 как в $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$, так и в $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$, и составляет 14.8 ± 0.3 и 17.7 ± 0.4 кДж·моль⁻¹, соответственно.

3.2 Определение чисел переноса ионов модифицированным методом Гитторфа

В данной работе числа переноса ионов в щелочных ИЖ $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ были измерены модифицированным методом Гитторфа при температуре 33 °С. Данная методика основана на изменении массы и состава

исследуемой жидкости в отсеке, отделенном пористой мембраной, за счет переноса ионов в измерительный отсек и из него при пропускании электрического тока. Измерительная кварцевая ячейка состояла из двух отсеков, разделенных пористой мембраной, изготовленной из асбеста для тиглей Гуча (рисунок 3.9). Пористая мембрана была частью дна измерительного отсека. В качестве электродов использовали алюминиевую фольгу марки А5N (99.999 %, Русал).

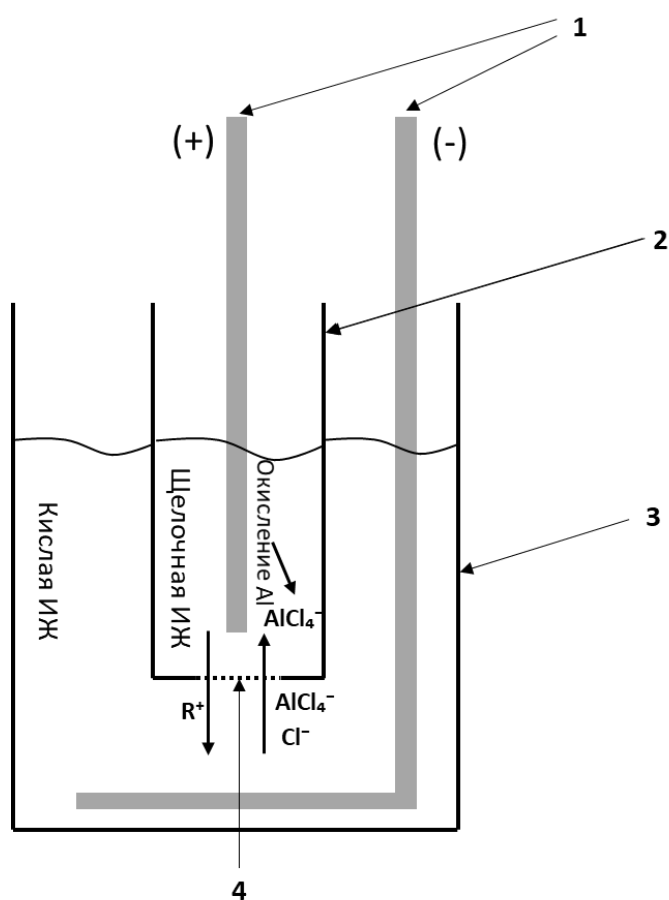


Рисунок 3.9 – Схема ячейки для определения чисел переноса модифицированным методом Гитторфа

1 – алюминиевые электроды; 2 – анодный отсек с основной ИЖ (анолит); 3 – катодный отсек с кислой ИЖ (католит); 4 – пористая асбестовая мембрана

Убыль массы ИЖ из измерительного отсека под действием гравитационной силы была определена для получения значений чисел переноса. Была определена масса пустого измерительного отсека с асбестовой мембраной на заранее

откалиброванных аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Затем измерительный отсек, наполненный исследуемой ИЖ, помещали в емкость с ИЖ того же состава. После пропитки мембраны в течении суток, измерительный отсек извлекали из емкости с жидкостью и несколько раз протирали впитывающей салфеткой с внешней стороны отсека и взвешивали. Затем измерительный отсек помещали обратно в ёмкость с ИЖ, создавая при этом в нём гидростатическое давление за счёт разницы уровней жидкостей в измерительном отсеке и емкости. Для оценки убыли массы из измерительного отсека данная процедура взвешивания отсека с ИЖ повторялась несколько раз. Было установлено, что даже при разности высот ИЖ около 10 мм, изменение массы ИЖ за 3-5 суток находилось в пределах погрешности весов.

Для определения чисел переноса в отсеки измерительной ячейки заливали жидкости различного состава. Исследуемая щелочная ИЖ помещалась в анодный отсек, в катодном отсеке использовали кислую ИЖ. Измерительный отсек помещали в емкость с щелочной ИЖ того же состава для пропитки асбестовой мембраны в течении суток. Затем извлекали из емкости с жидкостью и несколько раз протирали впитывающей салфеткой с внешней стороны отсека и взвешивали. После этого измерительный отсек помещали в катодный отсек и пропускали электрический ток с помощью Autolab 302N. Затем анодный отсек повторно взвешивали. Сопротивление анолита после электролиза измеряли в U-образной ячейке (рисунок 3.3). Изменение состава исследуемой жидкости определяли по полученным градуировочным зависимостям удельной электропроводности исследуемых ИЖ от мольной доли хлорида алюминия в исследуемых расплавах.

На рисунке 3.10 приведены типичные годографы импеданса, полученные в ИЖ до и после проведения электролиза в измерительной ячейке, изображенной на рисунке 3.9. Значение сопротивления ИЖ получали путём экстраполяции арка на ось реальных сопротивлений [73, 74]. В качестве сопротивления электролита брали пересечение экстраполированной части арка с осью реальных сопротивлений.

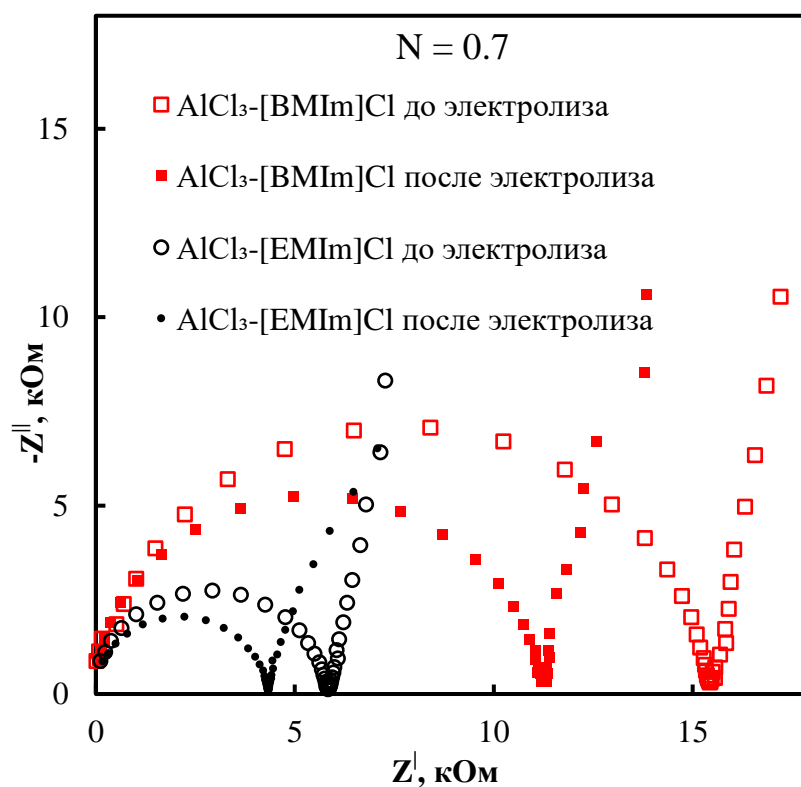


Рисунок 3.10 – Годографы импеданса анолита, полученные в U-образной ячейке, до и после проведения электролиза в измерительной ячейке при температуре 33 °С

Начальное молярное отношение хлорида алюминия к органической соли равнялось 0.7 для обеих жидкостей. Согласно рисунку 3.10, при протекании анодной реакции в измерительном отсеке происходило уменьшение сопротивления в обоих ИЖ. Это изменение обусловлено протеканием электродной реакции окисления алюминия (уравнение 3.7) и транспортом анионов $AlCl_4^-$ из католита в анолит. Изменение электропроводности позволяет найти изменение мольной доли хлорида алюминия после электролиза.



Для определения мольной доли хлорида алюминия в ИЖ после электролиза была построена зависимость удельной электропроводности ИЖ с известными составами от мольной доли хлорида алюминия при $0.33 < x_{AlCl_3} < 0.50$ и температуре 33 °С (рисунок 3.11). Уравнения 3.8 и 3.9 описывают зависимости удельных электропроводностей щелочных $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и $AlCl_3$ -[BMIm]Cl от

мольной доли хлорида алюминия в ИЖ, соответственно, при температуре 33 °С с квадратом коэффициента корреляции не менее 0.998. Уменьшение сопротивления электролита или увеличение электропроводности ИЖ после электролиза в измерительной ячейке предполагает увеличение мольной доли хлорида алюминия в анолите (рисунок 3.11).

$$\chi_{[EMIm]Cl} = 693.38 \cdot x_{AlCl_3}^2 - 445.68 \cdot x_{AlCl_3} + 75.82, \quad (3.8)$$

$$\chi_{[BMIm]Cl} = 551.82 \cdot x_{AlCl_3}^2 - 399.11 \cdot x_{AlCl_3} + 74.39, \quad (3.9)$$

где $\chi_{[EMIm]Cl}$ и $\chi_{[BMIm]Cl}$ – удельные электропроводности ИЖ $AlCl_3$ –[EMIm]Cl и $AlCl_3$ –[BMIm]Cl, соответственно, при температуре 33 °С, $mCm \cdot cm^{-1}$, x_{AlCl_3} – мольная доля хлорида алюминия в ИЖ.

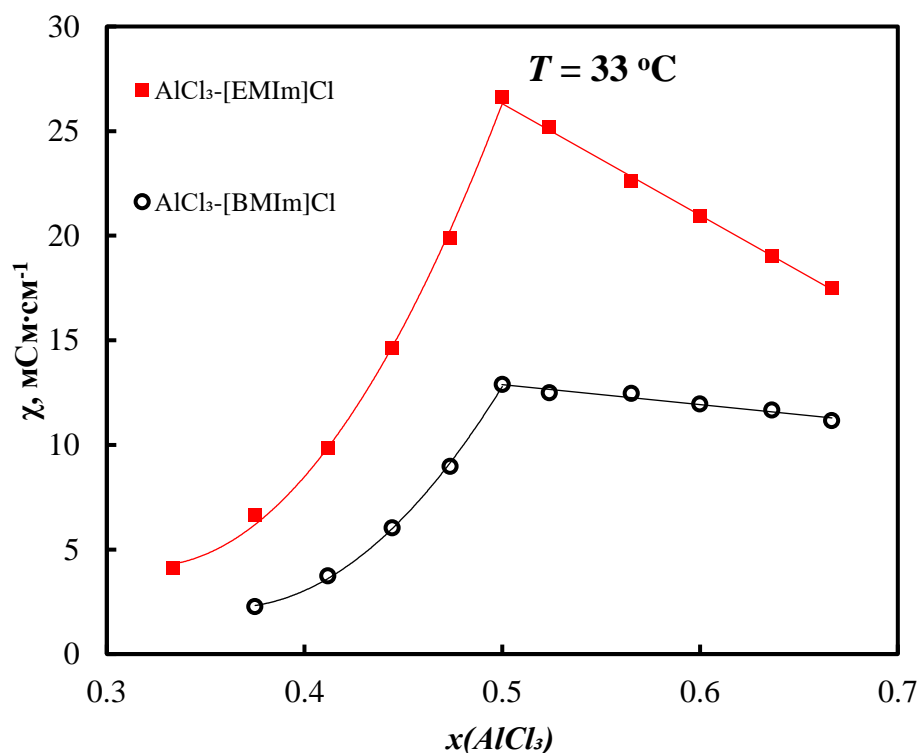


Рисунок 3.11 – Зависимость удельных электропроводностей исследуемых ИЖ от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ

Щелочные ИЖ были выбраны для исследования чисел переноса ионов, так как для обеих ИЖ электропроводность в щелочной области возрастает быстрее, чем убывает в кислотной области. Поэтому одно и то же изменение концентрации хлорида алюминия приведет к более заметному изменению электропроводности в

щелочной области, что влияет на точность определения изменения количества вещества в анодном отсеке после проведения электролиза. Измерения чисел переноса проводили в ИЖ с такими концентрациями хлорида алюминия, чтобы после проведения электролиза жидкость осталась щелочной.

На рисунках 3.12 (а, б) приведены КР спектры для исходных ИЖ при $N = 0.7$ и анолитов после проведения электролиза.

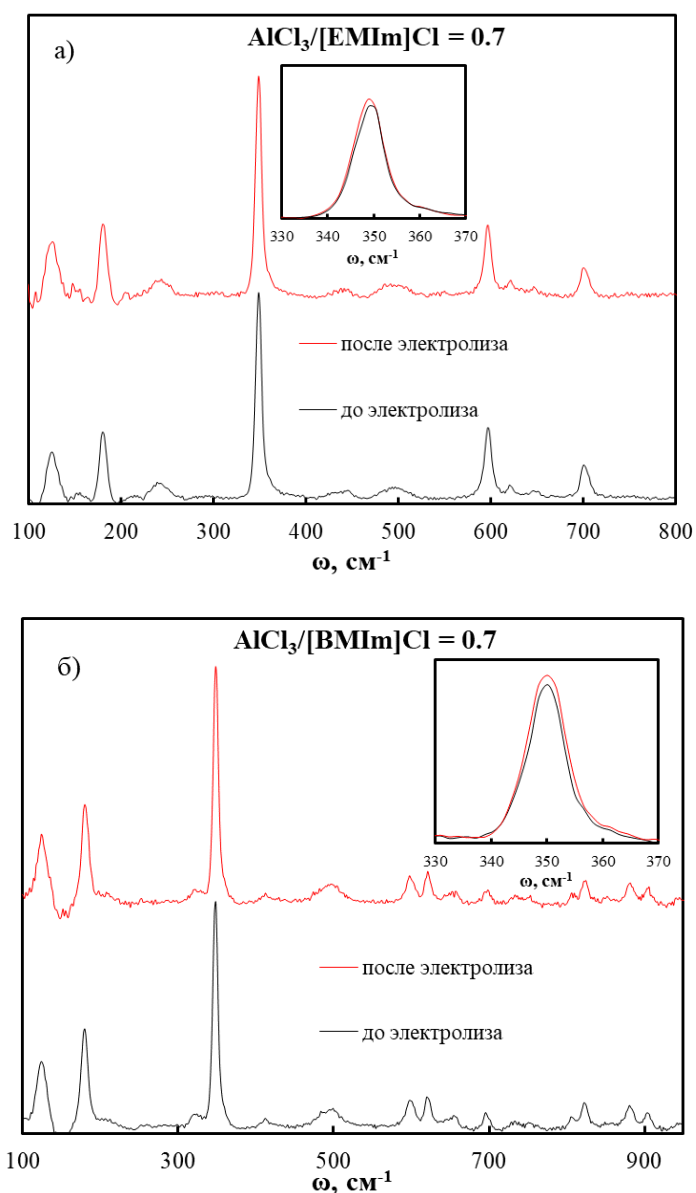


Рисунок 3.12 – КР спектры ИЖ а) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ до и после проведения эксперимента по определению чисел переноса модифицированным методом Гитторфа при $N = 0.7$

Новых частиц не было обнаружено после проведения электролиза. На рисунке 3.12 при неизменности интенсивности пиков, относящихся к катиону, можно наблюдать увеличение интенсивности пика на 350 см^{-1} , отвечающего за присутствие в расплаве ионов AlCl_4^- , после проведения электролиза, что свидетельствует об увеличении концентрации AlCl_4^- в анодном отсеке. В щелочных хлоралюминатных ИЖ увеличение концентрации AlCl_4^- наблюдается при увеличении мольной доли хлорида алюминия в расплаве. Таким образом, как данные электропроводности, так и данные КР спектроскопии указывают на увеличение мольной доли хлорида алюминия в анолите под действием электрического тока. Поэтому можно утверждать, что транспорт ионов, изображенный на рисунке 3.9 и реакция анодного окисления алюминия (уравнение 3.7) в щелочных ИЖ описывают реальные процессы, протекающие при электролизе в измерительной ячейке.

Для нахождения чисел переноса $[\text{EMIm}]^+$, $[\text{BMIm}]^+$ и AlCl_4^- были проведены расчеты изменения количества RCl (уравнение 3.10) и хлорида алюминия (уравнение 3.11) в анодном отсеке до и после электролиза.

$$\Delta v_{\text{RCl}} = \frac{(1 - x_{\text{AlCl}_3}^a)m^a}{x_{\text{Al}}^a M_{\text{AlCl}_3} + (1 - x_{\text{Al}}^a)M_{\text{RCl}}} - \frac{(1 - x_{\text{AlCl}_3}^0)m^0}{x_{\text{AlCl}_3}^0 M_{\text{AlCl}_3} + (1 - x_{\text{AlCl}_3}^0)M_{\text{RCl}}}, \quad (3.10)$$

$$\Delta v_{\text{AlCl}_3} = \frac{x_{\text{AlCl}_3}^a m^a}{x_{\text{AlCl}_3}^a M_{\text{AlCl}_3} + (1 - x_{\text{AlCl}_3}^a)M_{\text{RCl}}} - \frac{x_{\text{AlCl}_3}^0 m^0}{x_{\text{AlCl}_3}^0 M_{\text{AlCl}_3} + (1 - x_{\text{AlCl}_3}^0)M_{\text{RCl}}}, \quad (3.11)$$

где Δv_{AlCl_3} – изменение количества молей хлорида алюминия в ИЖ, моль; Δv_{RCl} – изменение количества молей органической соли в ИЖ, моль; $x_{\text{AlCl}_3}^a$ – мольная доля хлорида алюминия в ИЖ в анодном отсеке после проведения электролиза; $x_{\text{AlCl}_3}^0$ – мольная доля хлорида алюминия до электролиза; m^a – масса ИЖ в анодном отсеке

после проведения электролиза, г; m^0 – масса ИЖ в анодном отсеке до электролиза, г; M_{AlCl_3} – молярная масса хлорида алюминия, г·моль⁻¹; M_{RCl} – молярная масса органической соли, г·моль⁻¹.

Так как Δv_{RCl} совпадает с Δv_{R^+} в анолите, то изменение количества катионов можно рассчитывать по формуле 3.10. Изменение концентрации катиона в анолите происходит только за счет транспорта органического катиона из анолита. Изменение концентрации $AlCl_4^-$ в анолите происходит как за счет переноса тетрахлоралюминатных анионов в объем анолита, так и за счет анодного растворения алюминия (формула 3.7). Поэтому экспериментальное изменение концентрации $AlCl_4^-$ при электролизе будет включать в себя как изменение концентрации за счет электродной реакции, так и за счет транспорта:

$$\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ эксп} = \Delta v_{AlCl_4^-} \text{ тр} + \Delta v_{AlCl_4^-} \text{ ресс} , \quad (3.12)$$

где $\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ эксп}$ – экспериментальное изменение количества $AlCl_4^-$; $\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ тр}$ – изменение количества $AlCl_4^-$ за счет транспорта в анодный отсек; $\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ ресс}$ – изменение количества $AlCl_4^-$ за счет анодного растворения алюминия (уравнение 3.7);

В ходе эксперимента была определена убыль массы алюминиевого анода за счет протекания электрохимического окисления. Количество растворенного алюминия подчиняется закону Фарадея (уравнение 3.13), при $z = 3$.

$$\Delta m = \frac{A_{Al}}{zF} \cdot Q , \quad (3.13)$$

где A_{Al} – атомная масса алюминия, г·моль⁻¹; z – число электронов, участвующих в реакции окисления алюминия; Q – количество электричества, Кл; F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹.

Количество молей $AlCl_4^-$, образованного за счет анодного растворения алюминия можно рассчитать по формуле:

$$\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ ресс} = \frac{Q}{3F} . \quad (3.14)$$

Экспериментально определенная разность молей $AlCl_4^-$ ($\Delta v_{AlCl_4^-} \text{ эксп}$) до и после электролиза совпадает с изменением молей хлорида алюминия в ИЖ

(уравнение 3.11), так как AlCl_4^- является единственным алюминийсодержащим ионом (т.е. $\Delta v_{\text{AlCl}_4^-}^{\text{эксп}} = \Delta v_{\text{AlCl}_3}$). Поэтому изменение количества AlCl_4^- за счет транспорта можно определить по формуле:

$$\Delta v_{\text{AlCl}_4^-}^{\text{тр}} = \Delta v_{\text{AlCl}_3} - \frac{Q}{3F}. \quad (3.15)$$

Таким образом числа переноса катиона и AlCl_4^- можно рассчитать по формулам 3.16, 3.17, соответственно.

$$t_{R^+} = \frac{\Delta v_{RCl}}{Q/F}, \quad (3.16)$$

$$t_{\text{AlCl}_4^-} = \frac{\Delta v_{\text{AlCl}_3} - \frac{Q}{3F}}{Q/F}. \quad (3.17)$$

Кроме катиона и AlCl_4^- в ИЖ перенос электричества может осуществлять хлорид-анион. Поэтому для расчета чисел переноса хлорид-аниона можно использовать формулу:

$$t_{\text{Cl}^-} = 1 - t_{R^+} - t_{\text{AlCl}_4^-}. \quad (3.18)$$

Внутренние числа переноса катионов связаны с внешними числами переноса следующим образом [65]:

$$t'_{R^+} = t_{R^+} + \frac{1 - x_{\text{AlCl}_3}}{2x_{\text{AlCl}_3} + 1} (1 + 3t_{\text{AlCl}_4^-} - t_{R^+}), \quad (3.19)$$

где t'_{R^+} – внутреннее число переноса органического катиона относительно хлорид-аниона.

