

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**  
**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ИОННЫХ**  
**ЖИДКОСТЕЙ**

**по результатам подготовленной  
научно-квалификационной работы**


**ФИО** Эльтерман Владимир Александрович

**Направление подготовки** 04.06.01 – Химические науки

**Профиль (направленность) программы** 02.00.05 – Электрохимия

**Структурное подразделение (лаборатория/отдел)** лаборатория  
химических источников тока

Аспирант

  
подпись


/Эльтерман В. А./

Научный руководитель

  
подпись

/Елшина Л. А./

Руководитель структурного подразделения

  
подпись

/Елшина Л. А./

Екатеринбург, 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

В течение последних пятидесяти лет производители аккумуляторов и учёные со всего мира вынуждены искать баланс между энергоёмкостью, стоимостью и безопасностью использования аккумулятора. При этом элементы аккумулятора должны быть экологически безопасными и недорогими. 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 алюминиево-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 виды катодов, например электропроводящие полимеры и композитные углеродные материалы. Материалы на основе углерода являются наиболее распространёнными катодами для АИА. К преимуществам углерода можно отнести его низкую стоимость, высокую электронную проводимость и распространённость в природе. Огромным преимуществом АИА является увеличение количества циклов заряда/разряда без существенной потери ёмкости при больших плотностях тока заряда [1].

В качестве электролитов АИА используют безводные электролиты, поскольку при контакте с молекулами воды на поверхности алюминиевого электрода образуется труднорастворимая пассивная пленка оксида/гидроксида алюминия. Наиболее перспективными электролитами для АИА считаются низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ), которые обладают высокой термической стабильностью, негорючестью, нелетучими свойствами и низким давлением паров, что обеспечивает гораздо меньшую токсичность и более высокую безопасность, по сравнению с электролитами на основе эфирных растворителей, ароматических углеводородов и диалкилсульфонов. ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5-6 В. Наиболее подходящими электролитами для АИА в настоящее время являются хлоралюминатные ИЖ 1,3-диалкилимидазолия ( $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$ ), в которых мольное отношение хлорида алюминия к органической соли больше единицы. В зависимости от молярной концентрации  $\text{AlCl}_3$  ( $x_{\text{AlCl}_3}$ ) 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 может быть полезна для разработки наиболее удачных концепций конструкции аккумулятора. Плотность, вязкость и электропроводность хлоралюминатных низкотемпературных ИЖ были исследованы ранее [2-5]. Однако в литературе встречаются противоречивые результаты, требующие проверки. Кроме того, экспериментальные значения физико-химических свойств были получены либо в узком диапазоне концентраций  $\text{AlCl}_3$  с небольшим количеством исследованных составов, либо в узком температурном диапазоне. В системе  $\text{AlCl}_3\text{-1-этил-3-метилимидазолий}$  хлорид ( $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ) были определены числа переноса ионов в широком концентрационном диапазоне  $\text{AlCl}_3$  [6-8]. Установлено, что внешнее число переноса катиона 1-этил-3-метилимидазолия ( $[\text{EMIm}]^+$ ) не менялось в широком диапазоне концентрации хлорида алюминия, и составляло 0.71.



Были проведены исследования в  $\text{AlBr}_3\text{-[EMIm]Cl}$  для оценки влияния размера аниона на величины чисел переноса [9]. Внешнее число переноса катиона в данной системе не менялось при изменении концентрации хлорида алюминия, и составило 0.76, что оказалось выше, чем в хлоридном расплаве. В  $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$  ранее не проводили подобных измерений и не оценивали влияние размера катиона на числа переноса. Для понимания процессов, протекающих на алюминиевом электроде, необходимо знать кинетические параметры системы и, в том числе, коэффициенты диффузии разряжающихся ионов. Результаты определения коэффициентов диффузии были представлены в работах [10-12]. Однако нет систематического обсуждения результатов, полученных при разных мольных долях хлорида алюминия в ИЖ.

Исследование физико-химических и транспортных свойств ИЖ в широких концентрационных и температурных интервалах является актуальной задачей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Получение новых результатов и систематизация полученных данных может расширить знания в области расплавленных солей и ионных жидкостей. На основании проведенных исследований можно определить наиболее подходящий состав ИЖ для применения в АИА.

**Цель работы:** исследование физико-химических и транспортных свойств низкотемпературных хлоралюминатных ионных жидкостей в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия при температурах от 0 до 100 °С и применение ионной жидкости в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора.

Достижение цели исследования осуществляется через постановку и решение следующих **задач:**

1. Получить ионные жидкости  $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$  и  $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$  с мольными долями хлорида алюминия от 0.33 до 0.67.
2. Определить ионный состав электролитов методом КР-спектроскопии. Определить тенденцию 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 при мольных долях хлорид алюминия в ИЖ от 0.5 до 0.67 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. Выбрать наиболее подходящий состав электролита для разработки АИА. Продемонстрировать возможность применения ионных жидкостей в качестве электролита для АИА.

#### **Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

1. Впервые обнаружен пик на КР-спектрах ионных жидкостей, соответствующий присутствию аниона  $Al_3Cl_{10}^-$  в кислых электролитах.

2. Расширен объем экспериментальных данных физико-химических (плотность, вязкость) и транспортных (электропроводность, числа переноса, коэффициент диффузии аниона  $Al_2Cl_7^-$ ) величин для исследуемых систем, как в диапазоне концентраций  $AlCl_3$ , так и в диапазоне температур.

3. Впервые рассчитаны молярные концентрации ионов в кислых ИЖ при температурах от 0 до 100 °С на основании данных КР-спектроскопии и аддитивного сложения плотностей расплавов  $[R]-AlCl_4$  и  $[R]-Al_2Cl_7$ .

4. Определены причины изменения электропроводности при изменении концентрации хлорида алюминия в ИЖ. 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 найдены 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  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  в исследуемых ИЖ. Постоянство катионного числа переноса связано с изменением катион-анионного взаимодействия за счет изменения анионного состава.

6. В электрохимической системе  $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$ ,  $0.50 < x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$  |  $\text{Al}$  получен предельный ток на стационарных катодных поляризационных кривых. Предельный ток обусловлен замедленной диффузией аниона  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  на основании данных хронопотенциометрии. Рассчитаны значения коэффициента диффузии аниона  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  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 при 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 меняются в зависимости от концентрации хлорида алюминия. Продемонстрирована возможность электровосстановления алюминия из  $\text{AlCl}_4^-$  в кислых ИЖ при катодных перенапряжениях выше 1.5 В.

#### **Практическая значимость работы:**

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

2. Определены мольные доли хлорида алюминия в ИЖ, при которых электролиты могут быть использованы в АИА.

3. Продемонстрирована работа макета АИА с углеродным катодом. Показана высокая циклируемость исследуемого источника тока (3100 циклов)



и возможность быстрой зарядки аккумулятора (током до 56С) без значительной потери емкости ячейки.

### **Методология и методы исследования:**

В работе был использован комплекс экспериментальных методов исследования физико-химических и транспортных свойств, выбор которых соответствует решаемым задачам. Работу с ИЖ проводили внутри перчаточного бокса с атмосферой сухого аргона. Низкотемпературные хлоралюминтаные ИЖ были получены путем медленного добавления порошка  $AlCl_3$  к порошкам  $[EMIm]Cl$  или  $[BMIm]Cl$ . Аттестацию жидкостей проводили методами КР-спектроскопии. Также методом КР-спектроскопии контролировали изменение углеродной модификации катода после гальваностатического циклирования лабораторного макета АИА. Плотности ИЖ были определены пикнометрическим методом в откалиброванных кварцевых пробирках. Вязкость определяли капиллярным методом, контролируя время течения жидкости через капилляр. Электропроводность ИЖ 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. Методом хроноамперометрии получены катодные поляризационные кривые. Методом хронопотенциометрии получены коэффициенты диффузии анионов  $Al_2Cl_7^-$  и показана возможность восстановления алюминия из анионов  $AlCl_4^-$ . Анализ морфологии восстановленного алюминия на поверхности алюминиевого электрода и 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-спектроскопии и расчет молярных концентраций ионов в кислых ИЖ.

2. Результаты исследования плотности, вязкости и электропроводности ИЖ при мольных долях хлорида алюминия от 0.44 до 0.67 в диапазоне температур 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  $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{-}[\text{R}]\text{Cl}$ ,  $0.50 < x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67 | \text{Al}$  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 с атмосферой сухого аргона (MBraun, Германия). Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: Рамановском микроскопеспектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), 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 лицензионного 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 и транспортных 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 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. Вовкортуб Э.Г. и н.с. Панкратовым А.А., соответственно.

#### **Апробация работы:**

Результаты работы были представлены и обсуждены 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, посвященной памяти проф. Данилова Н. И. (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», секция «Химия» (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).

**Публикации:**

Результаты работы опубликованы в 18 научных публикациях, в том числе в 6 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 12 тезисах докладов российских и международных конференций.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** представлен литературный анализ современного состояния существующих работ по разработке АИА. Согласно проведённому анализу литературы, различные виды углеродных материалов являются наиболее популярными и многообещающими катодами для АИА. Приведен обзор органических электролитов, которые могут быть использованы в АИА. Низкотемпературные хлоралюминатные ИЖ типа 1,3-диалкилимидазолий хлорид на данный момент считаются самыми перспективными электролитами. Наиболее известными ИЖ этого класса являются системы  $\text{AlCl}_3$ -1-этил-3-метилимидазолий хлорид ( $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ) и  $\text{AlCl}_3$ -1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ( $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ ). Данные электролиты обладают высокой термической стабильностью, низким давлением паров и широким окном электрохимической стабильности. Электрохимические системы с углеродным катодом и хлоралюминатной ИЖ обладают высоким количеством циклов заряда/разряда при незначительной потере емкости с кулоновской эффективностью, стремящейся к 100 %, и возможностью быстрой зарядки аккумулятора (скоростью более 60С). Рассмотрены работы по исследованию плотности, вязкости и электропроводности исследуемых систем. Показано, что экспериментальные данные приведены либо в узком концентрационном интервале хлорида алюминия, либо исследования проведены в узком температурном диапазоне. Существуют работы с противоречивыми данными по зависимостям электропроводности и ионного состава электролитов от мольной доли хлорида алюминия ( $x_{\text{AlCl}_3}$ ). Рассмотрены работы по определению чисел переноса ионов в хлоралюминатных расплавах. Числа переноса ионов системы  $\text{AlCl}_3$ - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  достаточно подробно изучены. Числа переноса были измерены методами, основанными на методе Гитторфа, в которых изменение состава электролита контролировали

спектроскопическими методами исследования. Проведен анализ работ, посвященных кинетике восстановления алюминия из ИЖ. Восстановление алюминия протекает в условиях замедленной диффузии аниона  $Al_2Cl_7^-$  с возможной предшествующей химической гомогенной реакцией. Рассчитанные коэффициенты диффузии разными электрохимическими методиками отличаются друг от друга более чем в 10 раз. В каждой работе исследовали ИЖ только с одной концентрацией хлорида алюминия. Работ по определению механизма восстановления и коэффициента диффузии аниона  $Al_2Cl_7^-$  в  $AlCl_3$ -[BMIm]Cl нами найдено не было.

**Во второй главе** описаны использованные в настоящей работе экспериментальные методики.

**Третья глава** посвящена исследованию ионного состава, плотности и вязкости исследуемых электролитов. Глава состоит из четырех разделов.

**В разделе 3.1.** представлены исследования по определению тенденции изменения концентрации ионов, присутствующих в ИЖ, при изменении мольной доли хлорида алюминия. На рисунках 1 и 2 представлены КР-спектры щелочных и кислых ИЖ, соответственно.