В таблице 3.2 приведены экспериментальные значения электропроводности анолита, из значений которых рассчитаны мольные доли хлорида алюминия в ИЖ после электролиза. Мольные доли хлорида алюминия до электролиза были рассчитаны из навесок солей имидазолия и хлорида алюминия. Начальные и конечные массы ИЖ приведены с учетом массы пустого анодного отсека и массы электрода. Также учитывали уменьшение массы электрода за счет протекания анодного растворения (формула 3.7). В таблице 3.2 указаны значения количества электричества, пропущенного при электролизе и значения чисел переноса ионов, рассчитанных по формулам (3.16-3.19).

Таблица 3.2 – Экспериментальные и рассчитанные данные для определения чисел переноса ионов в щелочных ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$

№	$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$											
	κ^0 , $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$	$x_{\text{AlCl}_3}^0$	κ^a , $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$	$x_{\text{AlCl}_3}^a$	m^0 , ε	m^a , ε	Q , Кл	t_{R^+}	$t_{\text{AlCl}_4^-}$	t_{Cl^-}	t'_{R^+}	
1	4.0861	0.330	4.7331	0.349	4.1969	4.1653	87.63	0.739	0.219	0.042	1.109	
2	4.0861	0.330	5.0838	0.357	4.3819	4.3192	142.32	0.723	0.142	0.135	1.007	
3	6.6316	0.375	8.9370	0.404	4.2642	4.2087	149.11	0.685	0.150	0.165	0.958	
4	6.6316	0.375	7.6620	0.392	4.2079	4.1755	83.70	0.711	0.167	0.123	0.993	
5	9.8228	0.412	14.1254	0.441	4.3992	4.3609	133.49	0.733	0.256	0.002	1.076	
6	9.8228	0.412	14.6292	0.444	4.2773	4.2208	153.96	0.719	0.192	0.089	0.996	
7	14.6319	0.444	20.1436	0.473	4.1883	4.1569	124.36	0.718	0.273	0.008	1.042	
8	14.6319	0.444	23.2231	0.487	4.2428	4.1899	201.65	0.677	0.221	0.102	0.967	
	<i>Среднее значение</i>							0.713				1.018
	<i>Среднеквадратическое отклонение при доверительной вероятности, равной 95%</i>							0.022				0.053
$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$												
1	2.2660	0.375	2.8353	0.395	4.0182	3.9747	84.89	0.672	0.176	0.152	0.978	
2	2.2660	0.375	2.9112	0.397	4.1408	4.0944	89.94	0.707	0.219	0.074	1.047	
3	3.7312	0.412	6.1483	0.446	3.9907	3.9339	129.96	0.699	0.266	0.036	1.053	
4	3.7312	0.412	4.9530	0.432	4.0384	3.9897	84.41	0.706	0.173	0.121	0.968	
5	6.0279	0.444	8.5816	0.469	3.8127	3.7750	89.12	0.696	0.273	0.031	1.026	
6	6.0279	0.444	7.5599	0.460	3.8911	3.8643	57.87	0.708	0.259	0.033	1.023	
	<i>Среднее значение</i>							0.698				1.016
	<i>Среднеквадратическое отклонение при доверительной вероятности, равной 95%</i>							0.014				0.035

Числа переноса катиона $[\text{EMIm}]^+$, полученные в нашей работе для ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (внешние 0.71 ± 0.02 ; внутренние относительно хлорид-аниона 1.02 ± 0.05) совпадают в пределах погрешности измерений с числами переноса катиона в работах [65, 68, 69] (внешние 0.71 ± 0.02 ; внутренние относительно хлорид-аниона 0.99 ± 0.02). Этот факт говорит о том, что применение поставленной методики определения чисел переноса с асбестовой мембраной и определением состава ИЖ по зависимостям удельной электропроводности от мольной доли хлорида алюминия достаточно точно позволяет определить числа переноса в подобных системах.

Внешние и внутренние числа переноса катиона в ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, полученные на основании наших экспериментальных данных, не зависят от состава ИЖ в исследуемом концентрационном диапазоне хлорида алюминия и составляют

0.70 ± 0.01 и 1.02 ± 0.04 , соответственно. Полученные значения чисел переноса катиона указывают на одинаковую подвижность $AlCl_4^-$ и Cl^- в исследуемом расплаве, а числа переноса присутствующих в ИЖ анионов задаются их стехиометрией. На основании работ [65, 68, 69], можно предположить, что числа переноса катиона $[BMIm]^+$ не будут меняться в зависимости от состава ИЖ и подвижности хлоралюминатных анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ и останутся равными в кислотной области ($0.50 < x_{AlCl_3} \leq 0.67$), как это происходит в подобной ИЖ $AlCl_3-[EMIm]Cl$. Полученные значения чисел переноса катионов $[EMIm]^+$ и $[BMIm]^+$ в исследуемых жидкостях совпадают в пределах погрешности измерений. Однако средние значения внешних чисел переноса катиона в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ меньше, чем в $AlCl_3-[EMIm]Cl$, что можно связать с большим размером $[BMIm]^+$ и, соответственно, с его меньшей подвижностью. Но для наблюдения наиболее явного влияния размера катиона на числа переноса необходимо исследовать ИЖ с большей разницей в размерах катиона. Таким образом, в исследуемых ИЖ значительного влияния размера катиона на числа переноса ионов не наблюдается.

3.3 Механизм электропроводности в хлоралюминатных ионных жидкостях 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Механизм электропроводности в хлоралюминатных ИЖ 1,3-диметилимидазолий хлорид был предложен на основании экспериментальных данных физико-химических и транспортных свойств исследуемых электролитов. Удельную электропроводность можно представить уравнением 3.20, при условии полной диссоциации электролита.

$$\chi = n_i \cdot C_i \cdot u, \quad (3.20)$$

где n_i – заряд иона; C_i – молярная концентрация ионов, моль·см⁻³; u – подвижность ионов, См·моль⁻¹·см².

Удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации и подвижности ионов. Подвижность ионов обратно пропорциональна вязкости ИЖ. Поэтому резкое уменьшение вязкости щелочных ИЖ при росте N является основной причиной увеличения удельной электропроводности. Уменьшение

удельной электропроводности в кислых ИЖ связывают с уменьшением концентрации более подвижного аниона AlCl_4^- и одновременным увеличением концентрации менее подвижного аниона Al_2Cl_7^- [50]. Однако в работах [52, 65, 68, 69] было показано, что подвижности всех анионов (Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^-) одинаковые, а подвижность катионов не изменяется в исследуемом диапазоне N в каждой рассматриваемой системе. Следовательно, уменьшение удельной электропроводности ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$ связано с уменьшением молярной концентрации ионов. Основной вклад в электропроводность хлоралюминатных ИЖ 1,3-диалкилимидазолий хлорид вносит катион $[\text{R}]^+$ (внешние числа переноса $[\text{EMIm}]^+$ и $[\text{BMIm}]^+$ равны 0.71 и 0.70, соответственно, для всех исследуемых составов [52]). При этом суммарная молярная концентрация хлоралюминатных анионов также будет уменьшаться с увеличением мольной доли AlCl_3 . Однако уменьшение концентрации хлоралюминатных анионов в меньшей степени влияет на уменьшение удельной электропроводности, так как внешнее число переноса анионов менее 0.3 [52].

При росте N от 1.0 до 2.0 происходит изменение ионного состава: увеличение концентрации Al_2Cl_7^- и уменьшение концентрации AlCl_4^- . Уменьшение концентрации предположительно «более подвижного» аниона AlCl_4^- [50], должно привести к увеличению энергии активации электропроводности. Однако энергия активации электропроводности не изменяется в кислых ИЖ в пределах погрешности (рисунок 3.8), что подтверждает предположение об одинаковой подвижности анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в исследуемых ИЖ. Возможным объяснением одинаковой подвижности анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- является разное ион-ионное взаимодействие между $[\text{R}]^+$ и AlCl_4^- , и $[\text{R}]^+$ и Al_2Cl_7^- [49]. Более сильное ионное взаимодействие между $[\text{R}]^+$ и AlCl_4^- , вероятно, нивелирует преимущество меньшего размера аниона AlCl_4^- , относительно Al_2Cl_7^- .

Другим объяснением одинаковой подвижности хлоралюминатных анионов является реализация эстафетного механизма электропроводности, в котором частица AlCl_4^- осуществляет перенос электричества в анионной подсистеме.

3.4 Выводы к третьей главе

Проведены систематические исследования удельной электропроводности хлоралюминатных ИЖ 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид при молярных отношениях хлорида алюминия к органической соли (N) от 0.8 до 2.0. Значения удельной электропроводности ИЖ лежат в диапазоне от 3.96 до 73.63 и от 1.09 до 46.08 мСм·см⁻¹ для исследуемых составов AlCl₃-[EMIm]Cl и AlCl₃-[BMIm]Cl, соответственно, при температурах от 0 до 100 °С. Наибольшей электропроводностью при всех исследуемых температурах обладают ИЖ при $N = 1.0$. Определена энергия активации электропроводности, которая уменьшается в щелочных ИЖ с ростом N как в AlCl₃-[EMIm]Cl, так и в AlCl₃-[BMIm]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 не меняется в пределах погрешности расчетов в кислых ИЖ AlCl₃-[EMIm]Cl, и AlCl₃-[BMIm]Cl, и составляет 14.8 ± 0.3 и 17.7 ± 0.4 кДж·моль⁻¹, соответственно.

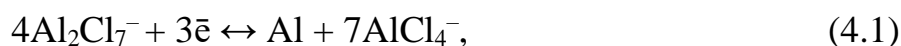
Рассчитаны числа переноса ионов в исследуемых щелочных электролитах модифицированным методом Гитторфа. Для получения градуировочной зависимости удельной электропроводности от мольной доли хлорида алюминия была измерена электропроводность ИЖ для более широкого диапазона N : от 0.5 до 1.0 при температуре 33 °С. Внешние и внутренние числа переноса катиона [R]⁺ не меняются в исследуемом диапазоне концентрация хлорида алюминия в AlCl₃-[EMIm]Cl и соответственно равны 0.71 ± 0.02 и 1.02 ± 0.05 , и совпадают в пределах погрешности измерений с литературными данными. Внешние и внутренние числа переноса катиона [BMIm]⁺ также не изменяются в исследуемом диапазоне концентрация хлорида алюминия и соответственно равны 0.70 ± 0.01 и 1.02 ± 0.04 . На основании литературных данных вынесено предположение о постоянстве чисел переноса и в кислых ИЖ AlCl₃-[BMIm]Cl. Полученные значения чисел переноса указывают на одинаковую подвижность Cl⁻, AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ в исследуемых ИЖ. Постоянство энергий активации электропроводности в кислых ИЖ подтверждает предположение об одинаковой подвижности анионов AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ в

исследуемых ИЖ и возможной реализацией эстафетного механизма электропроводности.

Определены основные причины изменения электропроводности ИЖ AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и AlCl_3 – $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ в широком концентрационном диапазоне хлорида алюминия. Увеличение электропроводности в щелочных ИЖ связано с уменьшением вязкости при росте N . Основной причиной уменьшения электропроводности в кислых ИЖ является уменьшение молярной концентрации катионов $[\text{R}]^+$. На основании проведенных систематических исследований физико-химических и транспортных свойств ИЖ предложен эстафетный механизм электропроводности в кислых ИЖ, в котором частица AlCl_4^- осуществляет перенос электричества в анионной подсистеме.

Глава 4. Восстановление хлоралюминатных анионов

Исследование особенностей электроосаждения алюминия из хлоралюминатных расплавов имеет как теоретическую, так и практическую значимость. С одной стороны, получение новых результатов расширяет знания в области хлоралюминатных ИЖ, с другой стороны, определить наиболее подходящие составы ИЖ для применения в АИА. Исторически первой системой, в которой исследовали механизм восстановления хлоралюминатных анионов до металлического алюминия, является смесь $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ [76-78]. Исследования проводили в щелочных и кислых расплавах при N , близких к единице, и температурах от 175 до 200 °С для поддержания расплава в жидком состоянии. В кислых ИЖ восстановление до металлического алюминия происходит в два последовательных этапа: восстановление Al_2Cl_7^- , согласно уравнению 4.1, затем восстановление AlCl_4^- [76-78] по уравнению 4.2.



Восстановление Al_2Cl_7^- и AlCl_4^- начинается при катодных перенапряжениях около 50 и 65 мВ относительно алюминиевого электрода сравнения, соответственно [76-78]. При уменьшении кислотности расплава, ток пика уменьшается и смещается в сторону перенапряжения восстановления AlCl_4^- . Пик, обусловленный восстановлением Al_2Cl_7^- исчезает в основных расплавах, а пик, обусловленный восстановлением AlCl_4^- остается. Потенциал алюминиевого электрода определяется выражением 4.3 [79], при условии малой концентрации Al_2Cl_7^- и несущественного изменения концентрации AlCl_4^- .

$$\varphi = \text{const} + \frac{R_{г.п.}T}{zF} \ln(c_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}). \quad (4.3)$$

Согласно уравнениям 4.1 и 4.3, $z = 3/4$. Значение z , экспериментально определенное из полярографических исследований на вращающемся дисковом микроэлектроде в системе с бромидом алюминия, составило 0.8 [79].

В хлоралюминатных ИЖ $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ были определены электрохимические окна стабильности щелочных, нейтральных и кислых ИЖ в трехэлектродной ячейке с рабочим и противоэлектродом из вольфрама и алюминиевым электродом сравнения методом линейной развертки потенциала при скорости развертки потенциала $0.05 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ и температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [80].

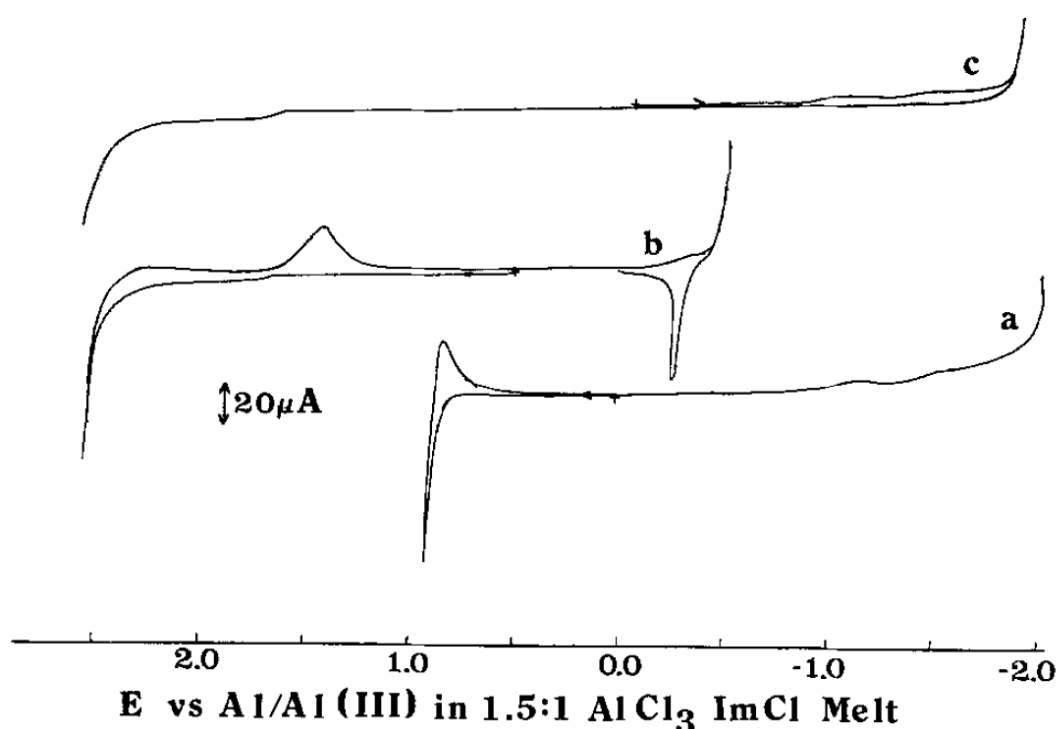


Рисунок 4.1 – Вольтамперограмма, полученная на вольфрамовом электроде [80]

В щелочной ИЖ (рисунок 4.1a) анодный предел соответствует окислению хлорид-анионов, а катодный предел соответствует восстановлению катиона $[\text{EMIm}]^+$. В кислой ИЖ (рисунок 4.1b) анодный предел соответствует окислению аниона AlCl_4^- , а катодный предел соответствует восстановлению аниона Al_2Cl_7^- по формуле 4.1. В нейтральной ИЖ (рисунок 4.1c) анодный предел соответствует окислению аниона AlCl_4^- , а катодный предел соответствует восстановлению катиона $[\text{EMIm}]^+$. На кривых a и c рисунка 4.1 можно наблюдать пики малой интенсивности при катодных перенапряжениях более 1 В, которые в работе [80] не обсуждались. Возможно, эти пики связаны с восстановлением AlCl_4^- по уравнению

4.2. На основании литературных данных [54, 57, 58, 64], $Al_2Cl_7^-$ является основной электроактивной частицей, присутствующей в ИЖ. В работах [54, 58, 64, 81-87] была исследована кинетика процесса восстановления $Al_2Cl_7^-$ из низкотемпературных ИЖ на различных подложках (Al, W, Pt, Cu, стеклоуглерод). Установлено, что процесс восстановления $Al_2Cl_7^-$ контролируется диффузией анионов к поверхности электрода. Поэтому определение коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ играет важную роль для определения оптимального состава ИЖ для применения в АИА.

Работы по определению коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ $AlCl_3$ – $[EMIm]Cl$ и $AlCl_3$ – $[BMIm]Cl$ уже были проведены несколькими группами исследователей. В 1988 году была опубликована статья, посвященная кинетике электродных процессов в ИЖ на основе хлорида алюминия и 1-этил-3-метиимидазолий хлорида [83]. В работе были измерены коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии на разных электродах (вольфрам, стеклоуглерод, платина) в кислой хлоралюминатной ИЖ $[EMIm]Cl$ при $N \sim 1.1$ и температуре 40 °С. Значения коэффициентов диффузии, найденные двумя методами, отличаются друг от друга более чем в 5 раз ($0.55 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ полученный методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде и $3.95 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ полученный методом хронопотенциометрии на вольфрамовом электроде).

В работе [85] коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ аниона были рассчитаны из данных хроноамперометрии в исследуемой ИЖ при $N = 1.1$ и температуре 25 °С. Значение коэффициента диффузии составило $9.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Хроноамперограммы получали при достаточно больших перенапряжениях (от -0.3 до -0.6 В).

В работе [86] были рассчитаны коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метиимидазолийхлорид и 1-бутил-3-метиимидазолийхлорид при $N = 1.65$ методом хроноамперометрии при температуре 90 °С. Значение коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3$ – $[EMIm]Cl$ изменяется при увеличении перенапряжения на медном рабочем электроде (от 5.2 и $6.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при перенапряжениях -0.6 и -0.7, соответственно). Как отмечают

сами авторы, это может быть связано с неоднозначным выбором угла наклона линейного участка хроноамперограммы, используемого для расчета коэффициента диффузии. Для системы $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ в работе приведено только одно значение коэффициента диффузии, равное $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Общим недостатком вышеперечисленных работы является отсутствие описания расчета молярной концентрации аниона Al_2Cl_7^- , значения которой используют для расчёта коэффициентов диффузии. Кроме того, коэффициенты диффузии Al_2Cl_7^- были найдены только для единичных составов ИЖ.

4.1 Методы исследования процессов электровосстановления ионов в хлоралюминатных ионных жидкостях

4.1.1 Описание экспериментальной ячейки

Все электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}|\text{Al}$ (рисунок 4.2) в атмосфере сухого аргона ($\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$), используя перчаточный бокс UniLab MBraun. стакан, изготовленный из высокочистого алюминия марки А5N (99.999 %, Русал), являлся также противоэлектродом. Торцевой рабочий электрод изготовлен из алюминиевой проволоки марки А5N, боковая поверхность которой покрыта химически инертным непроводящим электрический ток материалом. Рабочей поверхностью электрода является круглое сечение проволоки диаметром 0.3 см и площадью 0.07 см^2 . Конструкция рабочего электрода выполнена таким образом для поддержания постоянной площади рабочей поверхности электрода. Алюминиевая проволока марки А5N является электродом сравнения. Для измерений использовали потенциостат-гальваностат Autolab 302N.

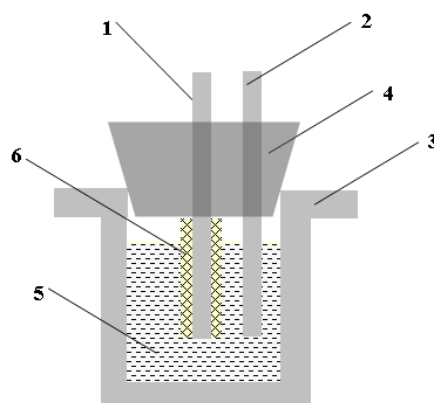


Рисунок 4.2 – Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий торцевой алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 – алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 – изоляция рабочего электрода

4.1.2 Импедансная спектроскопия

Для определения омического сопротивления ячейки (рисунок 4.2) использовали метод импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 1 до 10^6 Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой сигнала 5 мВ. Спектры электрохимического импеданса снимали с использованием электрохимической рабочей станции Autolab 302N под управлением программы Nova 1.11.

4.1.3 Стационарный электролиз в потенциостатическом режиме

Зависимости плотности тока от перенапряжения в катодной области потенциалов на границе алюминий | $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$ при N от 1.0 до 2.0 были исследованы методом стационарного электролиза в потенциостатическом режиме. Хроноамперограммы получали при разных потенциалах до установления стационарного тока. Вследствие образования неплотного губчатого осадка алюминия при восстановлении на поверхности рабочего электрода, после каждого измерения при определенном потенциале, электрод вынимали из ячейки и механически зачищали шлифовальной бумагой. Абразивом являлся карбид кремния с размером зерна от 28 до 3 мкм. Разность потенциалов задавали в диапазоне от 0 до -500 мВ относительно алюминиевого электрода сравнения.

4.1.4 Хронопотенциометрия

Для определения коэффициента диффузии аниона Al_2Cl_7^- в исследуемых ИЖ при разных мольных долях AlCl_3 в ИЖ применяли метод хронопотенциометрии. Значения задаваемых токов подбирали таким образом, чтобы переходное время составляло не более двух десятков секунд для предотвращения влияния возможных вибраций и влияния конвекционных потоков за счет образования градиента плотности ИЖ в объеме электролита и приэлектродном пространстве во время электролиза. Для каждого состава ИЖ были получены от 8 до 10 хронопотенциограмм с разными значениями задаваемых токов. Электрод извлекали из ячейки и механически зачищали после получения каждой хронопотенциограммы по причине увеличения эффективной площади за счет образования осадка алюминия с развитой поверхностью.

4.1.5 Растровая электронная микроскопия

Осадки, полученные в потенциостатическом режиме при различных катодных перенапряжениях, извлекали из бокса. Далее остатки ИЖ удаляли дистиллированной водой с поверхности электровосстановленного алюминия. Морфологию и химический состав осадков исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X MAX 80.

4.2 Электровосстановление в хлоралюминатных ионных жидкостях 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида

Методом стационарного электролиза в потенциостатическом режиме были сняты катодные поляризационные кривые границ $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при N равных 1.0, 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.85, 2.0 и 1.0, 1.1, 1.5, 2.0, соответственно, при температуре 30 °С.

Для нахождения перенапряжения на рабочем электроде было учтено омическое падение напряжения между рабочим электродом и электродом

сравнения [88]. Произведение тока на омическое сопротивление рассчитывали из экспериментальных данных, полученных с помощью импедансной спектроскопии. На рисунке 4.3 представлен типичный годограф импеданса границы $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$.

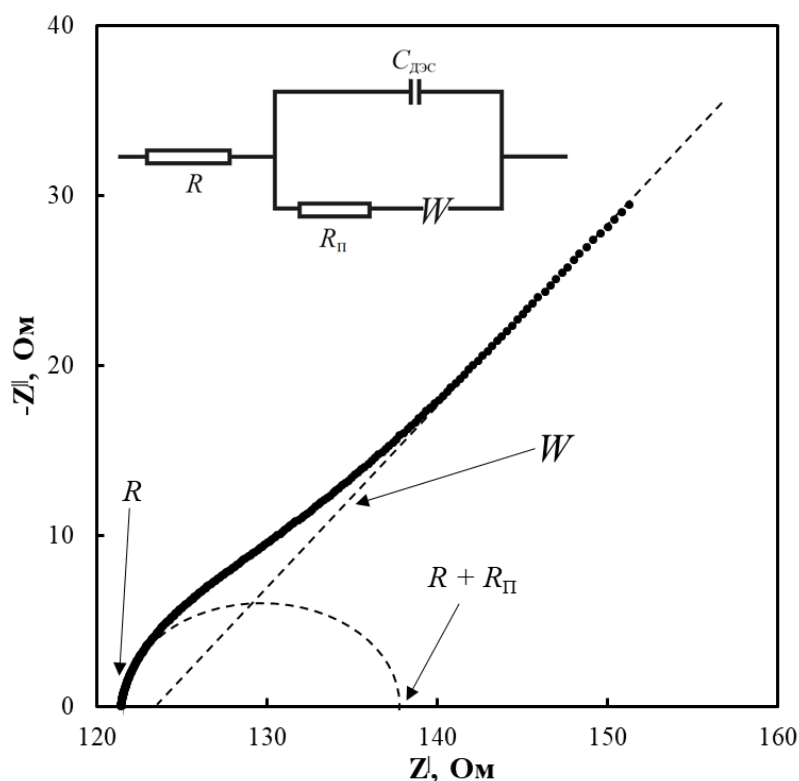


Рисунок 4.3 – Годограф импеданса, полученный на границе $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.1$ и эквивалентная электрическая схема для исследуемой границы, где R – омическое сопротивление ИЖ; $R_{\text{П}}$ – сопротивление переноса заряда через гетерогенную границу; $C_{\text{дэс}}$ – емкость двойного электрического слоя; W – диффузионный импеданс Варбурга

Годографы импеданса интерпретировали, используя модель Рэндлса-Эршлера с некомпенсированным омическим сопротивлением ИЖ. Данная модель применяется для ячеек с обратимыми электродами (в нашем случае с алюминиевыми) при отсутствии адсорбционных явлений на электроде [73, 74]. Первое пересечение полуокружности с осью реальных сопротивлений

приписывают омическому сопротивлению ячейки. Диаметр полуокружности связан с сопротивлением переноса заряда через гетерогенную границу, а луч в низкочастотной области (импеданс Варбурга) связан с диффузией разряжающихся ионов. Однако в рамках диссертационной работы импедансную спектроскопию применяли только для нахождения омического сопротивления ячейки. Сопротивление электролита увеличивается с ростом N , так как уменьшается электропроводность ИЖ при увеличении мольной доли хлорида алюминия в ИЖ. Однако это изменение невелико (порядка нескольких единиц Ом), и для всех исследуемых составов $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ омическое сопротивление равнялось приблизительно 60 и 120 Ом, соответственно.

На рисунке 4.4 приведены типичные хроноамперограммы электровосстановления алюминия на алюминиевом электроде в исследуемых ИЖ. Полученные экспериментальные кривые можно разделить на два типа. Первый тип – без выхода в стационарный режим при электролизе (кривые 1 на рисунке 4.4). Второй тип – с достижением стационарного режима восстановления алюминия (кривые 2 на рисунке 4.4).

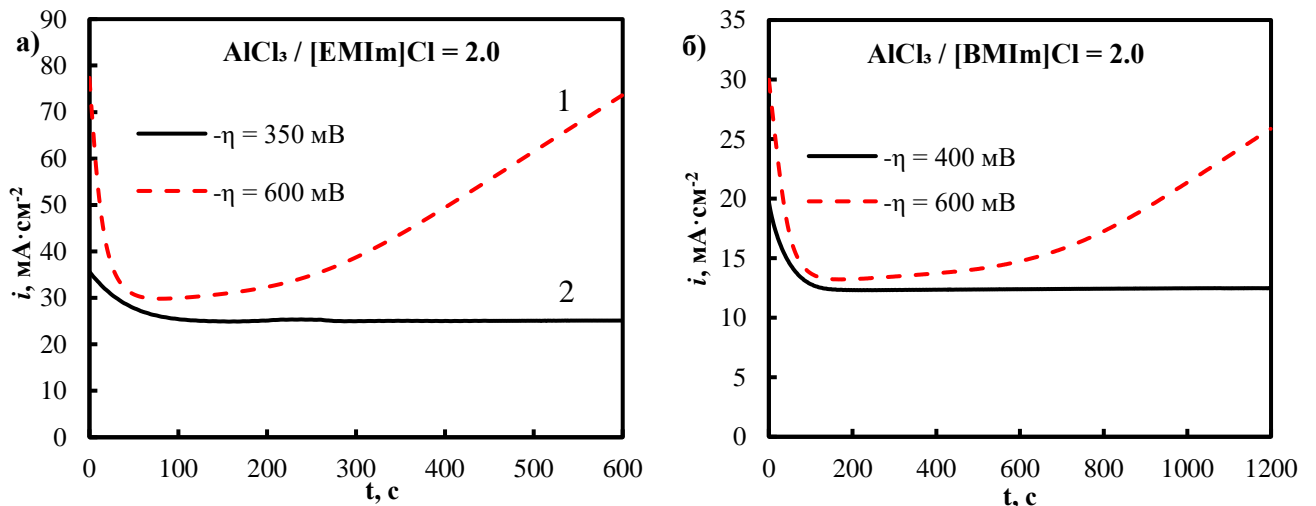


Рисунок 4.4 – Хроноамперограммы электроосаждения алюминия на алюминиевом электроде в а) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $N = 2.0$

Нестационарность электролиза в первом типе кривых связана с получением осадка с развитой площадью реакционной поверхности на торцевом рабочем

электроде. Для исключения влияния изменения площади рабочего электрода, его извлекали из измерительной ячейки после каждого шага по потенциалу, затем рабочий электрод приводили к начальной площади с помощью механической шлифовки внутри бокса. Для построения стационарных поляризационных кривых использовали значения плотностей тока, определенных из стационарных значений токов хроноамперограмм второго типа.

Экспериментальные зависимости плотности тока от перенапряжения в катодной области потенциалов в электрохимических системах $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}|\text{Al}$ при $1.0 \leq N \leq 2.0$ представлены на рисунках П3 и П4 (Приложение А). Катодные поляризационные кривые, полученные на границе алюминия с исследуемыми ИЖ при $N = 1.1, 1.5, 2.0$, были обработаны с помощью метода сплайн-интерполяции и приведены на рисунке 4.5.

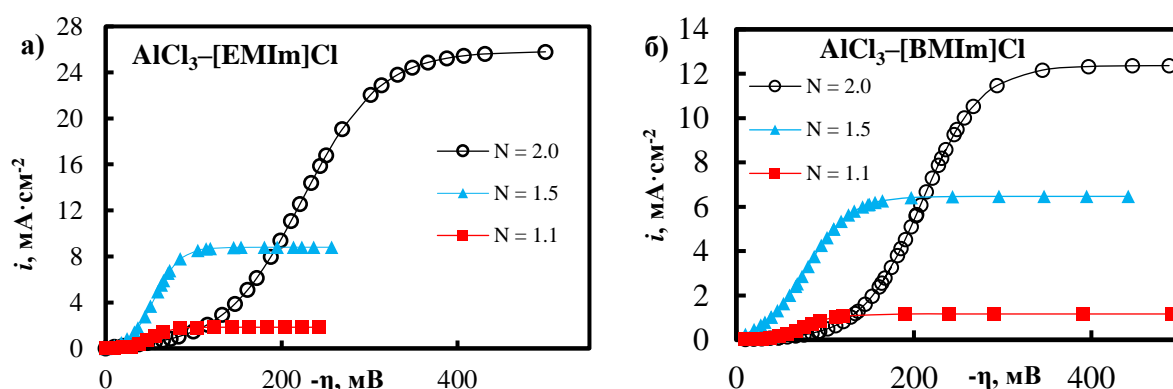


Рисунок 4.5 – Катодные поляризационные кривые, полученные на границе а) $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и б) $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$, обработанные с помощью метода сплайн-интерполяции

Поляризационные кривые имеют S-образный вид, что подразумевает смешанную кинетику электродной реакции восстановления алюминия с явным выходом на предельный ток ($i_{\text{пред}}$). Плотности предельных токов в нейтральных ИЖ $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ при $N = 1.0$, равны $4.39 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ и $2.64 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, соответственно, на 3-4 порядка меньше предельных плотностей токов в кислых жидкостях, которые изменяются от 1.81 до $25.37 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и от 1.17 до $12.36 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$

² при изменении N от 1.1 до 2.0. В области кислых расплавов при $1.0 < N \leq 2.0$ в ИЖ присутствуют анионы $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$. С повышением мольной доли $AlCl_3$ в ИЖ наблюдается увеличение значений предельных токов. В кислых ИЖ увеличение мольной доли $AlCl_3$ в ИЖ приводит к уменьшению концентрации $AlCl_4^-$ и увеличению $Al_2Cl_7^-$ [35-40, 46, 47, 52]. Поэтому можно с большой уверенностью предположить, что процесс электроосаждения алюминия связан с восстановлением $Al_2Cl_7^-$ по уравнению 4.1.

Сдвиг потенциала полуволны экспериментальных вольтамперограмм при увеличении общей концентрации $AlCl_3$ в область больших катодных перенапряжений можно удовлетворительно интерпретировать с применением модели предшествующей гомогенной химической реакции (по уравнению 4.4) стадии электрохимического восстановления алюминия [88]. Потенциал полуволны смещался в сторону катодного перенапряжения в $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и равнялся -52, -56, -223 мВ при N равном 1.1, 1.5, 2.0 соответственно. Аналогичное поведение наблюдалось для системы $AlCl_3$ -[BMIm]Cl, в которой потенциал полуволны катодных поляризационных кривых равнялся -76, -79, -208 мВ при N , равном 1.1, 1.5, 2.0, соответственно.



Для определения природы предельного тока были проведены хронопотенциометрические исследования. Типичная хронопотенциограмма, полученная в электрохимической системе $Al | AlCl_3$ -[R]Cl | Al при $N = 1.7$ приведена на рисунке 4.6.

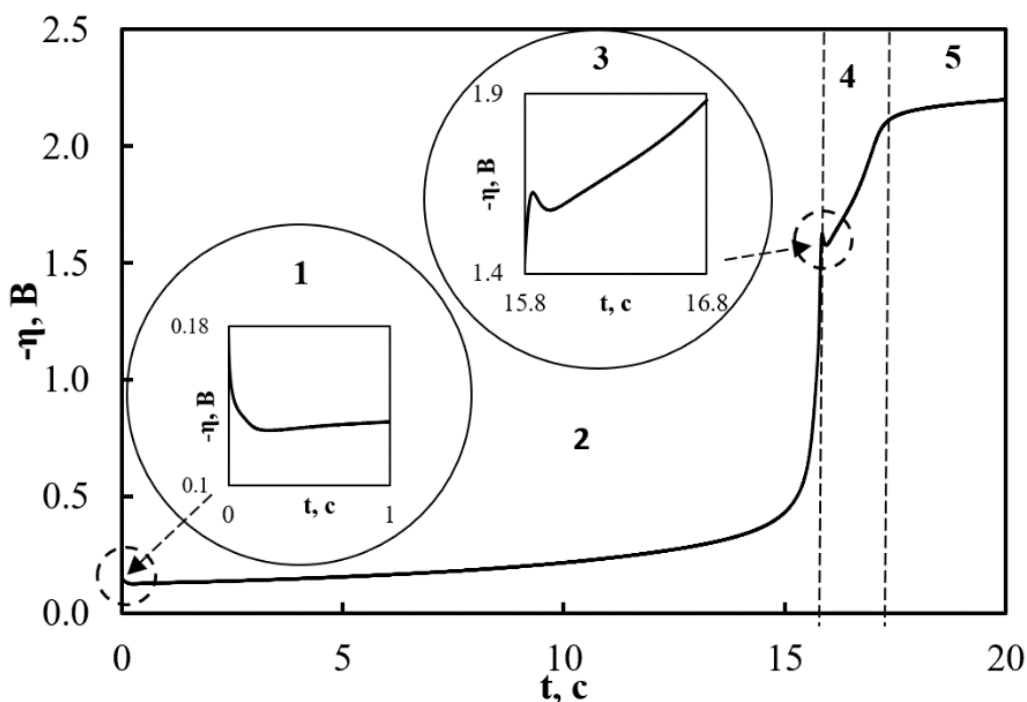


Рисунок 4.6 – Хронопотенциграмма полученная в системе Al | AlCl₃–[EMIm]Cl | Al при $N=1.7$ и плотности тока $42.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Полученную экспериментальную кривую условно можно разделить на пять областей.

Первая область: В начале электролиза наблюдается пик, связанный с зарядом двойного электрического слоя, перенапряжением кристаллизации алюминия и образованием электроактивных центров (зародышей) на поверхности алюминиевого электрода [79]. Последующий спад перенапряжения связан с увеличением площади электроосажденных кристаллитов алюминия, увеличением реакционной площади. На этом участке, по всей видимости, происходит перекрытие диффузионных зон вокруг зародышей и образование общего диффузионного слоя.

Вторая область: после падения перенапряжения кристаллизации следует квазиобратимый процесс восстановления алюминия из аниона Al_2Cl_7^- [83], согласно уравнению 4.1, вплоть до полного обеднения приэлектродного слоя анионами Al_2Cl_7^- , что проявляется резким возрастанием перенапряжения.

Третья область: область кристаллизации с характерным пиком при перенапряжениях выше 1.5 В относительно алюминиевого электрода сравнения. Из

всех присутствующих в ИЖ частиц, до металлического алюминия теоретически могут восстановиться два иона AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- . Однако приэлектродное пространство уже обеднено по ионам Al_2Cl_7^- . Значит в этой области, возможно, происходит электрокристаллизация алюминия из анионов AlCl_4^- (уравнение 4.2). В работе [54] можно наблюдать подобный пик на хронопотенциограммах, полученных при протекании катодного процесса на алюминиевом электроде в ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при катодном перенапряжении около 2 В. Однако природа данного пика в работе не обсуждалась.

Четвертая область: Внешний вид хронопотенциограмм демонстрирует реализацию сильно необратимого процесса [88] электровосстановления алюминия из AlCl_4^- .

Пятая область: восстановление $[\text{R}]^+$ при перенапряжениях выше 2.2 В [54, 57, 58 80, 89].

Были получены осадки на алюминиевом электроде в потенциостатическом режиме при катодных перенапряжениях, соответствующих второй и четвертой областям (300 мВ и 1800 мВ, соответственно). На рисунке 4.7 (а, б) приведены РЭМ изображения осадков во вторичных электронах, полученных из $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.5$ и перенапряжении 300 мВ. При катодном перенапряжении 300 мВ происходит восстановление Al_2Cl_7^- до металлического алюминия из $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ в виде правильных ограниченных кристаллов.