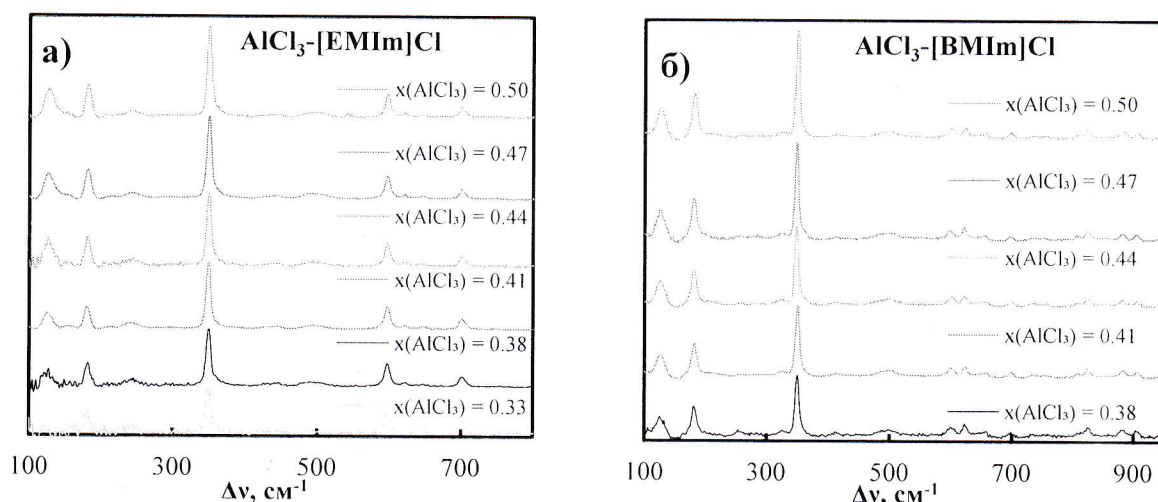


Рисунок 1 – КР-спектры щелочных ИЖ а)  $AlCl_3$ -[EMIm]Cl и б)  $AlCl_3$ -[BMIm]Cl при  $0.33 \leq x_{AlCl_3} \leq 0.50$

Показано, что увеличение концентрации хлорида алюминия в щелочных ионных жидкостях приводит к увеличению интенсивностей пиков 126, 181,



350  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных присутствием аниона  $\text{AlCl}_4^-$ , что свидетельствует об увеличении концентрации этих ионов.

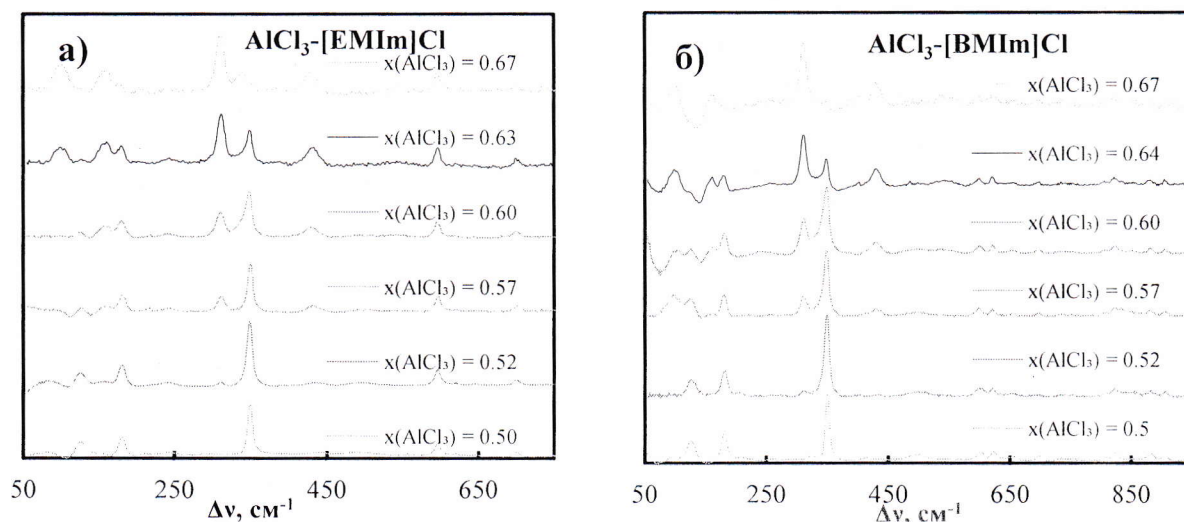


Рисунок 2 – КР-спектры кислых ИЖ а)  $\text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl и б)  $\text{AlCl}_3$ -[BMIm]Cl при  $0.5 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$

При увеличении мольной доли хлорида алюминия в кислых расплавах наблюдается увеличение интенсивностей пиков 98, 310, 157, 428  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных присутствием аниона  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  и уменьшение интенсивностей пиков 126, 181, 350  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных присутствием аниона  $\text{AlCl}_4^-$ , что свидетельствует об одновременном увеличении концентрации анионов  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  и уменьшении концентрации анионов  $\text{AlCl}_4^-$ . При концентрации  $x_{\text{AlCl}_3} = 0.67$  появляется пик на 339  $\text{cm}^{-1}$ . Этот пик может быть отнесен к хлоралюминатной частице  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , которая образуется при  $x_{\text{AlCl}_3} > 0.64$  [13]. Данные КР-спектроскопии во всем исследуемом диапазоне концентраций хлорида алюминия не противоречат представлениям об образовании простых ионных пар в ИЖ, выдвинутых в работе [3].

**В разделе 3.2.** определены плотности ИЖ в широком концентрационном диапазоне при температурах от 0 до 100  $^\circ\text{C}$ . На рисунке 3 приведены типичные для всех исследуемых составов экспериментальные температурные зависимости плотности и молярного объема ИЖ при молярном отношении  $\text{AlCl}_3/[\text{R}]\text{Cl} (\text{N}) = 1.3$ .