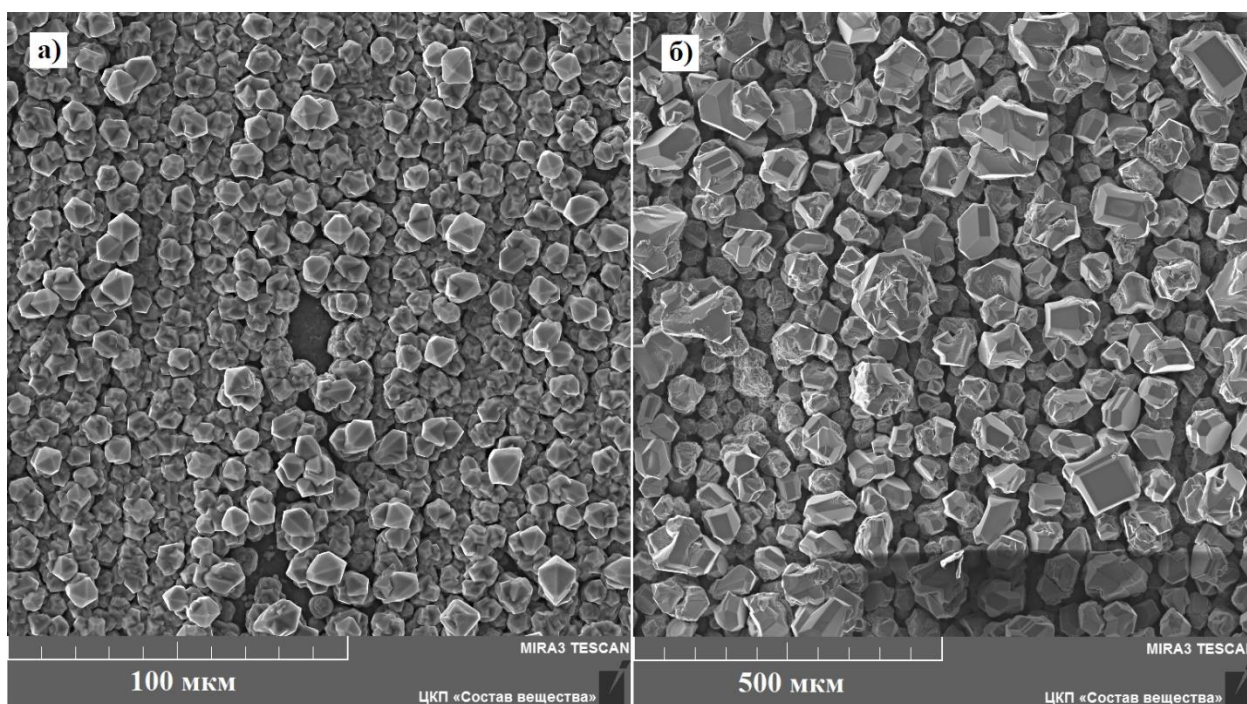


Рисунок 4.7 – Микрофотографии осадков, восстановленных из ИЖ (а) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и (б) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при катодном перенапряжении 300 мВ

При катодном перенапряжении 1.8 В алюминий восстанавливается из AlCl_4^- в виде черного осадка, слабо связанного с алюминиевой подложкой, так как основная часть осадка находилась в объеме электролита, а не на поверхности электрода. Восстановленный алюминий из AlCl_4^- в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ представляет собой дендритоподобный осадок различной длины от 10 до нескольких сотен мкм с направленным ростом от электрода в объем ИЖ (рисунок 4.8).

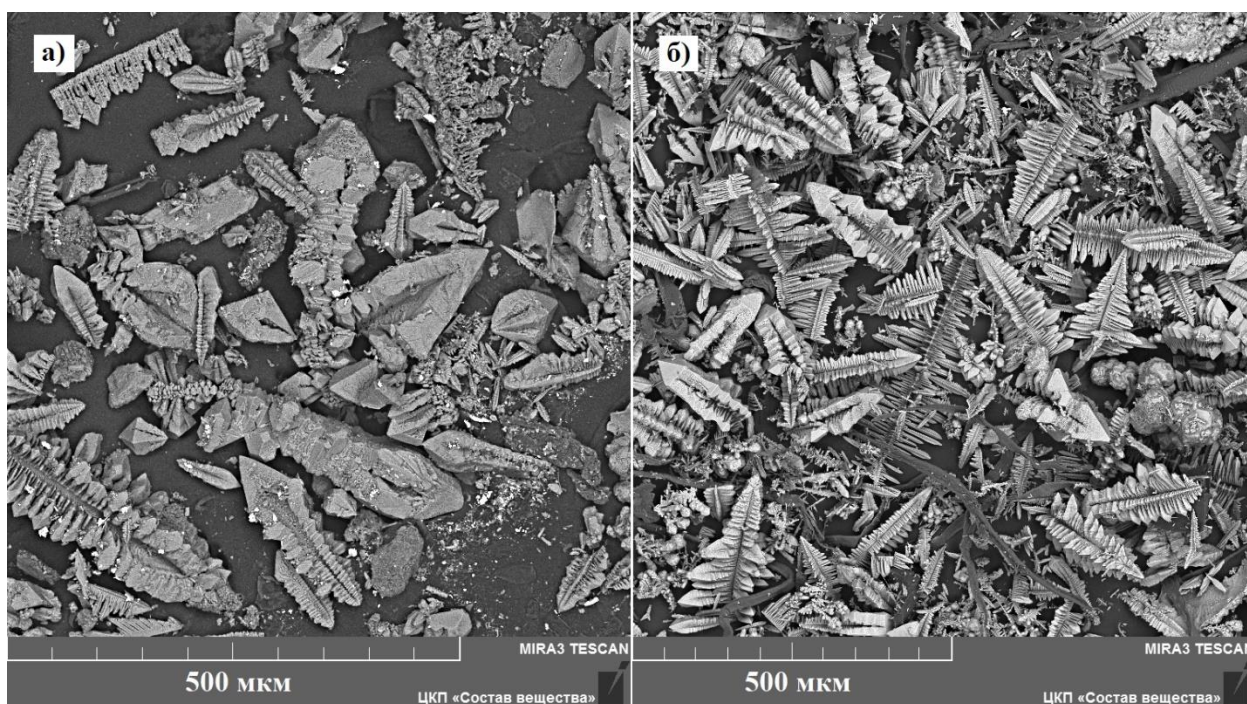


Рисунок 4.8 – Микрофотографии осадков, восстановленных из ИЖ (а) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и (б) $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при катодном перенапряжении 1800 мВ

В таблице 4.1 и 4.2 представлен элементный состав осадков в массовых процентах, полученных при восстановлении Al_2Cl_7^- (таблица 4.1, рисунок 4.9а) и при восстановлении AlCl_4^- (таблица 4.2, рисунок 4.9б) из $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), осадки, полученные при разных режимах электролиза, состоят в основном из алюминия и оксида алюминия. Образование оксида происходит на стадии удаления электролита с осадка дистиллированной водой. Присутствие следового количества хлора объясняется наличием остатков электролита. Присутствие кремния на подложке объясняется остатками абразивного материала, используемого при подготовке поверхности электрода к экспериментам (таблицы 4.1 и 4.2). Для осадков, восстановленных из $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ были получены подобные данные об элементном составе.

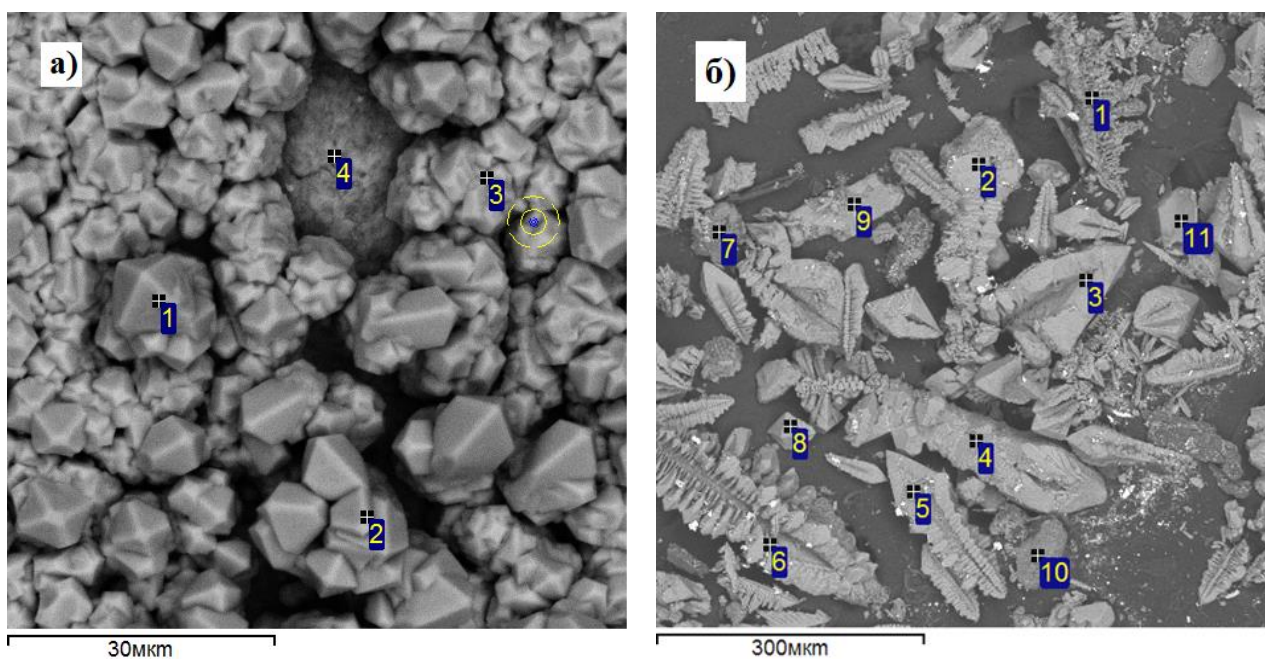


Рисунок 4.9 – РЭМ изображение катодного осадка в обратно-рассеянных электронах, полученного из $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ при постоянном перенапряжении а) 300 мВ и б) 1800 мВ

Таблица 4.1 – Элементный состав осадка, изображенного на рисунке 4.9а

№	Концентрация химических элементов, масс. %			
	O	Al	Si	Cl
1	1.40	97.99	–	0.61
2	–	100.00	–	–
3	0.99	99.01	–	–
4	7.30	89.87	2.83	–

Таблица 4.2 – Элементный состав осадка, изображенного на рисунке 4.9б

№	Концентрация химических элементов, масс. %			
	O	Al	Si	Cl
1	8.05	90.25	–	1.70
2	–	100.00	–	–
3	7.36	91.77	–	0.87
4	15.59	82.05	–	2.36
5	12.40	86.06	–	1.54
6	33.37	53.92	12.71	–
7	61.63	7.18	31.19	–
8	–	100	–	–
9	63.37	25.24	11.39	–
10	63.51	12.28	24.21	–
11	60.44	24.54	15.02	–

Для определения переходного времени процесса электролиза (τ) использовали суммарное время первой и второй области хронопотенциограмм (рисунок 4.6). Причем хронопотенциограммы снимали до начала предполагаемого процесса восстановления аниона $AlCl_4^-$ и катиона (до катодного перенапряжения 1.5 В) для предотвращения изменения состава исследуемого электролита. Переходное время процесса восстановления алюминия из $Al_2Cl_7^-$ (τ) определяли графическим методом Рейнмуса [90], по пересечению касательных участков хронопотенциограммы, соответствующих процессам: 1) восстановление $Al_2Cl_7^-$ до металлического алюминия; 2) обеднение приэлектродного пространства анионами $Al_2Cl_7^-$. Из полученных данных были построены зависимости $i\tau^{0.5}$ от i приведенные на рисунке 4.10.

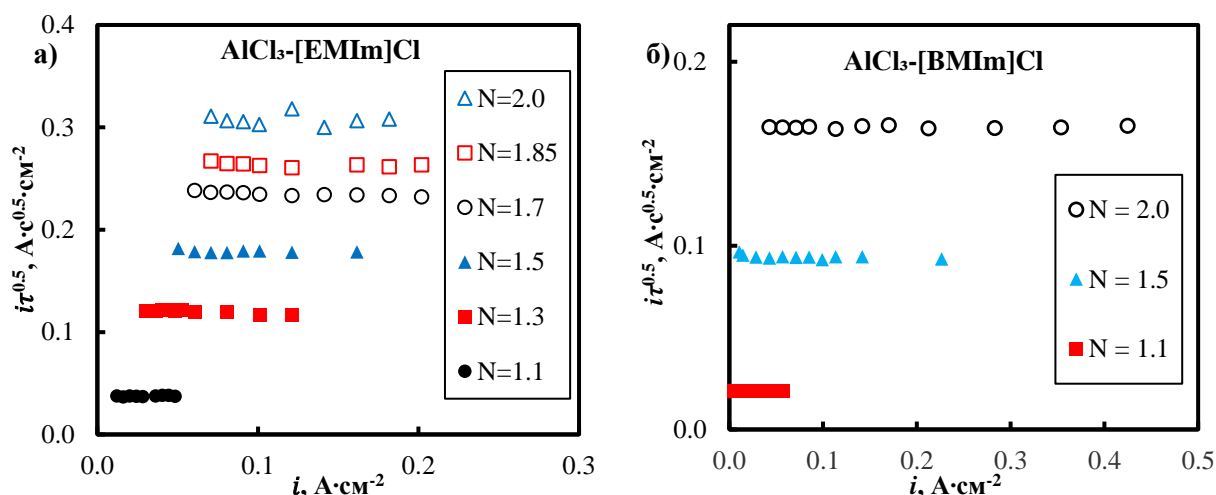


Рисунок 4.10 – Зависимость $i\tau^{0.5}$ от i в а) $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ и б) $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$ при различных концентрациях Al_2Cl_7^-

Произведение $i\tau^{0.5}$ не зависит от плотности тока при постоянной площади и постоянной концентрации Al_2Cl_7^- в объеме электролита при процессе, протекающем в условиях линейной полубесконечной диффузии [88]. Постоянство площади было достигнуто за счет механической чистки поверхности рабочего электрода после съемки каждой хронопотенциограммы. Постоянство концентрации достигали за счет использования алюминиевого противоэлектрода. В работе [83] приведена зависимость $i\tau^{0.5}$ от i нелинейного вида. При небольших плотностях тока произведение $i\tau^{0.5}$ заметно увеличивалось. Нелинейное поведение зависимости $i\tau^{0.5}$ от i , авторы связывали с протеканием предшествующей химической реакции с образованием промежуточного соединения:



Нами не было получено нелинейного участка на графике с координатами $i\tau^{0.5}-i$. Приблизительный расчет переходного времени 1 и 2 процессов из точек на графике $i\tau^{0.5}-i$ в работе [83] показал, что время электролиза доходило до 45 секунд. Возможно, произведение $i\tau^{0.5}$ могло увеличиться из-за достаточно длительного электролиза. При длительном электролизе за счет неравномерного нагрева электролита при протекании электродной реакции образуются градиенты плотности ИЖ, что приводит к возникновению конвекционных потоков [91]. С другой стороны, нельзя отрицать стадию предшествующей химической реакции,

при условии, что ее константа скорости значительно больше, чем константа скорости диффузии. При увеличении концентрации анионов $Al_2Cl_7^-$ растет произведение $i\tau^{0.5}$.

Для определения коэффициентов диффузии необходимо знать объемные концентрации аниона $Al_2Cl_7^-$. В главе 2 настоящей работы был описан расчет молярных концентраций ионов $[R]^+$, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ в кислых ИЖ. Расчет молярной концентрации основан на предположении о полной диссоциации и аддитивного сложения молярных объемов солей $[R]^+-AlCl_4^-$ (при $N = 1.0$) и $[R]^+-Al_2Cl_7^-$ (при $N = 2.0$). В таблице 4.3 представлены молярные концентрации $Al_2Cl_7^-$ в кислых ИЖ при температуре 30 °С. По уравнению Санда (уравнение 4.6) были рассчитаны коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ для ИЖ при $N = 1.1, 1.5, 2.0$, приведенные в таблице 4.3.

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} z F D_{Al_2Cl_7}^{0.5} C_{Al_2Cl_7}}{2}, \quad (4.6)$$

где i – задаваемая плотность тока, $A \cdot cm^{-2}$; $z = 3/4$ [79]; $D_{Al_2Cl_7}$ – коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, $cm^2 \cdot c^{-1}$; $C_{Al_2Cl_7}$ – объемная молярная концентрация анионов $Al_2Cl_7^-$, $mol \cdot cm^{-3}$.

Таблица 4.3. Концентрация $C_{Al_2Cl_7}^0$, коэффициент диффузии $D_{Al_2Cl_7}$, динамическая вязкость μ , предельный ток $i_{пред}$, толщина диффузионного слоя δ , в системах $AlCl_3 - [R]Cl$ при $T = 30$ °С.

	N	$10^3 \cdot C_{Al_2Cl_7}^0$, моль·см ⁻³	$10^7 \cdot D_{Al_2Cl_7}$, см ² ·с ⁻¹	μ , мПа·с	$i_{пред}$, мА·см ⁻²	$10^5 \cdot \delta$, см
$[EMIm]Cl$	1.1	0.43	9.3	25.97	1.84	1.56
$[BMIm]Cl$		0.38	7.34	15.22	1.17	1.73
$[EMIm]Cl$	1.5	1.90	10.1	20.30	8.80	1.50
$[BMIm]Cl$		1.71	7.38	13.77	6.47	1.41
$[EMIm]Cl$	2.0	3.29	10.5	16.75	25.79	0.86
$[BMIm]Cl$		2.99	7.44	12.41	12.34	1.30

Влияние сферической симметричной диффузии, при использовании рабочего торцевого электрода с радиусом $r_0 = 0.15$ см, оценивали по уравнению [91]:

$$i = \frac{\pi^{0.5} z F D_{Al_2Cl_7}^{0.5} C_{Al_2Cl_7}}{2\tau^{0.5}} + \frac{\pi z F D_{Al_2Cl_7} C_{Al_2Cl_7}}{4r_0}. \quad (4.7)$$

Из уравнения 4.7 следует, что переходное время будет соответствовать рассчитанному переходному времени по уравнению Санда, если первый член уравнения 4.7 много больше второго члена. В случае, когда значения обоих членов сравнимы, происходит увеличение переходного времени по сравнению с рассчитанным по уравнению 4.6. Во всех хронопотенциометрических изменениях первый член уравнения 4.7 более чем в 50 раз превосходит второй член, то есть влияние сферической симметричной диффузии пренебрежимо мало.

Измерения коэффициентов диффузии электрохимическими методами обычно проводят в электролитах с низкой концентрацией электроактивных ионов при избытке фонового электролита для минимизации влияния миграционных потоков [79, 88, 91]. При электровосстановлении алюминия из отрицательно заряженного аниона $Al_2Cl_7^-$ поток миграции анионов противоположно направлен потоку диффузии анионов. Поэтому при увеличении миграционной составляющей суммарного потока вещества, кажущийся коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению 4.6, должен был уменьшаться при росте концентрации $Al_2Cl_7^-$. Диапазон высоких концентраций $Al_2Cl_7^-$ в исследуемых электролитах был выбран для оценки вклада миграции в суммарный поток анионов $Al_2Cl_7^-$. Однако, из данных коэффициентов диффузии аниона, приведенных в таблице 4.3 видно, что значения коэффициентов диффузии почти не изменяются с ростом концентрации. Следовательно, вклад миграционной составляющей потока анионов $Al_2Cl_7^-$ мал, по сравнению с диффузией рассматриваемого аниона. В главе 3 настоящей работы были определены числа переноса катиона $[EMIm]^+$ и анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в кислой хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид. Внешние числа переноса катиона и анионов равны соответственно 0.71 и 0.29 и не изменяются в кислых и основных ИЖ [52, 65, 68, 69]. Рассчитанные коэффициенты диффузии для всех составов близки (таблица 4.3) и не позволяют оценить миграционный вклад,

так как числа переноса электроактивного аниона намного меньше, чем числа переноса катиона. Коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ и $AlCl_3-[EMIm]Cl$, полученные методом хронопотенциометрии при температуре 30 °С, равны соответственно $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при N равном 1.1. Коэффициент диффузии связан с динамической вязкостью, температурой и радиусом частицы уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D_{Al_2Cl_7^-} = \frac{R_{г.п.} T}{6\pi N_A \mu r_{Al_2Cl_7^-}}, \quad (4.8)$$

где N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹; μ – динамическая вязкость, мПа·с; $r_{Al_2Cl_7^-}$ – радиус аниона $Al_2Cl_7^-$, нм.

Меньшее значение коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ связано с более высокой динамической вязкостью $AlCl_3-[BMIm]Cl$ относительно $AlCl_3-[EMIm]Cl$ (таблица 4.3).

Для определения толщины диффузионного слоя (уравнение 4.9 [88, 91]) в ИЖ при $N = 1.1, 1.5, 2.0$ использовали коэффициент диффузии $Al_2Cl_7^-$, рассчитанный в ИЖ при $N = 1.1$, так как значения концентрации электроактивной частицы и влияние миграционной составляющей в этой жидкости минимальные.

$$i_{\text{пред}} = \frac{zFD_{Al_2Cl_7^-}C_{Al_2Cl_7^-}}{\delta}. \quad (4.9)$$

Предельные токи в $AlCl_3-[EMIm]Cl$ выше, чем предельные токи в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ при одинаковом N . Скорее всего, более медленная диффузия $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ по сравнению с $AlCl_3-[EMIm]Cl$ является основным фактором снижения предельного тока в $AlCl_3-[BMIm]Cl$ относительно $AlCl_3-[EMIm]Cl$. С увеличением концентрации $Al_2Cl_7^-$ толщина диффузионного слоя уменьшается, что не противоречит основам электрохимической диффузионной кинетики.