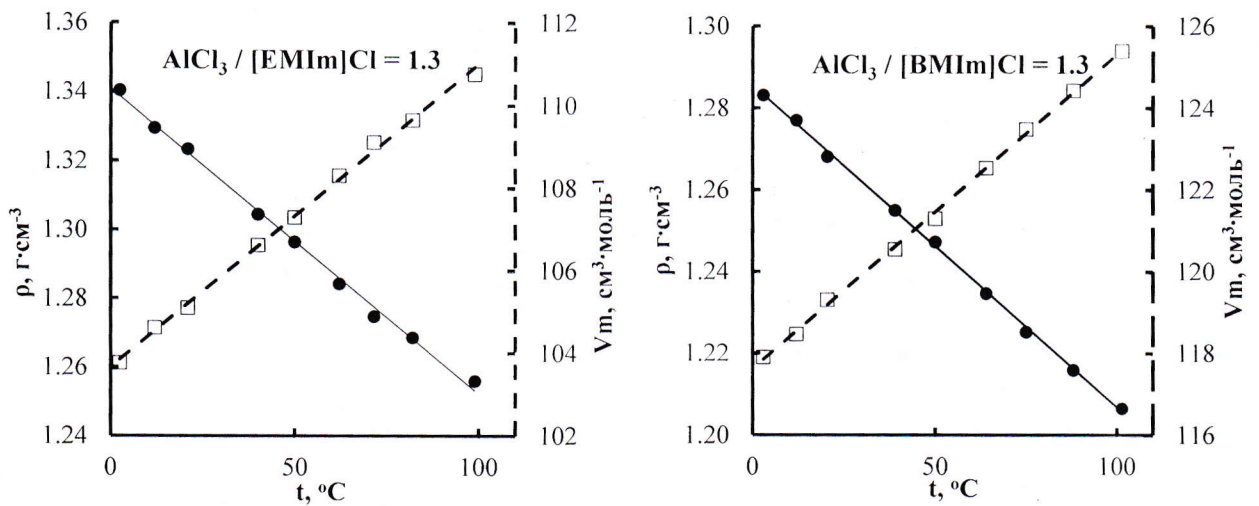


Рисунок 3 – Зависимость плотности и молярного объема ИЖ при  $N = 1.3$  от температуры.

Плотность ИЖ уменьшается с ростом температуры. Повышение температуры приводит к увеличению молярного объема ИЖ и уменьшению молярной концентрации ионов в единице объема.

На рисунке 4 приведены изотермы плотности и молярного объема ИЖ  $\text{AlCl}_3$ - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  и  $\text{AlCl}_3$ - $[\text{BMIm}]\text{Cl}$  для температур 0 и 100  $^\circ\text{C}$ .

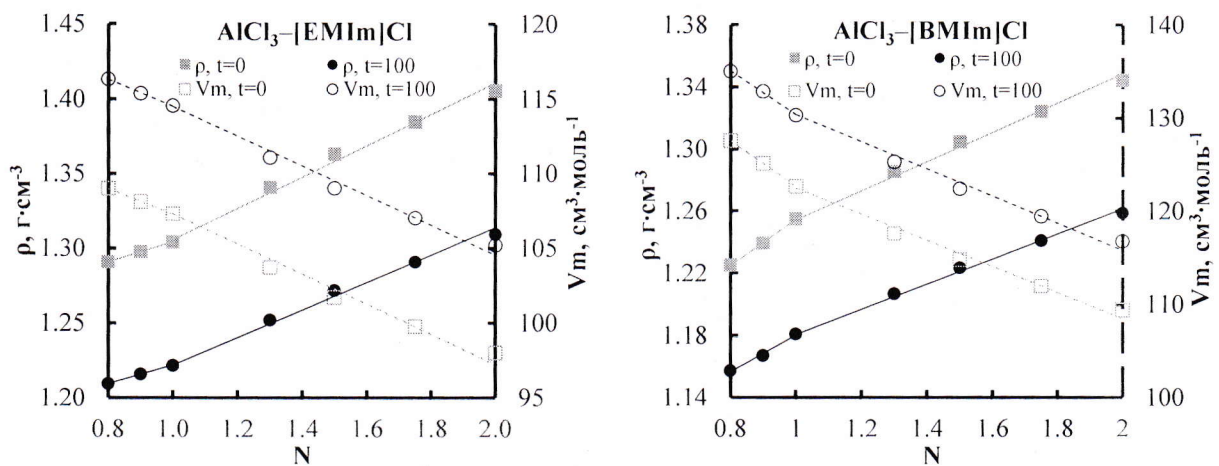


Рисунок 4 - Зависимость плотности и молярного объема ионных жидкостей мольного отношения хлорида алюминия к органической соли при температурах 0 и 100  $^\circ\text{C}$ .

При увеличении  $N$  наблюдается увеличение плотности исследуемой ИЖ, что можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов. Зависимости  $\rho(N)$  и  $V_m(N)$  имеют перегиб при  $N = 1$ , который можно объяснить структурными особенностями ИЖ, а именно образованием разных

ионных связей. При этом, зависимости  $\rho(N)$  и  $V_m(N)$  могут быть описаны линейно отдельно для щелочных и кислых электролитов.

Для электрохимических применений кислотные ИЖ вызывают большой интерес, так как в них присутствует электрохимически активная частица  $Al_2Cl_7^-$ . Далее более подробно рассматривали плотность в диапазоне  $1 < N \leq 2$ .

По модели расплава, в которой ионы присутствуют только в виде простых ионных пар, ( $[R]^+ - AlCl_4^-$ ;  $[R]^+ - Al_2Cl_7^-$ ), при  $N = 1$  в ИЖ присутствуют только ионы  $[R]^+$  и  $AlCl_4^-$ , а при  $N = 2$  – только ионы  $[R]^+$  и  $Al_2Cl_7^-$ . ИЖ можно представить как смесь двух солей:  $[R]^+ - AlCl_4^-$  и  $[R]^+ - Al_2Cl_7^-$ , молярная доля которых меняется от 0 до 1, при  $1 \leq N \leq 2$ . При аддитивном сложении плотностей и молярных объемов двух жидкостей, образующих смесь солей, плотность и молярный объем солевой смеси рассчитывают по формулам 1 и 2, соответственно.

$$\rho_N = \omega_4 \cdot \rho_4 + \omega_7 \cdot \rho_7 \quad (1)$$

$$V_{mN} = \omega_4 \cdot V_{m4} + \omega_7 \cdot V_{m7} \quad (2)$$

где  $\rho_N$ ,  $V_{mN}$  – плотность и молярный объем ИЖ при мольной доле  $AlCl_3$ , равной  $N$ , соответственно;  $\omega_4$ ,  $\omega_7$  – молярные доли солей  $[R]^+ - AlCl_4^-$  и  $[R]^+ - Al_2Cl_7^-$  при мольной доле  $AlCl_3$ , равной  $N$ , соответственно;  $\rho_4$ ,  $V_{m4}$  – плотность и молярный объем соли  $[R]^+ - AlCl_4^-$  ( $N = 1$ );  $\rho_7$ ,  $V_{m7}$  – плотность и молярный объем соли  $[R]^+ - Al_2Cl_7^-$  ( $N = 2$ ).

Рассчитанные значения плотностей и молярных объемов по формулам 1 и 2 близки к экспериментальным значениям. На рисунке 5 представлены экспериментальные и расчетные изотермы плотности и молярного объема ИЖ при температуре 50 °С.



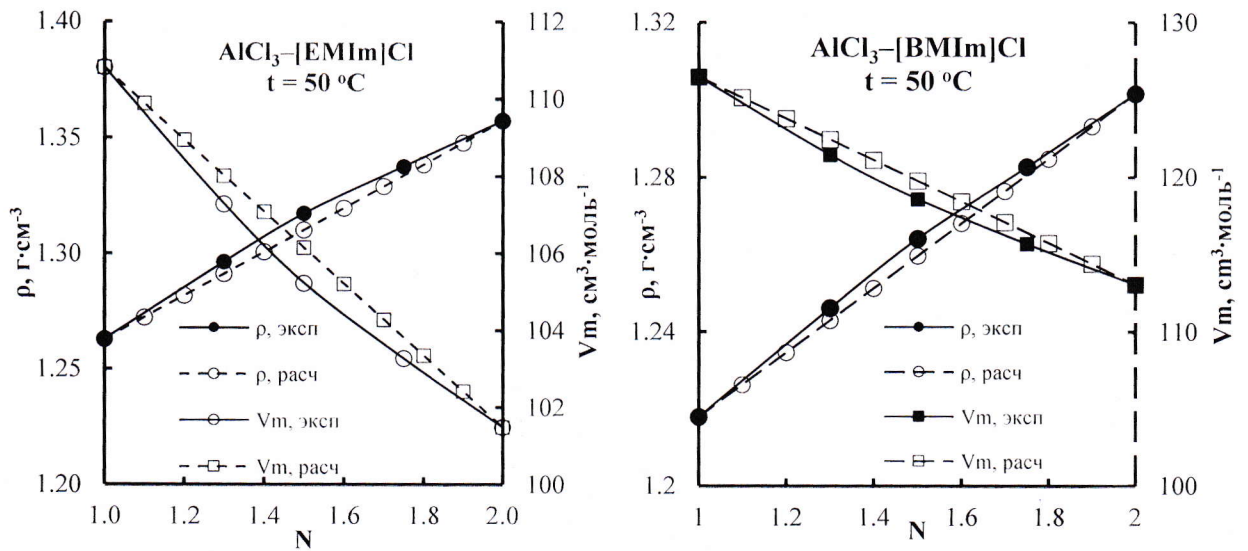


Рисунок 5 – Экспериментальные и расчетные значения плотности и молярного объема ИЖ при  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, плотность или молярный объем ИЖ при любом значении  $N$  в диапазоне от 1 до 2 можно рассчитать с помощью формул 1 и 2, зная только плотности и молярные массы солей  $[\text{R}]^+-\text{AlCl}_4^-$  ( $N = 1$ ) и  $[\text{R}]^+-\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ( $N = 2$ ).

**В разделе 3.3.** рассчитаны концентрации ионов в кислых электролитах. Молярная концентрация всех присутствующих ионов в ИЖ, это обратная величина от молярного объема. Предполагая, что ИЖ полностью диссоциирована и молярные объемы солей  $[\text{R}]^+-\text{AlCl}_4^-$  и  $[\text{R}]^+-\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  аддитивно складываются, а также зная мольные доли каждого иона в ИЖ, по формуле 3 можно рассчитать молярные концентрации каждого иона.

$$C_i = \omega_i / V_m \quad (3)$$

$C_i$  – молярная концентрация иона, моль·см<sup>-3</sup>;  $\omega_i$  – мольная доля иона.

Молярная концентрация катиона  $[\text{R}]^+$  и суммарная молярная концентрация анионов  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  уменьшаются с ростом температуры за счет увеличения молярного объема ИЖ. На рисунке 6 приведены изотермы молярной концентрации ионов в исследуемых ИЖ для температур 0 и 100 °C.

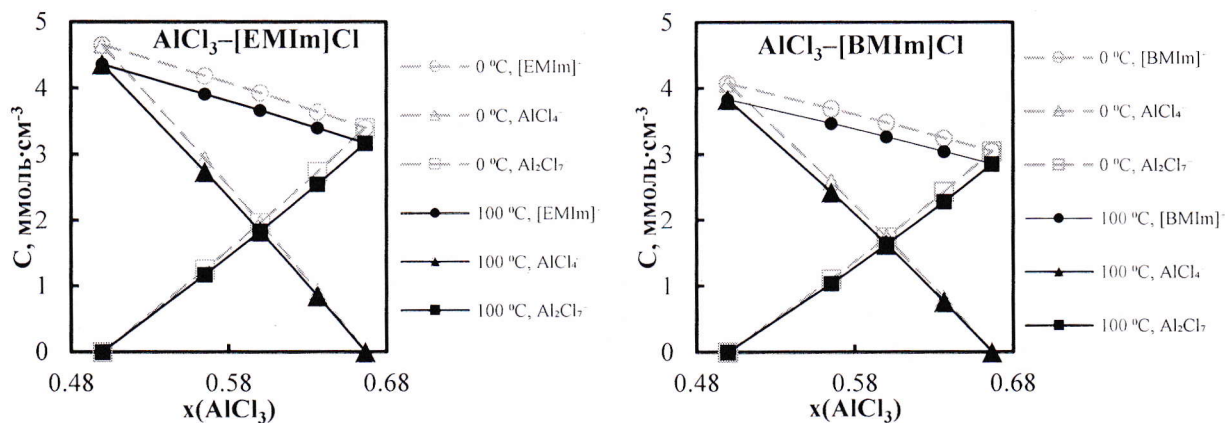


Рисунок 6 – Зависимости молярных концентраций ионов  $[R]^+$ ,  $AlCl_4^-$  и  $Al_2Cl_7^-$  от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100 °С.

При увеличении  $x_{AlCl_3}$  наблюдается рост концентрации  $Al_2Cl_7^-$  и уменьшении концентрации  $AlCl_4^-$  за счет протекания реакции по уравнению 4, которая предполагает увеличение концентрации  $Al_2Cl_7^-$  с одновременным уменьшением концентрации  $AlCl_4^-$  за счет добавления  $AlCl_3$  в кислотную ИЖ.



где  $1 < N \leq 2$ .

На основании уравнения 4, уменьшение суммарной молярной концентрации ионов и молярной концентрации  $[BMIm]^+$  происходит из-за уменьшения количества ионов, за счет образования одной более объемной частицы  $Al_2Cl_7^-$  из двух менее объемных частиц  $AlCl_4^-$  и  $AlCl_3$ . Таким образом, один и тот же объем ИЖ будет содержать в себе разное количество ионов в зависимости от концентрации и размеров ионов.