По данным поляризационных измерений, полученных на границе алюминиевого электрода с хлоралюминатными ИЖ $[EMIm]Cl$ и $[BMIm]Cl$, электрохимическая реакция в нейтральной ИЖ при перенапряжениях от 0 до –500 мВ фактически не протекает, в отличие от кислых ИЖ ($1.0 < N \leq 2.0$), что делает их наиболее подходящими для использования в АИА. С точки зрения скорости

катодной реакции наилучшим электролитами являются ИЖ при $N = 2.0$, так как при данной концентрации наблюдаются самое высокое значение предельного диффузионного тока. Однако пассивация алюминиевого электрода наблюдалась при анодном растворении алюминия в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 2.0$ [92]. Следовательно, N в электролите АИА должен быть меньше 2.0, чтобы предотвратить пассивацию алюминия во время анодной реакции.

4.3 Выводы к четвертой главе

Исследован процесс электровосстановления анионов из хлоралюминатных ИЖ 1,3-диалкилимидазолий хлорид при 30 °С. Впервые получены стационарные катодные поляризационные кривые при перенапряжениях от 0 до -500 мВ в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия (при N от 1.0 до 2.0). Получены предельные токи, обусловленные диффузией аниона Al_2Cl_7^- к поверхности электрода, которые увеличиваются при росте концентрации аниона Al_2Cl_7^- . Значения предельных токов в системе с $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ оказались меньше ($i_{\text{пред}}, 1.1 \leq N \leq 2.0 = 1.17 - 12.36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), чем в системе с $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ($i_{\text{пред}}, 1.1 \leq N \leq 2.0 = 1.81 - 25.37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Показано, что электрохимическая реакция не протекает в ИЖ без Al_2Cl_7^- при перенапряжениях от 0 до -500 мВ. Следовательно, основной электроактивной частицей в исследуемых ИЖ является анион Al_2Cl_7^- .

Предложен механизм восстановления алюминия из ИЖ. Восстановление алюминия происходит из аниона Al_2Cl_7^- при перенапряжениях менее 1.5 В. При перенапряжениях выше 1.5 В возможно восстановление алюминия из аниона AlCl_4^- вплоть до восстановления катиона $[\text{EMIm}]^+$ при перенапряжениях 2.2 В. Методом РЭМ исследованы катодные осадки, полученные при перенапряжениях -300 и -1800 мВ из ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$. При перенапряжении -300 мВ осадки в обоих ИЖ были получены в виде правильных ограниченных кристаллов алюминия, при перенапряжении -1800 мВ в обоих ИЖ были получены дендритоподобные осадки алюминия.

Коэффициенты диффузии Al_2Cl_7^- в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$, определенные методом хронопотенциометрии, равны $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ и $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

¹, соответственно. Меньшее значение коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ в $AlCl_3$ - $[BMIm]Cl$ связано с более высокой динамической вязкостью $AlCl_3$ - $[BMIm]Cl$ относительно $AlCl_3$ - $[EMIm]Cl$. Полученные коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ во всем исследуемом концентрационном диапазоне близки, так как основной электропереносщей частицей является катион $[R]^+$, что не позволяет оценить вклад миграционного потока $Al_2Cl_7^-$. Однако рост концентрации $Al_2Cl_7^-$ в кислых ИЖ приводит к увеличению предельных токов, что делает ИЖ при $N = 2.0$ наиболее подходящим электролитом в алюминий-ионном аккумуляторе, с точки зрения скорости катодной реакции на алюминиевом электроде.

Глава 5. Макет алюминий-ионного аккумулятора

Аккумуляторы считаются одной из ключевых технологий, которая может обеспечить переход к низкоуглеродной экономике, за счет их использования в мобильных и стационарных системах хранения энергии. Одним из самых исследованных современных источников тока является литий-ионный аккумулятор (ЛИА), обладающий высокой плотностью энергии. Однако долгосрочное крупномасштабное применение ЛИА является проблематичным из-за дефицита и ограниченных производственных мощностей ключевых материалов, содержащих Co и Ni [93]. Эти факторы мотивировали учёных к проведению исследования альтернативных источников питания. Алюминий привлекателен тем, что он легкий, дешевый и является самым распространенным металлом в земной коре [94]. Металлический алюминиевый анод обладает рекордной объемной емкостью $8.04 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^3$ (в четыре раза выше, чем у лития), что на порядок превышает объемную емкость графитовых анодов, используемых в обычных ЛИА ($0.84 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^3$). Помимо этого, Al имеет высокие значения гравиметрической емкости, которая составляет $2.98 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [34].

Использование электролитов на водной основе для АИА может привести к уменьшению стоимости аккумуляторов при разработке мощных источников питания, за счет высокой электропроводности водных растворов. На данный момент, оксид титана (TiO_2) является единственным материалом, который используют в качестве отрицательного электрода в подобной конструкции источника тока. В качестве положительного электрода рассматривают оксид ванадия (V_2O_5) или гексацианоферрат меди ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Однако экспериментальные ячейки имеют ограниченную циклируемость и низкие значения рабочих напряжений [95-101] из-за узкого окна электрохимической стабильности водных электролитов (1.23 В), за пределами которого H_2O разлагается на H_2 и O_2 [102].

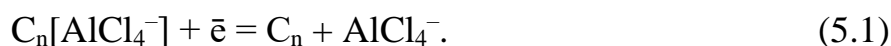
Хлоралюминатные ИЖ $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ являются наиболее часто используемыми электролитами для алюминий-ионных аккумуляторов [33, 103-

111] благодаря возможности эффективного процесса растворения/осаждения алюминия, кроме того, при определенных отношениях компонентов температура плавления электролита ниже -30° [46, 48]. Также следует отметить, что ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5-6.0 В [112, 113]. В работах [64, 114–118] было показано, что электрохимическое окисление/восстановления алюминия возможно только при наличии иона $Al_2Cl_7^-$, то есть в кислых ИЖ. Однако данные электролиты обладают повышенной реакционной способностью и коррозионной активностью. Большинство металлов, подходящих для изготовления токоподводов, подвергаются коррозии в хлоралюминатных ИЖ, включая углеродистую сталь, нержавеющую сталь и чистый титан [119-122]. Таким образом, использование стабильных металлов в качестве токоъемников является важным параметром для получения достоверных результатов емкости катодного полуэлемента. В работе [123] показано, что подходящими материалами для токоъемников являются молибден и стеклоуглерод.

Слоистые материалы, такие как углерод, оксиды переходных металлов, хлориды и сульфиды, а также другие виды катодов, например электропроводящие полимеры и композитные углеродные материалы могут быть использованы в качестве катодов АИА [124]. Наиболее распространенными катодами для АИА с хлоралюминатным расплавом являются материалы на основе углерода. К преимуществам углерода можно отнести его низкую стоимость, высокую электронную проводимость и распространенность в природе [125, 126]. Графен является одним из наиболее перспективных углеродных катодных материалов за счет уникальных физических свойств, таких как высокая удельная площадь поверхности и высокая электропроводность [127]. Катодные материалы на основе графена показали высокую стабильность при циклировании в ячейке с ИЖ $AlCl_3$ – $[EMIm]Cl$ (тысячи циклов) с кулоновской эффективностью почти 100%, высокую скорость заряда (менее 1 минуты) и относительно высокие значения плато потенциала разряда (около 1.7 и 2.0 В). Удельная емкость катода в диапазоне от 60 до $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [103-105, 110, 128] почти не уменьшается при циклировании.

Емкость катода была рассчитана при гальваностатическом циклировании в диапазоне напряжений от 2.5 до 0.1 В.

Существует исследование [103], направленное на определение наиболее подходящего состава ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ для АИА с помощью гальваностатического циклирования электрохимических ячеек $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl} \mid \text{C}_{\text{(пиrolитический графит)}}$ с разными N (от 1.1 до 1.8). По результатам данной работы, ИЖ при N равном 1.3 оказалась оптимальной для использования в АИА, так как в этом электролите присутствуют как ионы Al_2Cl_7^- , необходимые для протекания реакции на отрицательном электроде (уравнение 4.1), так и ионы AlCl_4^- , которые необходимы для протекания реакции интеркаляции на положительном углеродном электроде:



В настоящей работе были проведены электрохимические испытания лабораторного макета АИА с алюминиевым анодом и графеновым катодом, нанесенным на молибденовый токосъемник. На основании полученных результатов удельной электропроводности исследуемых ИЖ (глава 3) и литературных данных об оптимальном значении N , ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.3$ была выбрана в качестве электролита электрохимической ячейки $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3 \mid \text{C}_{\text{(графен)}}$ (Mo).

5.1 Изготовление электрохимической ячейки

В качестве анода макета АИА выступала алюминиевая пластина, изготовленная из фольги высокочистого алюминия марки А5N с площадью рабочей поверхности 2 см².

Для формирования положительного электрода использовали суспензию графита в изопропанолe (CRC Industries Europe BVBA, Бельгия). Методом аэрографии на поверхность рулонной молибденовой фольги толщиной 40 мкм несколько раз наносили графитовую суспензию и отжигали каждый слой. Положительные электроды содержали 1.0 ± 0.2 мг активного материала.

Аттестацию состояния наночастиц углерода на поверхности напылённого катода проводили с помощью РЭМ. Микрофотографии сформированного катода во вторичном электронном излучении при разных увеличениях представлены на рисунке 5.1. Частицы графена после нанесения на молибденовую подложку и отжига представляют собой дефектные неупорядоченные хлопья.

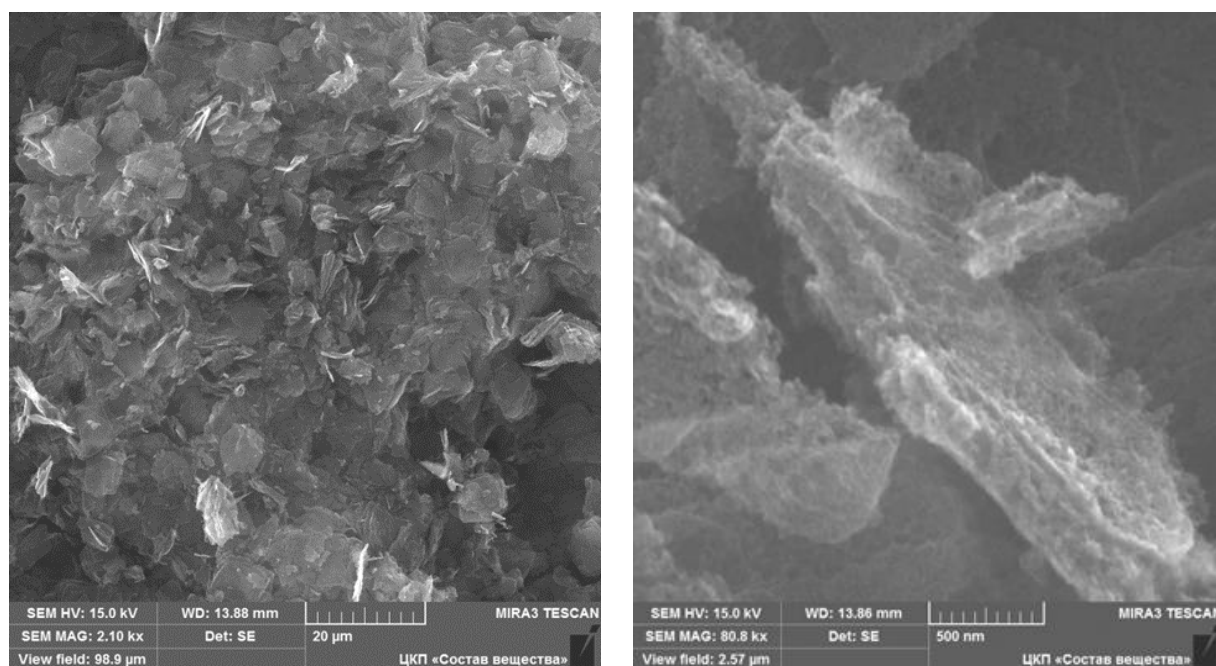


Рисунок 5.1 – Микрофотографии углеродного катодного материала

Электрохимическая планарная ячейка была изготовлена из алюминиевого анода с площадью поверхности 2 см^2 , графенового катода с оптимальной массой электроактивного материала, нанесенного на молибденовый токоподвод, сепаратора, пропитанного ИЖ $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $N = 1.3$. Линейные размеры сепаратора были больше размеров углеродного катода для предотвращения короткого замыкания в ходе интеркаляции AlCl_4^- в объем катода при гальваностатическом циклировании. Для устранения осыпания катодного материала при циклировании использовали вкладыши для зажима электродов и сепаратора. Корпус измерительной ячейки и вкладыши были изготовлены из тефлона (рисунок 5.2). Сборку и электрохимические испытания ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре.

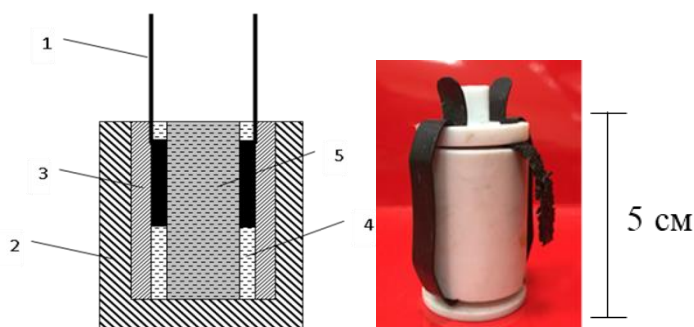


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема и фото электрохимической ячейки
 1 – рабочие электроды; 2 – тефлоновый корпус; 3 – вкладыши для зажима электродов и сепаратора; 4 – электролит; 5 – пористый сепаратор, пропитанный электролитом

5.2 Электрохимические испытания лабораторного макета аккумулятора

Гальваностатическое циклирование проводили в планарной электрохимической ячейке, представленной на рисунке 5.2. Заряд ячейки проводили до значения напряжения 2.3 В, а разряд до 1.5 В. В качестве первого цикла был использован формировочный режим для разработки поверхности электродов силой тока от 0.05 до 0.1 С. Циклирование проводили в следующем режиме: 100 циклов при плотности тока $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ($0.65 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$), 1000 циклов при плотности тока $770 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ($1 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$), 1000 циклов при плотности тока $1500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ($1.95 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$) и 1000 циклов при плотности тока $3000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ($3.9 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$). Значения ёмкости ячеек считали в рамках граничных условий по напряжению (в интервале напряжений от 1.5 до 2.3 В). При плотности тока $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ средняя ёмкость на углерод составляла $\sim 47.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, с кулоновской эффективностью $\sim 98\%$. При плотности тока $770 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ средняя ёмкость на углерод составляла $\sim 45 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при кулоновской эффективности $\sim 98.5\%$. При плотности тока $1500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ средняя ёмкость на углерод снизилась до $\sim 40.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а кулоновская эффективность возросла до $\sim 99\%$. При плотности тока $3000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, средняя ёмкость на углерод составила $\sim 34 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а кулоновская

эффективность $\sim 99\%$. Данные электрической емкости катода и кулоновская эффективность в зависимости от номера цикла и плотности тока заряда/разряда представлены на рисунке 5.3. Следует отметить, что при всех исследуемых значениях плотности тока заряда/разряда ячейка работает 3100 циклов без значимой потери емкости.

Снижение удельной ёмкости при повышении плотности тока в нашем эксперименте легко объяснимо соблюдением граничных условий по потенциалу – с повышением плотности тока увеличивается суммарное электродное перенапряжение и вклад омического сопротивления электролита, что в свою очередь приводит к повышению напряжения на ячейке при заряде и понижению напряжения при разряде, что приводит к неполной выработке общей ёмкости электроактивных материалов. Интересной же особенностью является повышение кулоновской эффективности работы исследуемой ячейки с повышением плотности тока заряда/разряда и с повышением номера цикла при одной и той же плотности тока (более чётко заметное на первых 100 циклах). Это свидетельствует об отсутствии деградиационных процессов на электродах и в электролите.

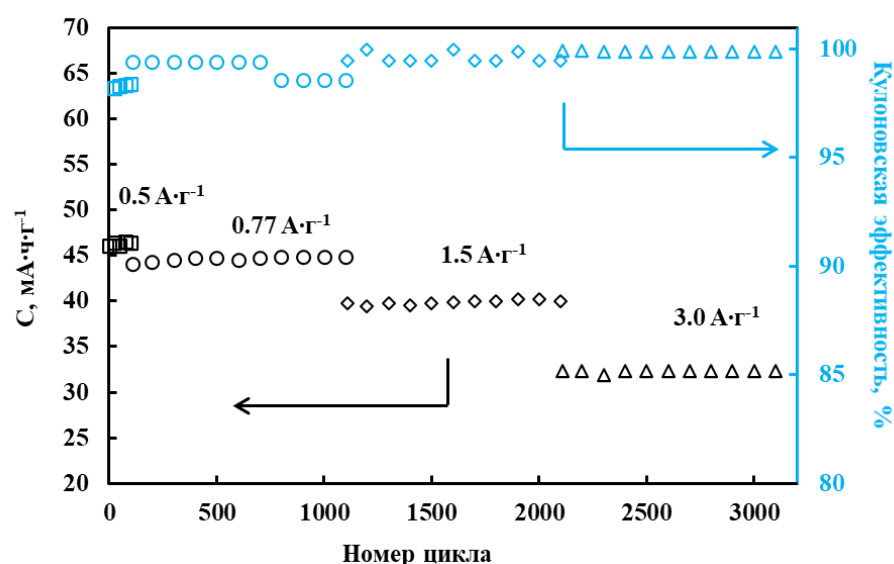


Рисунок 5.3 – Зависимость удельной емкости катода и кулоновской эффективности от номера цикла и скорости заряда/разряда ячейки $\text{Al} | \text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3 | \text{графен (Mo)}$

Электрохимические ячейки далее были испытаны в асимметричных режимах с быстрой скоростью заряда (от $13C$ до $56C$, где C – плотность тока, при которой ячейка будет заряжена или разряжена за 1 час) и медленной скоростью разряда ($4.8C$). Единицу скорости заряда/разряда брали из учёта максимальной ёмкости, показанной ячейкой в предыдущих испытаниях. Такой тип циклирования ячейки моделирует работу реального аккумулятора. Эксперимент был проведён для свежих ячеек (после пяти формировочных циклов), и для ячеек, прошедших предыдущие испытания по циклированию с нарастающей плотностью тока (рисунок 5.3). Удельные характеристики, показанные ячейками с разной предысторией, в рамках данного испытания были близки. Испытание проводили нарастающим набором скоростей заряда/разряда, по 100 циклов при каждой скорости. При скорости заряда $13C$ (плотность тока $650 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $0.85 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$) и скорости разряда $4C$ (плотность тока $200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $0.262 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$), кулоновская эффективность ячеек составила $\sim 97\%$ на первых двух циклах, далее поднималась до 98% к 100-му циклу. Средняя ёмкость по углероду при этом составила $49 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При скорости заряда $25C$ (плотность тока $1188 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $1.544 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$) и скорости разряда $4.4C$ (плотность тока $200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $0.262 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$), кулоновская эффективность также увеличивалась от $\sim 98\%$ на первых двух циклах до $\sim 98.5\%$ к 100-му циклу. Средняя ёмкость по углероду составила $46.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При скорости заряда $56C$ (плотность тока $2465 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $3.203 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$) и скорости разряда $4.8C$ (плотность тока $200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, $0.26 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$) средняя кулоновская эффективность на всех циклах составляла $\sim 99.8\%$, а средняя ёмкость по углероду $41.8 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. На рисунке 5.4 представлены зарядные и разрядные кривые, снятые при данном режиме для 1-го и 100-го циклов. Очевидно, что алюминий-ионный аккумулятор с алюминий-графеновым анодом удовлетворяет этим требованиям, он может быть заряжен за очень короткое время и разряжен при высоких скоростях.