**В разделе 3.4.** измерены кинематические вязкости ИЖ при мольных долях хлорида алюминия от 0.44 до 0.67 при температурах от 30 до 100 °С. На рисунке 7 приведены экспериментальные температурные зависимости кинематической вязкости исследуемых ИЖ при  $N = 0.8, 0.9, 1.0, 2.0$ .



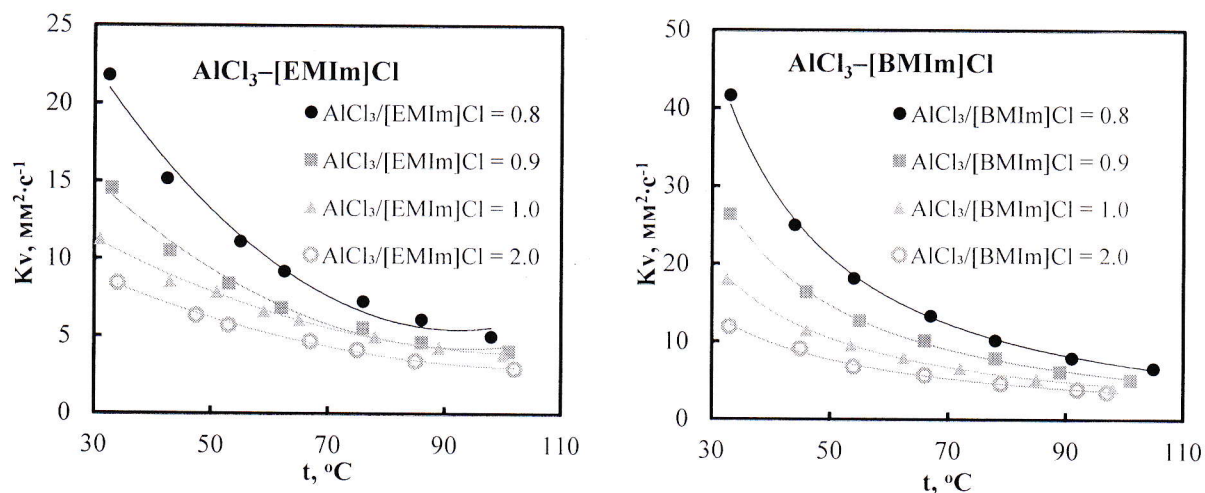


Рисунок 7 – Зависимости кинематической вязкости ИЖ от температуры при  $N = 0.8, 0.9, 1.0, 2.0$ .

На рисунке 8 приведены изотермы кинематической вязкости для температур 30, 50 и 100  $^\circ\text{C}$ , на которой наблюдается её уменьшение при увеличении концентрации вводимого  $\text{AlCl}_3$ .

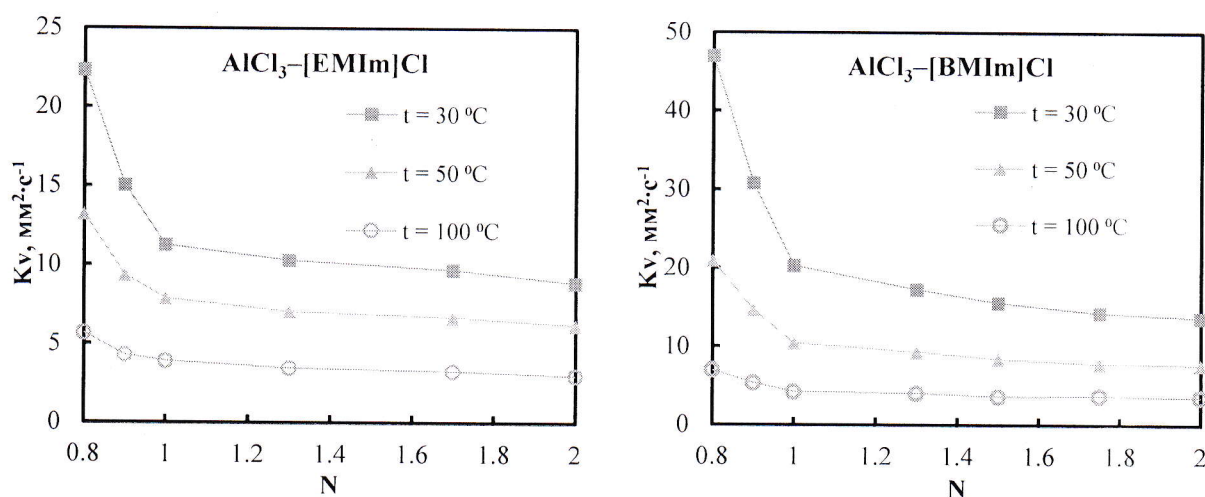


Рисунок 8 - Зависимости кинематической вязкости  $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$  от мольной доли хлорида алюминия при температурах 30, 50 и 100  $^\circ\text{C}$ .

Можно предположить, что энергия катион-анионного взаимодействия меняется в следующем порядке:  $[\text{R}]^+$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- < [\text{R}]^+$  и  $\text{AlCl}_4^- < [\text{R}]^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, изменение концентрации анионов приводит к уменьшению вязкости с увеличением концентрации  $\text{AlCl}_3$ , так как в щелочных ИЖ наблюдается уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  и увеличение концентрации  $\text{AlCl}_4^-$ , а в кислотных ИЖ – уменьшение концентрации  $\text{AlCl}_4^-$  и увеличение концентрации  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ .

**Четвертая глава** посвящена исследованию транспортных свойств ИЖ, таких как электропроводность и числа переноса. Глава состоит из двух разделов.

**В разделе 4.1.** представлены результаты измерения удельной электропроводности исследуемых ИЖ в широком концентрационном и температурном интервале.

Измерение сопротивления ИЖ проводили методом быстрого разрыва тока и методом электрохимического импеданса. На рисунке 9 представлен годограф импеданса, полученный в U-образной ячейке со стеклоуглеродными необратимыми электродами и  $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$  в качестве электролита. Годограф представляет из себя полуокружность, выходящую из начала координат, и луч в низкочастотной области. Полуокружность связана с геометрической емкостью, реализующейся за счет высоких значений сопротивления исследуемых расплавов. Значение сопротивления ИЖ получали путём экстраполяции второго пересечения арка на ось реальных сопротивлений. Значения электропроводностей ИЖ, полученные разными методами, равны в пределах погрешности измерений.