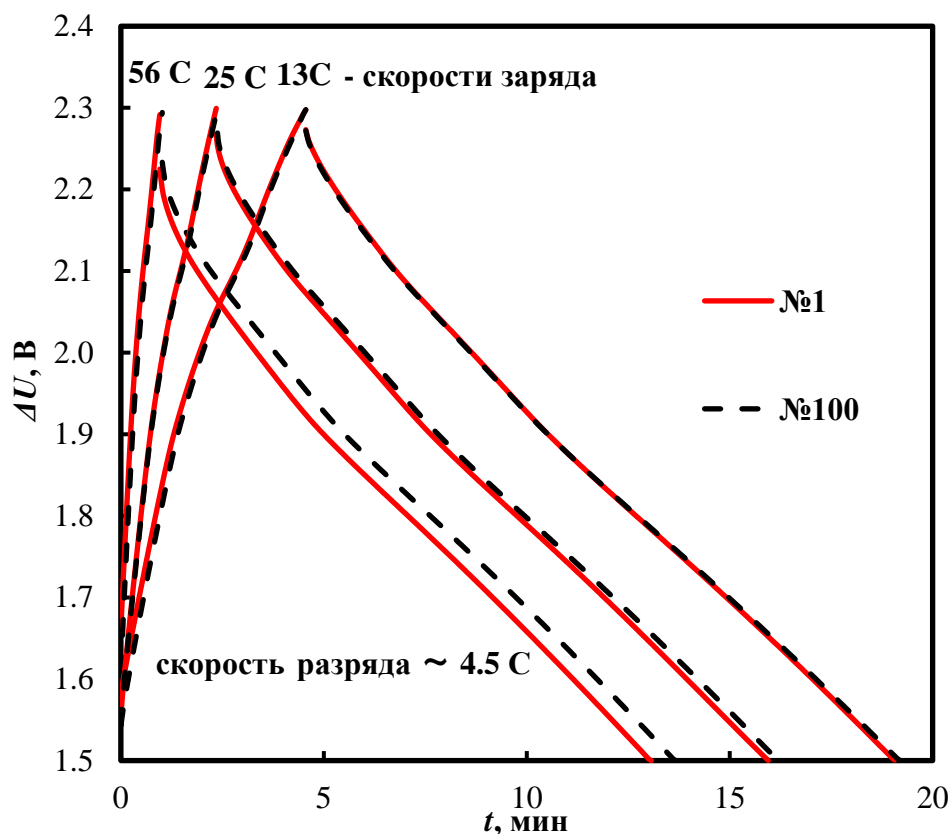


Рисунок 5.4 – 100 циклов ячейки $\text{Al} | \text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3 | \text{графен (Mo)}$ (скорость заряда 56C, 25C, 13C разряда 4.8C, 4.4C, 4.0C, соответственно)

После проведенных электрохимических испытаний катодный материал был исследован с помощью КР спектроскопии и РЭМ. КР спектр графенового покрытия на молибденовой подложке после 1000 циклов заряда/разряда незначительно меняется относительно спектра исходного катода (рисунок 5.5). Спектр катода до и после циклирования характеризуется набором всех пиков D , G и $2D$, приписываемых многослойному графену [129, 130] однако их волновые числа смещены в коротковолновую область, что может свидетельствовать об увеличении межплоскостного расстояния в многослойном графене, вызванном интеркаляцией хлоралюминатных анионов [131, 132].

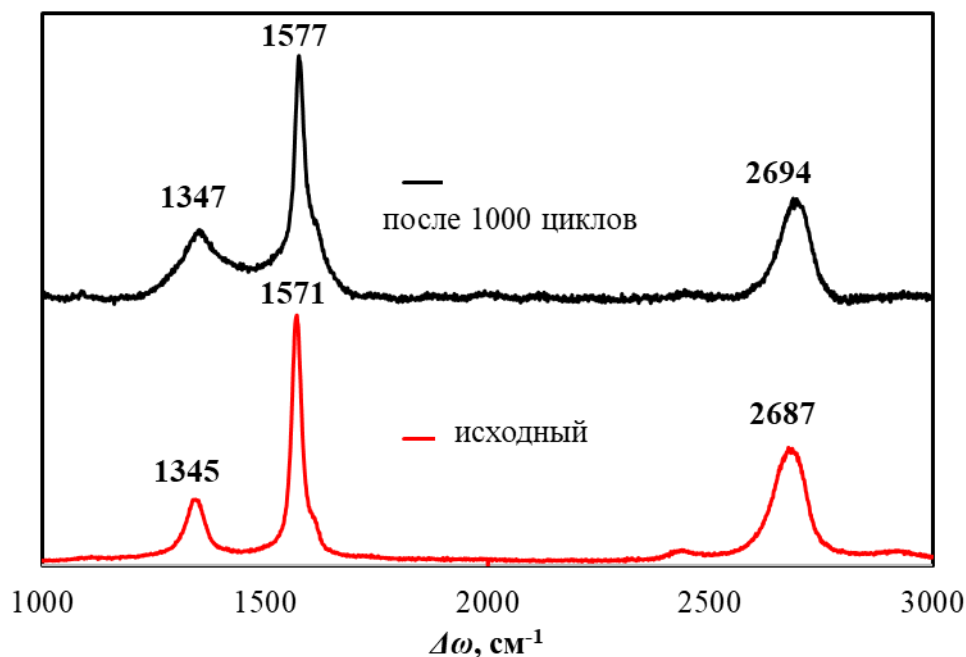


Рисунок 5.5 – КР спектры исходного графенового покрытия на молибдене до циклирования и после 1000 циклов

Морфологию поверхности катода после 1000 циклов в электрохимической ячейке и последующей отмывки катода от остатков электролита дистиллированной водой (рисунок 5.6) можно считать практически не изменённой по сравнению с исходным состоянием электроактивного вещества (рисунок 5.1). Можно отметить большее разбиение агрегатов отдельных чешуек углеродного материала, являющееся следствием ослабления межслоевых связей после интеркаляции ионов AlCl_4^- , а также последующими механическими операциями по отмывке электролита.

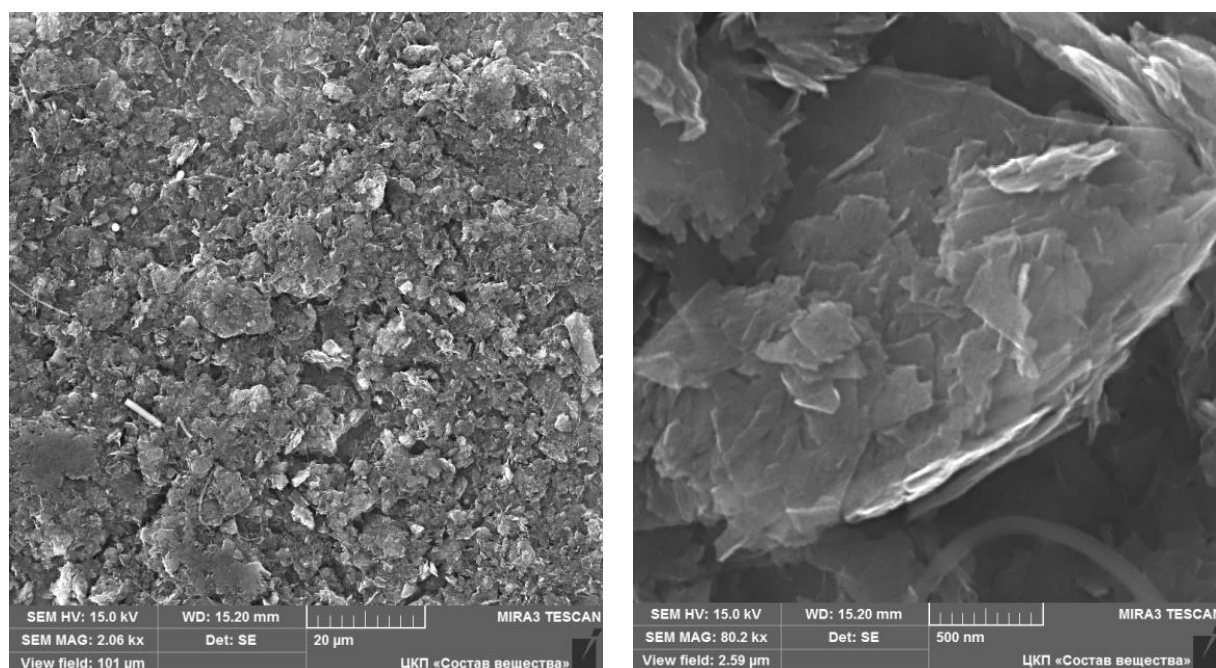


Рисунок 5.6 – РЭМ изображение катодного материала, отмытого от электролита после 1000 циклов заряда/разряда

Таким образом, по данным КР и РЭМ можно утверждать, что при циклировании происходит интеркаляция ионов в межчастичные щели и межслоевое расстояние углеродного катода при сохранении структуры самих графеновых слоёв неизменными в ходе электрохимического циклирования токами до $3 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ включительно на протяжении более 3000 циклов.

5.3 Выводы по пятой главе

В электрохимической ячейке, моделирующей работу алюминий-ионного аккумулятора, в качестве электролита использовали ИЖ $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$ при $N = 1.3$. Анод был изготовлен из алюминиевой фольги, в качестве катода использовали графен, напыленный на молибденовый токоподвод. Электрохимическая ячейка показала стабильность работы при плотностях тока заряда/разряда от $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ до $3 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 3100 циклов и высокую кулоновскую эффективность ($\sim 99 \%$) даже при достаточно высоких плотностях тока заряда/разряда. При испытании $\text{Al} | \text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3 | \text{C}_{(\text{графен})} (\text{Mo})$ в асимметричных режимах с быстрой скоростью заряда (от 13C до 56C) и медленной скоростью разряда (4.8C)

лабораторный макет алюминий-ионного аккумулятора работал с сохранением стабильности ёмкости и кулоновской эффективности в течение 1000 циклов. Во время циклирования электрохимических ячеек в различных токовых режимах заметной потери ёмкости и снижения кулоновской эффективности не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии деградационных процессов на электродах и в электролите.

Выводы

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 $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, 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 $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$, соответственно.

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

Список условных обозначений и общепринятых сокращений

ИЖ – ионная жидкость

[K]⁺ – органический катион

[R]⁺ – катион 1,3-диалкилимидазолия

N – молярное отношение хлорида алюминия к органической соли

x_{AlCl_3} – мольная доля хлорида алюминия в расплаве

КР – комбинационное рассеяния

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

[EMIm]Cl – 1-этил-3-метилимидазолий хлорид

[BMIm]Cl – 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид

$\Delta\omega$ – Рамановский сдвиг

ppm – миллионная доля

[EMIm]⁺ – катион 1-этил-3-метилимидазолия

[BMIm]⁺ – катион 1-бутил-3-метилимидазолия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

АИА – алюминий-ионный аккумулятор

ϕ – искомая физическая величина

x_i – измеряемая физическая величина

Δx_i – абсолютная погрешность измеряемой физической величины

ρ – плотность ионной жидкости

$\Delta\rho$ – абсолютная погрешность косвенного измерения плотности

m – масса ионной жидкости

r – внутренний радиус кварцевого дилатометра

h – высота столбика ионной жидкости в кварцевом дилатометре

Δr – абсолютная погрешность измерения внутреннего радиуса дилатометра

$t_{Ст}$ – коэффициент Стьюдента

\bar{r} – среднее арифметическое значение результатов измерения внутреннего радиуса катетометра

r_i – результат *i*-ого измерения внутреннего радиуса катетометра

n – количество измерений

T – температура

V_m – молярный объем исследуемой ионной жидкости

M – молярная масса бинарной смеси солей $[R]Cl$ и $AlCl_3$

M_{AlCl_3} – молярная масса хлорида алюминия

$M_{[R]Cl}$ – молярная масса $[EMIm]Cl$ или $[BMIm]Cl$

σ – стандартное отклонение экспериментальных данных от аппроксимационного уравнения

$\rho_{расч}$ – рассчитанное значение плотности

$\rho_{эксп}$ – экспериментальное значение плотности

p – количество параметров аппроксимационного уравнения

ρ_N – плотность ионной жидкости при определенном отношении компонентов расплава

V_{mN} – молярный объем ионной жидкости при определенном отношении компонентов расплава

x_4 – мольная доля соли $[R]AlCl_4$ в ионной жидкости

x_7 – мольная доля соли $[R]Al_2Cl_7$ в ионной жидкости

ρ_4 – плотность соли $[R]AlCl_4$

V_{m4} – молярный объем соли $[R]AlCl_4$

ρ_7 – плотность соли $[R]Al_2Cl_7$

V_{m7} – молярный объем соли $[R]Al_2Cl_7$

C_i – молярная концентрация иона

ω_i – мольная доля иона в расплаве

$C_{[R]^+}$ – молярная концентрация органического катиона

$C_{AlCl_4^-}$ – молярная концентрация $AlCl_4^-$

$C_{Al_2Cl_7^-}$ – молярная концентрация $Al_2Cl_7^-$

ν – кинематическая вязкость ионной жидкости

g – ускорение свободного падения в месте измерения

g_0 – константа, равная $9.807 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$

K – постоянная вискозиметра

t – время заполнения откалиброванных резервуаров или длительность электролиза

Δv – абсолютная погрешность косвенного измерения кинематической вязкости

Δt – абсолютная погрешность измерения времени заполнения резервуаров вискозиметра

μ – динамическая вязкость ионной жидкости

l_k – длина капилляра U-образной ячейки

S_k – площадь поперечного сечения капилляра U-образной ячейки

R_{KCl} – электрическое сопротивление водных растворов хлористого калия

χ_{KCl} – удельная электропроводность водных растворов хлористого калия

χ – удельная электропроводность ионной жидкости

R – сопротивление ионной жидкости в U-образной ячейке

$\Delta\chi$ – абсолютная погрешность косвенного измерения удельной электропроводности

ΔR – абсолютной погрешностью измерения сопротивления ионной жидкости в U-образной ячейке

Z^I – реальная составляющая комплексного сопротивления

Z^{II} – мнимая составляющая комплексного сопротивления

$C_{\text{геом}}$ – геометрическая емкость ячейки

W – диффузионный импеданс Варбурга

E_a – энергия активации электропроводности

$R_{\text{г.п.}}$ – универсальная газовая постоянная

σ_{E_a} – погрешность расчета энергии активации

T_i – температура i -ого измерения

\bar{T} – средняя температура

χ_i – удельная электропроводность i -ого измерения

$\bar{\chi}$ – средняя удельная электропроводность

Δv_{AlCl_3} – изменение количества молей хлорида алюминия в ионной жидкости

Δv_{RCl} – изменение количества молей органической соли в ионной жидкости

$x_{AlCl_3}^a$ – мольная доля хлорида алюминия в ионной жидкости в анодном отсеке после проведения электролиза

$x_{AlCl_3}^0$ – мольная доля хлорида алюминия до электролиза

m^a – масса ионной жидкости в анодном отсеке после проведения электролиза

m^0 – масса ионной жидкости в анодном отсеке до электролиза

Δv_{R^+} – изменение количества молей органического катиона

$\Delta v_{AlCl_4^-}$ эксп – экспериментальное изменение количества $AlCl_4^-$

$\Delta v_{AlCl_4^-}$ тр – изменение количества $AlCl_4^-$ за счет транспорта в анодный отсек

$\Delta v_{AlCl_4^-}$ расс – изменение количества $AlCl_4^-$ за счет анодного растворения алюминия

A_{Al} – атомная масса алюминия

Q – количество электричества

F – постоянная Фарадея

t_{R^+} – внешнее число переноса катиона

$t_{AlCl_4^-}$ – внешнее число переноса $AlCl_4^-$

t_{Cl^-} – внешнее число переноса Cl^-

t'_{R^+} – внутреннее число переноса органического катиона относительно хлорид-аниона

u – подвижность ионов

φ – потенциал алюминиевого электрода

РЭМ – растровая электронная микроскопия

η – перенапряжение на рабочем электроде

R_{Π} – сопротивление переноса заряда через гетерогенную границу

$C_{дэс}$ – емкость двойного электрического слоя

i – плотность тока

$i_{пред}$ – предельная плотность тока

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

τ – переходное время

$D_{Al_2Cl_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$

δ – толщина диффузионного слоя

r_0 – радиус рабочего торцевого электрода

N_A – постоянная Авогадро

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

C – плотность тока, при которой ячейка будет заряжена или разряжена за 1 час

$C_{км}$ – емкость катодного материала

Список литературы

1. Дамаскин Б. Б. Электрохимия. Учебное пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Санкт-Петербург: «Лань», 2015. – 672 с.
2. Степанов В. П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В. П. Степанов. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 292 с.
3. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова, В. Н. Афонова, Н. Н. Петрова, И. Г. Попова, З. Л. Гусева, В. Т. Шмятенкова. – Москва: «Металлургия», 1977. – 416 с.
4. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова, В. Н. Афонова, Н. Н. Петрова, И. Г. Попова, З. Л. Гусева, В. Т. Шмятенкова. – Москва: «Металлургия», 1977. – 304 с.
5. Коршунов Б. Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов, Д. В. Дробот. – Ленинград: «Химия», 1972. – 384 с.
6. Антипин Л. Н. Электрохимия расплавленных солей / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. – Москва: Metallurgizdat, 1964. – 355 с.
7. Wilkes J. S. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis / J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – V. 21. – P. 1263-1264.
8. Scheffler T. B. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ and $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ / T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – V. 22. – P. 2099-2100.
9. Laher T. M. Copper (I) and copper (II) chloro complexes in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid / T. M. Laher, C. L. Hussey // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – V. 22. – P. 3247-3251.

10. Scheffler T. B. Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid / T. B. Scheffler, C. L. Hussey // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 23. – P. 1926-1932.
11. Appleby D. Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes / D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp // *Nature*. – 1986. – V. 323. – P. 614–616.
12. Dent A. J. The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (III) ionic liquids, as determined by EXAFS / A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1990. – V. 4. – P. 315-316.
13. Hallett J. P. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 / J. P. Hallett, T. Welton // *Chemical Review*. – 2011. – V. 111. – P. 3508-3576.
14. Wasserscheid P. Ionic liquids—new «solutions» for transition metal catalysis / P. Wasserscheid, W. Keim // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – V. 39. – P. 3772-3789.
15. Buzzeo M. C. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry – a review / M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton // *ChemPhysChem*. – 2004. – V. 5. – P. 1106-1120.
16. Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton – Weinheim: Wiley, 2007. – 721 p.
17. Ngo H. L. Thermal properties of imidazolium ionic liquids / H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen // *Thermochimica Acta*. – 2000. – V. 357-358. – P. 97-102.
18. Matsumoto H. Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions / H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Chemical Communications*. – 2002. – V. 16. – P. 1726-1727.
19. Matsumoto H. Room temperature molten salts based on tetraalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Chemistry Letters*. – 2001. – V. 30. – P. 182-183.

20. Sakaebe H. N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for li battery / H. Sakaebe, H. Matsumoto // *Electrochemistry Communications*. – 2003. V. 5. – P. 594-598.
21. Noda A. Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids / A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 4603-4610.
22. Noda A. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts / A. Noda, M. Watanabe // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45. – P. 1265-1270.
23. Bonhôte P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts / P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – V. 35. – P. 1168-1178.
24. Carda-Broch S. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid / S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – V. 375. – P. 191-199.
25. Fuller J. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts / J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – V. 3. – P. 299.
26. Dzyuba S. V. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids / S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch // *ChemPhysChem*. – 2002. – V. 3. – P. 161-166.
27. MacFarlane D. R. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion / D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 16. – P. 1430-1431.

28. Nishida T. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte / T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2003. – V. 120. – P. 135-141.
29. Forsyth S. N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes / S. Forsyth, J. Golding, D. R. MacFarlane, M. Forsyth // *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46. – P. 1753-1757.
30. Golding J. N-methyl-N-alkylpyrrolidinium hexafluorophosphate salts: novel molten salts and plastic crystal phases / J. Golding, N. Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins, J. Huang // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – P. 558-564.
31. Matsumoto H. Room temperature molten salts based on trialkylsulfonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki // *Chemistry Letters*. – 2000. – V. 29. – P. 1430-1431.
32. Galiński M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępiak // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 5567-5580.
33. Wang H. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries / H. Wang, S. Gu; Y. Bai, S. Chen, N. Zhu, C. Wu, F. Wu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 22677-22686.
34. 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.
35. Dieter K. M. Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts / K. M. Dieter, C. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang, J. S. Wilkes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – V. 110. – P. 2722-2726.
36. Gale R. J. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures / R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – V. 17. – P. 2728-2729.