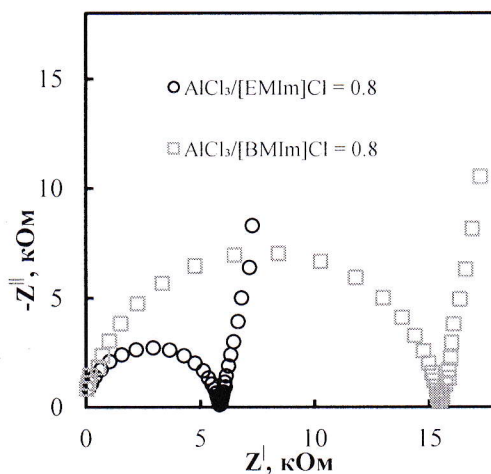


Рисунок 9 – Типичный годограф импеданса, полученный для определения сопротивления ИЖ в U-образной ячейке



На рисунке 10 приведены экспериментальные температурные зависимости удельной электропроводности исследуемых ИЖ при  $N = 0.8, 1.0, 2.0$ .

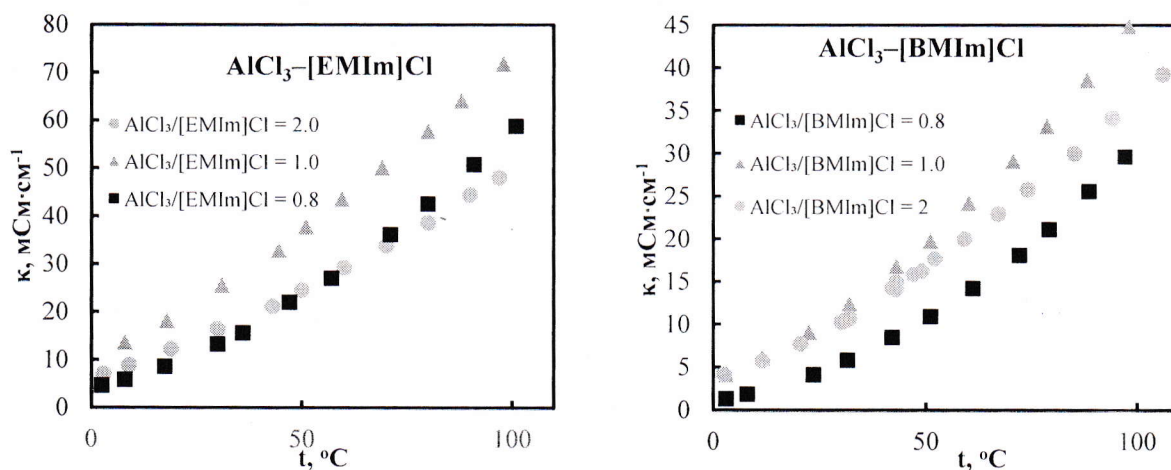


Рисунок 10 – Зависимости удельной электропроводности ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$  от температуры при  $N = 0.8, 1.0, 2.0$ .

Удельная электропроводность системы  $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$  всех измеренных составов увеличивается с ростом температуры. Данное увеличение связывают с увеличением подвижности ионов с ростом температуры.

На рисунке 11 приведены изотермы удельной электропроводности ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}$  и  $\text{AlCl}_3\text{-[BMIm]Cl}$  для температур 0, 25, 50, 75 и 100 °C.

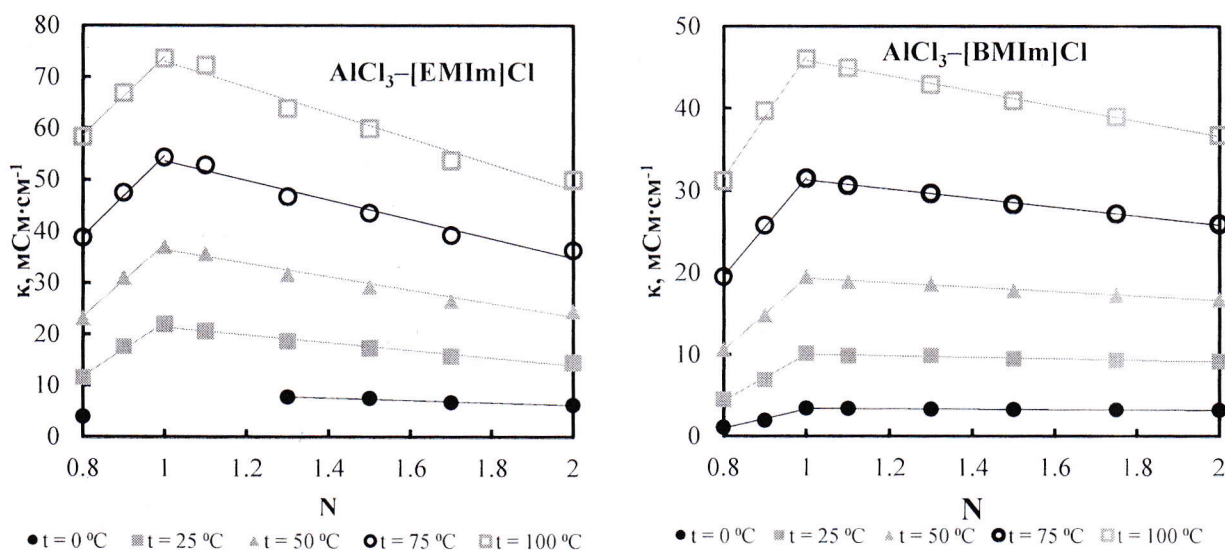


Рисунок 11 - Зависимость удельной электропроводности ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{-[R]Cl}$  от молярного отношения  $\text{AlCl}_3\text{/[R]Cl}$  при температурах 0, 25, 50, 75, 100 °C.