37. Takahashi S. Molecular orbital calculations and Raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates / S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, M.-L. Saboungi // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – V. 34. P – 2990-2993.
38. Heerman L. Potentiometric study of the solvent equilibria in AlCl_3 -N-n-butylpyridinium chloride melts / L. Heerman // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – V. 24. – P. 4704-4707.
39. Matsumoto T. Determination of the aluminum-27 spin-lattice relaxation rate and the relative number of each chloroaluminate species in the molten 1-n-butylpyridinium chloride/aluminum chloride / T. Matsumoto, K. Ichikawa // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – V. 106. P. 4316-4320.
40. Wilkes J. S. ^{27}Al and ^{13}C NMR studies of aluminum chloride-dialkylimidazolium chloride molten salts / J. S. Wilkes, J. S. Frye, G. F. Reynolds // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – V. 22. – P. 3870-3872.
41. Torsi G. Raman spectra of the AlCl_3 - NaCl system / G. Torsi, G. Mamantov // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1970. – V. 6. – P. 553-560.
42. Øye H. A. Raman spectra of KCl-AlCl_3 melts and normal coordinate analysis of Al_2Cl_7^- / H. A. Øye, E. Rytter // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – V. 25. – P. 559-576.
43. Gerding H. Die Ramanspektren Der Flüssigen Und Festen Chlor-, Bromund Jodverbindungen Des Aluminiums / H. Gerding, E. Smit // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1941. – V. 50B. – P. 171-193.
44. Harris R. L. The structure of liquid aluminum chloride / R. L. Harris, R. E. Wood, H. L. Ritter // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73. – P. 3151-3155.
45. Fannin A. A. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 1. Ion interactions by nuclear magnetic resonance spectroscopy / A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88. – P. 2609-2614.
46. Ferrara C. Physicochemical characterization of AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid electrolytes for aluminum rechargeable batteries

/ C. Ferrara, V. Dall'Asta, V. Berbenni, E. Quartarone, P. Mustarelli // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 26607-26614.

47. Elterman, V. A. Effects of AlCl₃-1-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.

48. Fannin A. A. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities / A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams // *Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 88. – P. 2614-2621.

49. Zheng Y. Density and viscosity of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate and tetrachloroaluminate ionic liquids / Y. Zheng, Y. Zheng, Q. Wang, Z. Wang, D. Tian // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2017. – V. 62. – P. 4006-4014.

50. Zheng Y. Density, viscosity, and conductivity of lewis acidic 1-butyl- and 1-hydrogen-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids / Y. Zheng, K. Dong, Q. Wang, J. Zhang, X. Lu // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – V. 58. – P. 32-42.

51. Huang M.-C. Influence of high loading on the performance of natural graphite-based Al secondary batteries / M.-C. Huang, C.-H. Yang, C.-C. Chiang, S.-C. Chiu, Y.-F. Chen, C.-Y. Lin, L.-Y. Wang, Y.-L. Li, C.-C. Yang, W.-S. Chang // *Energies*. – 2018. – V. 11. – P. 2760.

52. 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.

53. Tong J. Estimation of physicochemical properties of ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium chloroaluminate / J. Tong, Q.-S. Liu, W.-G. Xu, D.-W. Fang, J.-Z. Yang // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112. – P. 4381-4386.

54. 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.
55. 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.
56. Abraham M. A. Clean solvents: Alternative media for chemical reactions and processing / M. A. Abraham, L. Moens. – Washington: American Chemical Society, 2002. – 274.
57. 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.
58. 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.
59. Jiang T. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: part – electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl_3)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids / T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G. M. Brisard // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 1–9.
60. Vila J. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids / J. Vila, P. Ginés, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L. M. Varela, O. Cabeza // *Fluid Phase Equilibria*. – 2006. – V. 242. – P. 141-146.
61. 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.

62. Yue G. A promising method for electrodeposition of aluminium on stainless steel in ionic liquid / G. Yue, S. Zhang, Y. Zhu, X. Lu, S. Li, Z. Li // American Institute of Chemical Engineers. – 2009. – V. 55. – P. 783-796.
63. Yue G. Conductivities of AlCl_3 /ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium / G. Yue, X. Lu, Y. Zhu, H. Wang, X. Zhang, S. Zhang // The Canadian Journal of Program Evaluation. – 2008. – V. 8. – P. 814-819.
64. 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.
65. Dymek C. J. Transport numbers in molten aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures / C. J. Dymek, L. A. King // Journal of The Electrochemical Society. – 1985. – V. 132. – P. 1375-1380.
66. Mamantov G. Potentiometric Study of the Dissociation of the Tetrachloroaluminate Ion in Molten Sodium Chloroaluminates at 175-400° / G. Mamantov, G. Torsi // Inorganic Chemistry. – 1971. – V. 10. – P. 1900-1902.
67. Boxall L. G. Solvent equilibria of AlCl_3 -NaCl melts / L. G. Boxall, H. L. Jones, R. A. Osteryoung // Journal of The Electrochemical Society. – 1973. – V. 120. – P. 223.
68. 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 // Journal of The Electrochemical Society. – 1984. – V. 131. – P. 1621-1625.
69. Hussey C. L. Transport numbers in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid / C. L. Hussey, J. R. Sanders, H. A. Øye // Journal of The Electrochemical Society. – 1985. – V. 132. – P. 2156-2158.
70. Hussey C. L. Aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids: II. Transport numbers / C. L. Hussey, J. R. Sanders // Journal of The Electrochemical Society. – 1987. – V. 134. – P. 1977-1980.

71. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель, А. М. Пономарева. – Ленинград: «Химия», 1983. – 231 с.
72. Городынский А. В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза / А. В. Городынский. – Киев: «Наукова Думка», 1988. – 176 с.
73. Sluyters J. H. On the impedance of galvanic cells: I. Theory / J. H. Sluyters // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1960. – V. 79. – P. 1092-1100.
74. Емельянова Ю. В. Импедансная спектроскопия: теория и применение / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова. – Екатеринбург: «Издательство Уральского университета», 2017. – 156 с.
75. Спирин Н. А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента / Н. А. Спирин, В. В. Лавров, Л. А. Зайнуллин, А. Р. Бондин, А. А. Бурыкин. – Екатеринбург: «УИНЦ», 2015. – 290 с.
76. Rolland P. Electrochemical reduction of $Al_2Cl_7^-$ ions in chloroaluminate melts / P. Rolland, G. Mamantov // *Journal of Electrochemical Science and Technology*. – 1976. – V. 123. – P. 1299-1303.
77. Qingfeng L. Electrochemical deposition of aluminum from $NaCl-AlCl_3$ melts / L. Qingfeng, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137. – P. 593-598.
78. Kan H. Electrochemical deposition of aluminum on W electrode from $AlCl_3-NaCl$ melts / H. Kan, Z. Wang, X. Wang, N. Zhang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2010. – V. 20. – P. 158-164.
79. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – Москва: «Наука», 1976. – 280 с.
80. Lipsztajn M. Increased electrochemical window in ambient temperature neutral ionic liquids / M. Lipsztajn, R. A. Osteryoung // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1983. – V. 130. – P. 1968-1969.
81. Robinson J. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene / J. Robinson, R. A. Osteryoung // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1980. – V. 127. – P. 122-128.

82. Lai P. K. Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride—*n*-butylpyridinium chloride melts / P. K. Lai, M. Skyllas-Kazacos // *Electrochimica Acta*. – 1987. – V. 32. – P. 1443-1449.
83. Lai P. K. Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride / P. K. Lai, M. Skyllas-Kazacos // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1988. – V. 248. – P. 431-440.
84. Carlin R. T. Microelectrodes in the examination of anodic and cathodic limit reactions of an ambient temperature molten salt / R. T. Carlin, R. A. Osteryoung // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1988. – V. 252. – P. 81-89.
85. Carlin R. T. Nucleation and morphology studies of aluminum deposited from an ambient-temperature chloroaluminate molten salt / R. T. Carlin, W. Crawford, M. Bersch // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1992. – V. 139. – P. 2720-2727.
86. Pradhan D. Mechanistic study of Al electrodeposition from EMIC–AlCl₃ and BMIC–AlCl₃ electrolytes at low temperature / D. Pradhan, R. G. Reddy // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 143. – P. 564-569.
87. Böttcher R. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids—kinetics of charge—transfer and the rate—determining step / R. Böttcher, S. Mai, A. Ispas, A. Bund // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – V. 167. – P. 102516.
88. Bard A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: «Wiley», 2001. – 833 p.
89. Endres F. *Electrodeposition from ionic liquids* / F. Endres, D. R. MacFarlane, A. P. Abbott. – Weinheim: «Wiley-VCH», 2008. – 410 p.
90. Reinmuth W. H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects / W. H. Reinmuth // *Analytical Chemistry*. – 1961. – V. 33. – P. 485-487.
91. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – Москва: «Мир», 1974. – 552 с.

92. Böttcher R. Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids / R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund // *Electrochemistry Communications*. – 2020. – V. 115. – P. 106720.
93. Larcher D. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage / D. Larcher, J.-M. Tarascon // *Nature Chemistry*. – 2015. – V. 7. – P. 19-29.
94. Elia G. A. An Overview and future perspectives of aluminum batteries / G. A. Elia, K. Marquardt, K. Hoepfner, S. Fantini, R. Lin, E. Knipping, W. Peters, J.-F. Drillet, S. Passerini, R. Hahn // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 7564-7579.
95. Liu, S.; Hu, J. J.; Yan, N. F.; Pan, G. L.; Li, G. R.; Gao, X. P. Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries / S. Liu, J. J. Hu, N. F. Yan, G. L. Pan, G. R. Li, X. P. Gao // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – V. 5. – P. 9743.
96. Liu Y. The electrochemical behavior of Cl⁻ assisted Al³⁺ insertion into titanium dioxide nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries / Liu, Y.; Sang, S.; Wu, Q.; Lu, Z.; Liu, K.; Liu, H. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 143. P. 340-346.
97. Kazazi M. High surface area TiO₂ nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries / M. Kazazi, P. Abdollahi, M. Mirzaei-Moghadam // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 300. – P. 32-37.
98. Lahan H. Anatase TiO₂ as an anode material for rechargeable aqueous aluminum-ion batteries: remarkable graphene induced aluminum ion storage phenomenon / H. Lahan, R. Boruah, A. Hazarika, S. K. Das // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 26241-26249.
99. Liu S. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries / S. Liu, G. L. Pan, G. R. Li, X. P. Gao // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 959-962.
100. González J. R. Reversible intercalation of aluminium into vanadium pentoxide xerogel for aqueous rechargeable batteries / J. R. González, F. Nacimiento, M.

Cabello, R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 62157-62164.

101. Holland A. W. Electrochemical study of TiO₂ in aqueous AlCl₃ electrolyte via vacuum impregnation for superior high-rate electrode performance / A. W. Holland, A. Cruden, A. Zerey, A. Hector, R. G. A. Wills // BMC Energy. – 2019. – V. 1. – P. 10.

102. Zhang H. Challenges and strategies for high-energy aqueous electrolyte rechargeable batteries / H. Zhang, X. Liu, H. Li, I. Hasa, S. Passerini // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – V. 60. – P. 598-616.

103. Lin M.-C. An Ultrafast rechargeable aluminium-ion battery / M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai // Nature. – 2015. – V. 520. P. 324-328.

104. Kravchyk K. V. Efficient aluminum chloride–natural graphite battery / K. V. Kravchyk, S. Wang, L. Piveteau, M. V. Kovalenko // Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – P. 4484-4492.

105. Wang S. Kish graphite flakes as a cathode material for an aluminum chloride–graphite battery / S. Wang, K. V. Kravchyk, F. Krumeich, M. V. Kovalenko // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9. – P. 28478-28485.

106. Stadie N. P. Zeolite-templated carbon as an ordered microporous electrode for aluminum batteries / N. P. Stadie, S. Wang, K. V. Kravchyk, M. V. Kovalenko // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – P. 1911-1919.

107. Walter M. Polypyrenes as high-performance cathode materials for aluminum batteries / M. Walter, K. V. Kravchyk, C. Böfer, R. Widmer, M. V. Kovalenko // Advanced Materials. – 2018. – V. 30. – P. 1705644.

108. Wang S. Anatase TiO₂ nanorods as cathode materials for aluminum-ion batteries / S. Wang, K. V. Kravchyk, S. Pigeot-Rémy, W. Tang, F. Krumeich, M. Wörle, M. I. Bodnarchuk, S. Cassaignon, O. Durupthy, S. Zhao, C. Sanchez, M. V. Kovalenko // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 2. – P. 6428-6435.

109. Zhu G. Rechargeable aluminum batteries: effects of cations in ionic liquid electrolytes / G. Zhu, M. Angell, C.-J. Pan, M.-C. Lin, H. Chen, C.-J. Huang, J. Lin, A.

J. Achazi, P. Kaghazchi, B.-J. Hwang, H. Dai // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 11322-11330.

110. Wang S. Aluminum chloride-graphite batteries with flexible current collectors prepared from earth-abundant elements / S. Wang, K. V. Kravchyk, A. N. Filipin, U. Müller, A. N. Tiwari, S. Buecheler, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko // Advanced Science. – 2018. – V. 5. – P. 1700712.

111. 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. – 2021. – V. 27. – P. 249-258.

112. Wang H. Binder-free V_2O_5 cathode for greener rechargeable aluminum battery / H. Wang, Y. Bai, S. Chen, X. Luo, C. Wu, F. Wu, J. Lu, K. Amine // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7. – P. 80-84.

113. Mori T. Discharge/charge reaction mechanisms of FeS_2 cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55 °C / T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, C. Kezheng, M. Hattori, T. Ohta, Y. Uchimoto // Journal of Power Sources. – 2016. – V. 313. – P. 9-14.

114. Davis L. P. MNDO calculations of ions in chloroaluminate molten salts / L. P. Davis, C. J. Dymek, J. J. P. Stewart, H. P. Clark, W. J. Lauderdale // Journal of the American Chemical Society. – 1985. – V. 107. – P. 5041-5046.

115. Chao-Cheng Y. Electrodeposition of aluminum in molten $AlCl_3$ -n-butylpyridinium chloride electrolyte / Y. Chao-Cheng // Materials Chemistry and Physics. – 1994. – V. 37. – P. 355-361.

116. Takahashi S. Technological and scientific issues of room-temperature molten salts / S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M.-L. Saboungi, L. A. Curtiss // Plasmas & Ions. – 1999. – V. 2. – P. 91-105.

117. Jiang T. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride ($AlCl_3$)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids / T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G. M. Brisard // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201. P. 1-9.

118. Schaltin S. Modeling of aluminium deposition from chloroaluminate ionic liquids / S. Schaltin, M. Ganapathi, K. Binnemans, J. Fransaer // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158. – P. D634.
119. Tseng C.-H. Corrosion behaviors of materials in aluminum chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid / C.-H. Tseng, J.-K. Chang, J.-R. Chen, W. T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12. – P. 1091-1094.
120. Lin P.-C. Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid / P.-C. Lin, I.-W. Sun, J.-K. Chang, C.-J. Su, J.-C. Lin // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53. – P. 4318-4323.
121. Veder J.-P. M. Aluminium oxidation at high anodic potentials in an AlCl_3 -containing air- and water-stable ionic liquid solution / J.-P. M. Veder, M. D. Horne, T. Rüther, A. M. Bond, T. Rodopoulos // *Electrochemistry Communications*. – 2013. – V. 37. – P. 68-70.
122. Wang Y.-C. Corrosion properties of metals in dicyanamide-based ionic liquids / Y.-C. Wang, T.-C. Lee, J.-Y. Lin, J.-K. Chang, C.-M. Tseng // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 78. – P. 81-88.
123. Shi J. Avoiding pitfalls in rechargeable aluminum batteries research / J. Shi, J. Zhang, J. Guo // *ACS Energy Letters*. – 2019. – V. 4. – P. 2124-2129.
124. Zafar Z. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress / Z. A. Zafar, S. Imtiaz, R. Razaq, S. Ji, T. Huang, Z. Zhang, Y. Huang, J. A. Anderson // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – P. 5646-5660.
125. Li Z. Status and prospects in sulfur–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium–sulfur batteries / Z. Li, Y. Huang, L. Yuan, Z. Hao, Y. Huang // *Carbon*. – 2015. – V. 92. – P. 41-63.
126. Wang D.-W. Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects / D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I. R. Gentle, G. Q. M. Lu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – P. 9382.

127. Ambrosi A. Graphene and its electrochemistry – an update / A. Ambrosi, C. K. Chua, N. M. Latiff, A. H. Loo, C. H. A. Wong, A. Y. S. Eng, A. Bonanni, M. Pumera // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V. 45. – P. 2458-2493.

128. Wu, Y. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery / Y. Wu, M. Gong, M.-C. Lin, C. Yuan, M. Angell, L. Huang, D.-Y. Wang, X. Zhang, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 9218-9222.

129. Yolshina L. A. Raman spectroscopy study of graphene formed by «in situ» chemical interaction of an organic precursor with a molten aluminium matrix / L. A. Yolshina, E. G. Vovkotrub, A. A. Shatunova, V. I. Pryakhina // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2020. – V. 51. – P. 221-231.

130. Dyakov S. A. Influence of the buffer layer properties on the intensity of Raman scattering of graphene: influence of dielectric layer on Raman intensity of graphene / S. A. Dyakov, T. S. Perova, C. Q. Miao, Y.-H. Xie, S. A. Cherevko, A. V. Baranov // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2013. – V. 44. – P. 803-809.

131. Xu H. Low-cost $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ electrolyte for high-performance aluminum-ion battery / H. Xu, T. Bai, H. Chen, F. Guo, J. Xi, T. Huang, S. Cai, X. Chu, J. Ling, W. Gao, Z. Xu, C. Gao // *Energy Storage Materials*. – 2019. – V. 17. – P. 38-45.

132. Childress A. S. A Raman spectroscopic study of graphene cathodes in high-performance aluminum ion batteries / A. S. Childress, P. Parajuli, J. Zhu, R. Podila, A. M. Rao // *Nano Energy*. – 2017. – V. 39. – P. 69-76.

Приложение А

Таблица П1 – Экспериментальные значения плотности ИЖ

AlCl ₃ -[EMIm]Cl													
0.8		0.9		1.0		1.3		1.5		1.75		2.0	
t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³
3.0	1.2877	5.0	1.2926	12.5	1.2954	2.5	1.3406	2.5	1.3599	2.5	1.3826	0.0	1.4050
11.5	1.2780	11.5	1.2891	20.0	1.2887	12.0	1.3296	7.5	1.3548	12.0	1.3720	8.0	1.3988
24.0	1.2743	24.0	1.2793	19.5	1.2885	21.0	1.3235	21.5	1.3468	21.0	1.3662	15.0	1.3905
40.0	1.2601	40.0	1.2642	40.0	1.2700	40.0	1.3046	36.5	1.3294	40.0	1.3469	22.0	1.3851
48.0	1.2547	48.0	1.2579	48.0	1.2636	50.0	1.2965	43.0	1.3228	50.0	1.3368	40.5	1.3660
61.5	1.2398	61.5	1.2484	59.0	1.2548	62.0	1.2843	53.5	1.3194	62.0	1.3273	52.0	1.3544
70.5	1.2316	69.0	1.2419	70.0	1.2446	71.5	1.2748	62.0	1.3032	71.5	1.3165	60.5	1.3478
82.0	1.2235	82.0	1.2301	81.0	1.2390	82.0	1.2687	68.5	1.2999	82.0	1.3075	67.0	1.3418
98.0	1.2112	99.0	1.2168	92.5	1.2298	99.0	1.2560	76.0	1.2939	99.0	1.2920	74.5	1.3359
								87.0	1.2823			82.0	1.3245
								99.0	1.2736			90.5	1.3170
												98.0	1.3127
AlCl ₃ -[BMIm]Cl													
0.8		0.9		1.0		1.3		1.5		1.75		2.0	
t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³	t, °C	ρ, g·cm ⁻³
2.0	1.2241	2.5	1.2375	2.0	1.2556	3.0	1.2832	2.0	1.3039	2.5	1.3230	3.0	1.3438
12.0	1.2168	12.0	1.2313	11.5	1.2475	12.0	1.2771	12.0	1.2956	12.0	1.3140	12.0	1.3343
20.0	1.2116	21.0	1.2233	20.5	1.2375	20.5	1.2682	18.5	1.2898	19.5	1.3089	21.0	1.3247
39.0	1.1997	39.0	1.2116	41.0	1.2229	39.0	1.2551	37.5	1.2733	40.0	1.2911	37.0	1.3119
50.0	1.1901	43.5	1.2084	50.5	1.2185	50.0	1.2473	50.0	1.2638	48.0	1.2845	50.5	1.3004
64.0	1.1822	61.0	1.1948	62.5	1.2076	64.0	1.2347	62.5	1.2525	61.0	1.2721	64.0	1.2907
75.0	1.1745	73.0	1.1865	75.0	1.1993	75.0	1.2253	74.5	1.2454	73.0	1.2632	73.0	1.2807
88.0	1.1650	86.0	1.1770	87.5	1.1908	88.0	1.2160	87.5	1.2339	86.0	1.2539	87.5	1.2692
101.5	1.1570	99.0	1.1686	101.0	1.1812	101.5	1.2066	100.5	1.2234	99.5	1.2417	100.0	1.2605

Таблица П2 – Экспериментальные значения кинематической вязкости ИЖ

AlCl ₃ -[EMIm]Cl											
0.8		0.9		1.0		1.3		1.75		2.0	
t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹
32.5	21.82	33.0	14.58	31.0	11.29	30.0	10.44	32.0	9.59	34.0	8.43
42.5	15.20	43.0	10.54	43.0	8.56	42.0	8.38	43.0	7.38	47.5	6.32
55.0	11.14	53.0	8.43	51.0	7.88	49.0	6.94	50.0	6.48	53.0	5.72
62.5	9.21	62.0	6.87	59.0	6.65	61.0	5.77	58.0	5.74	67.0	4.68
76.0	7.28	76.0	5.57	65.0	6.08	70.0	5.04	67.0	5.01	75.0	4.12
86.0	6.11	86.0	4.64	78.0	5.00	80.0	4.57	77.0	4.21	85.0	3.42
98.0	5.01	101.0	4.06	89.0	4.29	91.0	4.04	87.0	3.67	102.0	2.93
				100.0	3.84	99.0	3.60	100.0	3.15		
AlCl ₃ -[BMIm]Cl											
0.8		0.9		1.0		1.3		1.75		2.0	
t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹	t, °C	ν , mm ² ·s ⁻¹
33.0	41.69	33.0	26.45	32.5	18.05	33.0	15.75	32.0	12.67	33.0	11.93
44.0	25.05	46.0	16.44	46.0	11.58	44.0	10.54	44.0	8.79	45.0	9.09
54.0	18.21	55.0	12.76	53.5	9.60	52.0	8.86	53.0	7.22	54.0	6.83
67.0	13.37	66.0	10.22	62.5	7.97	63.0	7.08	65.0	6.03	66.0	5.76
78.0	10.26	78.0	7.96	72.0	6.70	73.0	5.89	75.0	5.13	79.0	4.67
91.0	7.98	89.0	6.21	85.0	5.29	83.0	4.97	87.0	4.29	92.0	3.88
105.0	6.68	101.0	5.14	98.0	4.19	100.0	4.10	98.0	3.62	97.0	3.57

Таблица ПЗ – Экспериментальные значения удельной электропроводности ИЖ

AlCl ₃ -[EMIm]Cl							
0.8		0.9		1.0		1.1	
t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹
-2.5	3.5961	2.5	8.3212	8.0	12.7912	8.0	11.8217
2.5	4.7086	8.0	10.3498	18.0	18.2718	17.0	15.9438
8.0	5.9486	17.5	14.0012	31.0	25.7083	31.0	24.1647
17.5	8.6975	30.0	19.2532	44.5	32.9986	44.5	32.0059
30.0	13.3419	39.5	24.6228	51.0	37.9080	51.0	36.2726
36.0	15.6689	48.0	30.1009	59.5	43.6631	59.0	41.4315
47.0	22.0702	58.0	36.5318	69.0	50.2597	69.0	49.0361
57.0	27.1152	69.0	43.8738	80.0	57.8697	80.0	56.2744
71.0	36.2591	79.0	50.3916	88.0	64.2709	88.0	63.4602
80.0	42.7036	90.0	59.1289	98.0	71.9317	98.0	70.1698
91.0	50.9098	99.0	65.5890				
101.0	58.8912						
1.3		1.5		1.75		2.0	
-2.7	7.5019	-2.0	7.0241	-2.0	5.9962	-3.0	5.3267
3.0	9.0056	2.5	8.2156	4.0	7.9827	3.0	7.1123
7.5	10.0621	8.0	10.5683	8.0	9.4568	9.0	8.9567
15.0	13.4512	17.5	14.0026	17.0	13.3114	19.0	12.3158
32.0	22.3827	32.0	20.2918	30.0	18.1672	30.0	16.4654
41.0	26.9364	41.5	24.7505	42.5	22.9686	43.0	21.2143
51.0	31.9920	50.0	29.1885	50.0	26.3787	50.0	24.6146
59.0	37.0028	58.0	33.9667	61.0	31.7909	60.0	29.2838
68.0	42.8259	69.0	40.1725	70.0	36.4075	70.0	33.8385
78.0	48.7497	77.5	45.4286	80.0	42.0408	80.0	38.7680
88.0	55.4088	88.0	51.7945	90.0	48.0147	90.0	44.5359
98.0	62.2922	98.0	58.3935	97.0	51.9290	97.0	48.1658
AlCl ₃ -[BMIm]Cl							
0.8		0.9		1.0		1.1	
t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹	t, °C	χ_e , mS·cm ⁻¹
-3.0	0.8268	-3.0	1.5846	3.0	4.2288	3.0	4.1495
3.0	1.3490	8.0	3.2810	11.5	6.1596	11.5	6.0845
8.0	1.8901	23.5	6.3857	22.5	9.1556	22.5	8.8309
23.5	4.1674	31.5	8.6800	32.0	12.4756	30.0	11.4408
31.5	5.8615	42.0	11.9632	43.0	16.8435	42.0	15.7456
42.0	8.5063	51.0	15.0095	51.0	19.8212	58.0	22.5184
51.0	10.9248	61.0	19.4388	60.0	24.2751	67.0	26.5439
61.0	14.2328	71.0	23.8876	70.5	29.1902	74.0	30.4332
72.0	18.1327	79.0	28.0645	78.5	33.2538	85.0	35.8626
79.0	21.1470	88.5	33.1585	88.0	38.6318	94.0	41.3650
88.5	25.6126	97.0	37.5675	98.0	44.8940	106.0	48.7233
97.0	29.6737						
1.3		1.5		1.75		2.0	
2.5	4.0798	2.5	4.1158	2.5	3.7999	2.5	3.6011
11.5	5.9897	11.5	5.8150	11.5	5.8810	11.5	5.7827
22.5	9.1086	22.5	8.5466	20.5	8.0294	20.5	7.7449
33.0	12.1600	32.0	11.3854	33.0	11.5911	30.0	10.2549
45.0	16.8750	43.0	15.0500	45.0	15.3603	31.0	10.4942
53.0	19.4480	52.0	18.6901	53.0	18.2192	32.0	10.6764
61.0	23.3363	60.0	22.1128	61.0	21.4557	43.0	14.1328
69.5	27.2272	70.0	26.1966	69.0	24.5383	49.0	16.2453
78.0	31.5505	78.5	30.2502	77.0	28.5933	59.0	20.0243
87.0	35.9376	88.0	34.6050	87.0	32.9291	67.0	22.9533
97.0	40.8004	98.0	39.5637	97.0	37.0346	74.0	25.8086
						85.0	30.0470
						94.0	34.1383
						106.0	40.7001

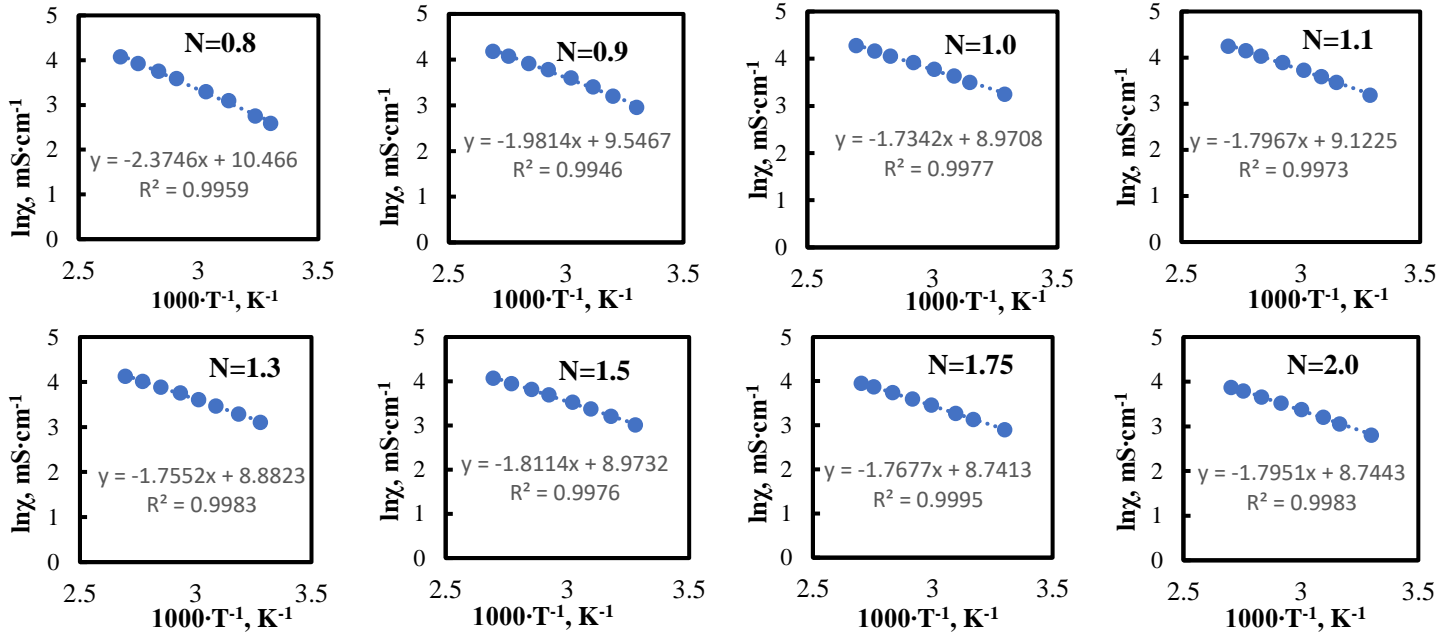


Рисунок П1 – Температурные зависимости электропроводности AlCl_3 -[EMIm]Cl в координатах Аррениуса

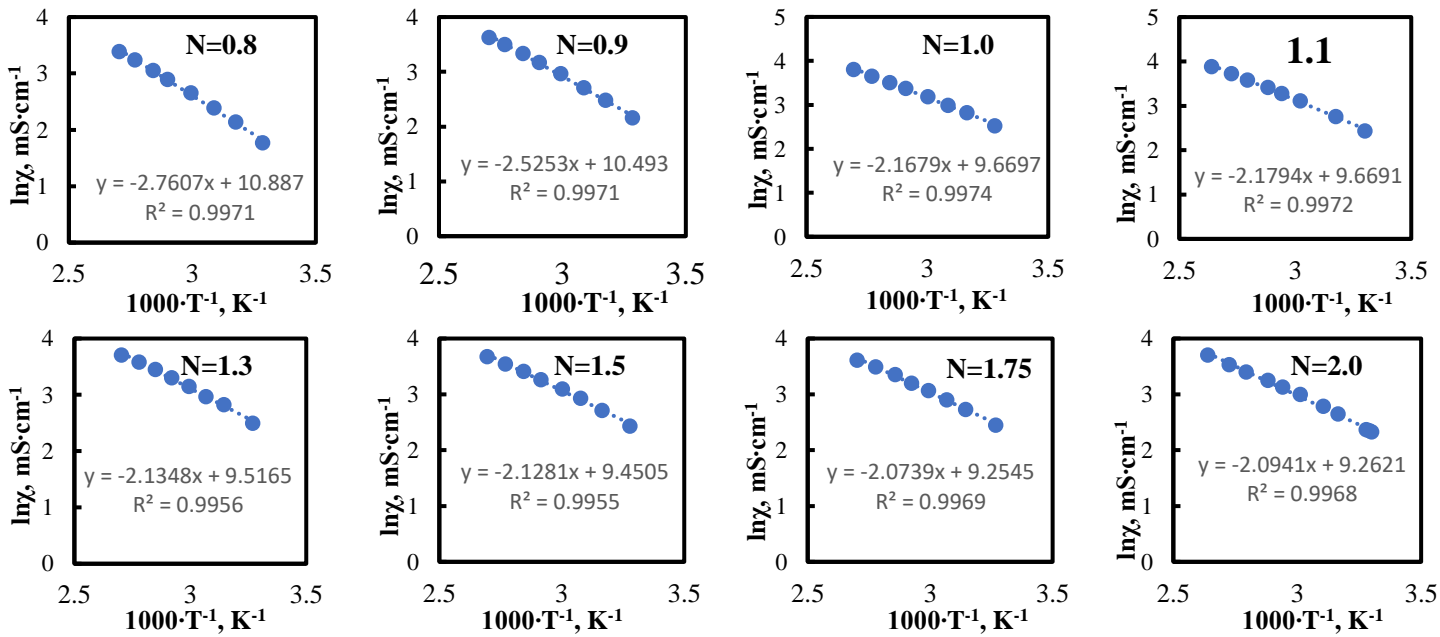


Рисунок П2 – Температурные зависимости электропроводности AlCl_3 -[BMIm]Cl в координатах Аррениуса

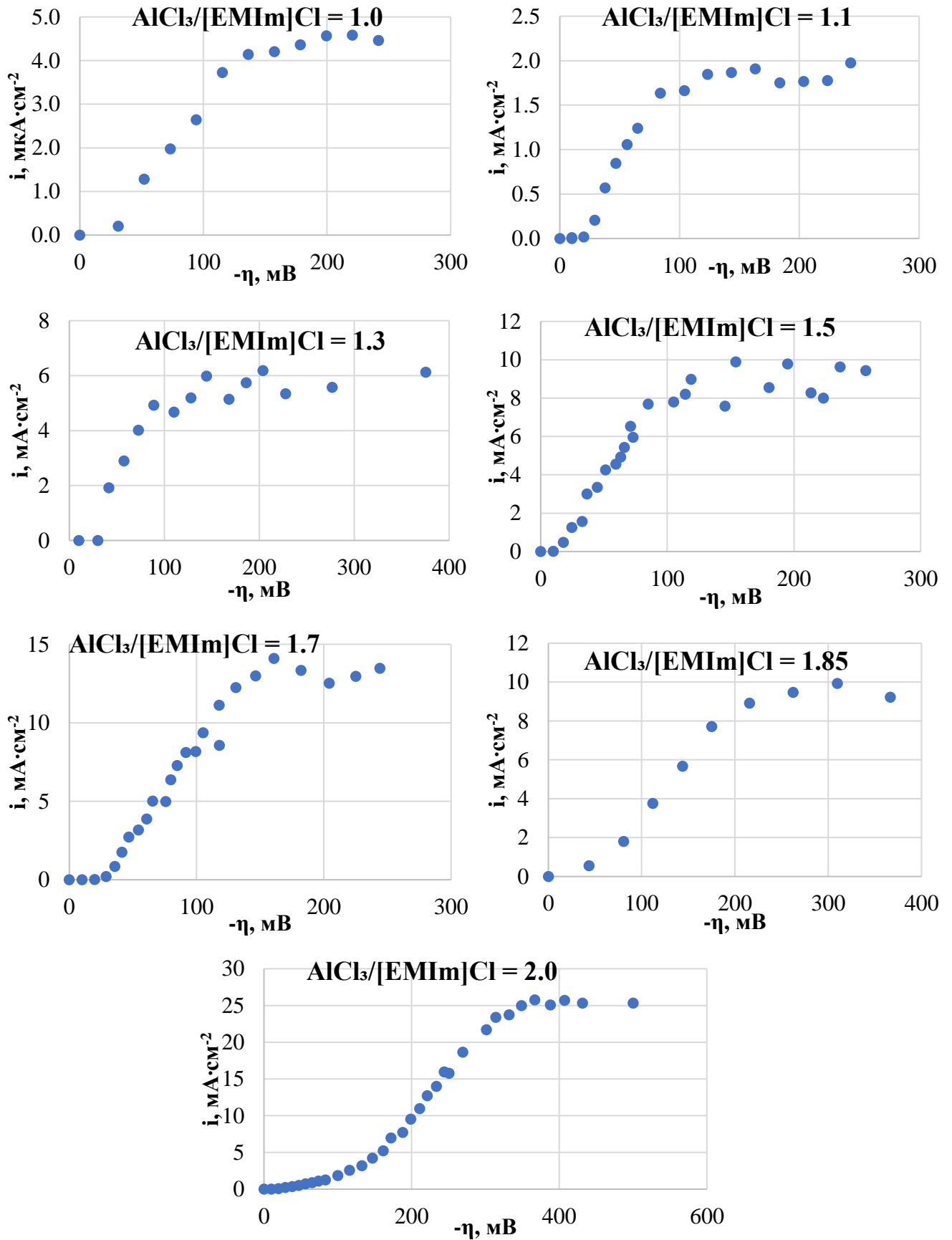


Рисунок ПЗ – Экспериментальные зависимости плотности тока от катодного перенапряжения на границе алюминиевый электрод | AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при $1.0 \leq N \leq 2.0$

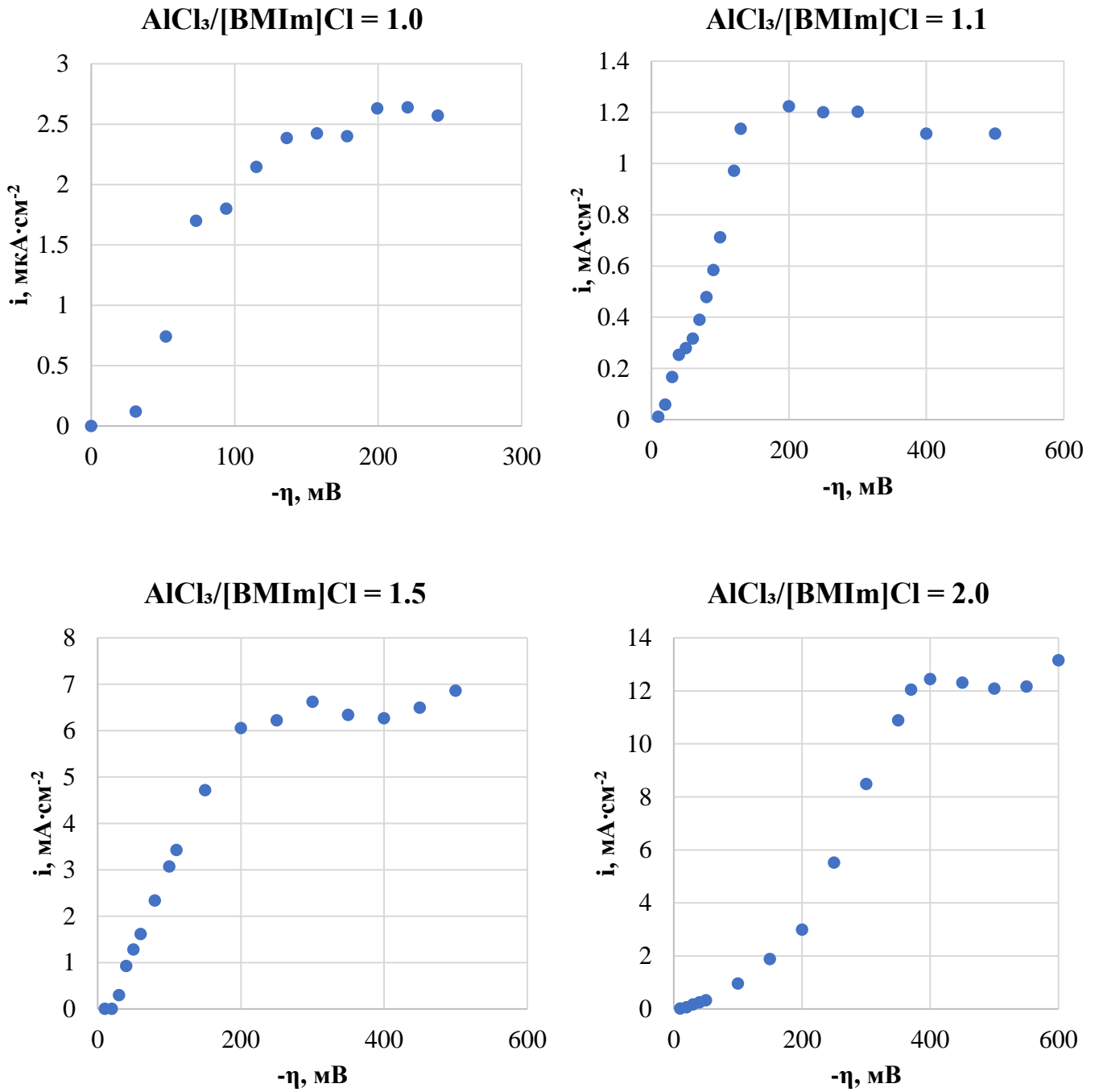


Рисунок П4 – Экспериментальные зависимости плотности тока от катодного перенапряжения на границе алюминиевый электрод | AlCl_3 - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ при $1.0 \leq N \leq 2.0$