Эквимольные смеси  $AlCl_3$  и  $[R]Cl$  продемонстрировали наибольшие значения удельной электропроводности во всем концентрационном и температурном диапазонах. В щелочном диапазоне концентраций (при  $N < 1$ ) наблюдается увеличение удельной электропроводности с ростом  $N$ . В кислотном диапазоне концентраций (при  $1 < N \leq 2$ ) наблюдается уменьшение удельной электропроводности с ростом  $N$ . Увеличение электропроводности при  $N < 1$  связывают с резким уменьшением вязкости ИЖ (рисунок 8). Уменьшение электропроводности при  $1 < N \leq 2$  связывают с уменьшением концентрации более подвижного аниона  $AlCl_4^-$  и одновременным увеличением концентрации менее подвижного аниона  $Al_2Cl_7^-$ . Однако Hussey и соавторы [7, 8] доказали, что подвижности всех анионов ( $Cl^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Al_2Cl_7^-$ ) в  $AlCl_3$ - $[EMIm]Cl$  одинаковые в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия. Следовательно, снижение электропроводности в кислых ионных жидкостях связано с уменьшением суммарной молярной концентраций ионов (рисунок 6), а не с увеличением концентрации аниона  $Al_2Cl_7^-$ , который считался наименее подвижным анионом.

**В разделе 4.2.** рассмотрены результаты измерения чисел переноса ионов в исследуемых электролитах модифицированным методом Гитторфа. Суть метода заключается в фиксации изменения количества органической соли и хлорида алюминия под действием тока в электрохимической ячейке, состоящей из двух отсеков с пористой мембраной. Изменение мольной доли хлорида алюминия фиксировали по изменению электропроводности ИЖ в измерительном отсеке после проведения электролиза. Для исследования чисел переноса ионов были выбраны щелочные ИЖ, так как электропроводность в щелочной области возрастает быстрее, чем убывает в кислотной области, особенно для  $AlCl_3$ - $[BMIm]Cl$  (рисунок 11).

Числа переноса катиона  $[EMIm]^+$ , полученные в нашей работе (внешние  $0.71 \pm 0.02$ ; внутренние относительно хлорид аниона  $1.02 \pm 0.05$ ) совпадают в пределах погрешности измерений с числами переноса катиона, полученных в работах [6-8] (внешние  $0.71 \pm 0.02$ ; внутренние относительно хлорид аниона



$0.99 \pm 0.02$ ). Этот факт говорит о том, что поставленная методика определения чисел переноса с асбестовой мембраной и определением состава ИЖ по зависимостям удельной электропроводности от мольной доли хлорида алюминия позволяет достаточно точно найти 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  $0.70 \pm 0.01$  и  $1.02 \pm 0.04$ , соответственно. Полученные значения внутреннего числа переноса катиона относительно хлорид аниона указывают на одинаковую подвижность  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  в исследуемом расплаве, а внешние числа переноса присутствующих в ИЖ анионов задаются их стехиометрией. На основании работ [6-8], можно предположить, что число переноса катиона  $[\text{BMIm}]^+$  не будет меняться в зависимости от состава ИЖ и подвижности хлоралюминатных анионов  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  останутся равными в кислотной области ( $0.50 < x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ ), как это происходит в подобной ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ . Полученные значения чисел переноса катионов  $[\text{EMIm}]^+$  и  $[\text{BMIm}]^+$  в исследуемых жидкостях совпадают в пределах погрешности измерений. Однако средние значения внешних чисел переноса катиона в  $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{BMIm}]\text{Cl}$  меньше, чем в  $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ , что можно связать с большим размером  $[\text{BMIm}]^+$  и, соответственно, с его меньшей подвижностью.

**В пятой главе** посвящена механизму восстановления алюминия из ИЖ. Для этого, **в разделе 5.1.** рассмотрены результаты получения катодных стационарных поляризационных кривых в потенциостатическом режиме в электрохимической трехэлектродной ячейке  $\text{Al} \mid \text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl}$ ,  $0.50 < x_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67 \mid \text{Al}$  с алюминиевым электродом сравнения. Для более понятного представления результатов измерений данные были обработаны с помощью метода сплайн – интерполяции. Полученные поляризационные кривые приведены на рисунке 12.



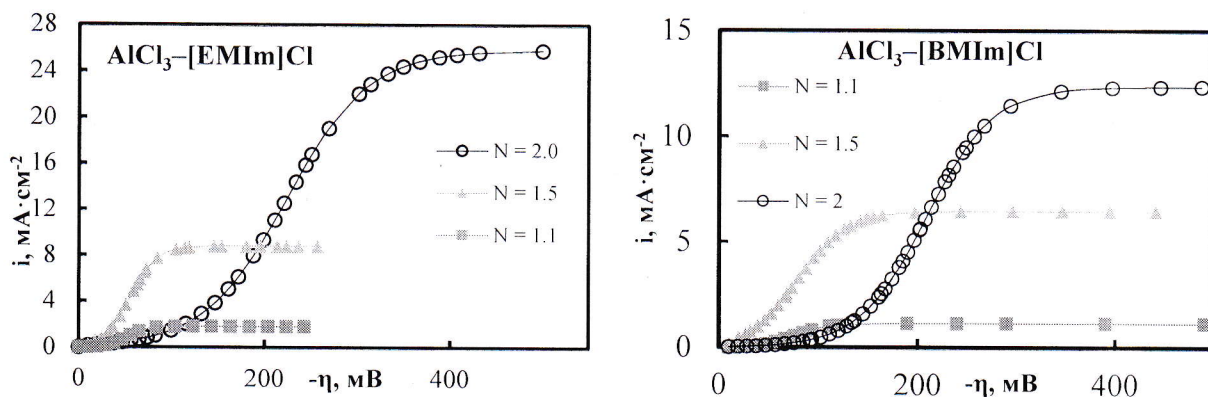


Рисунок 12 – Катодные поляризационные кривые системы  $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{--}[\text{R}]\text{Cl} | \text{Al}$  при разных мольных отношениях компонентов ИЖ

Поляризационные кривые имеют S-образный вид, что подразумевает смешанную кинетику электродной реакции восстановления алюминия с явным выходом на предельный ток ( $i_{lim}$ ). Катодные токи в нейтральных ИЖ, где в основном присутствуют анионы  $\text{AlCl}_4^-$  (при  $N = 1$ ), составляли несколько  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Значения плотности токов в нейтральных ИЖ в тысячи раз меньше катодных токов в кислотных ИЖ. Следовательно, основной электроактивной частицей в исследуемых ИЖ является анион  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ . Для определения природы предельного тока были проведены хронопотенциометрические исследования, результаты которых описаны в разделе 5.2. Типичная хронопотенциограмма (ХПГ) для исследуемых систем представлена на рисунке 13.

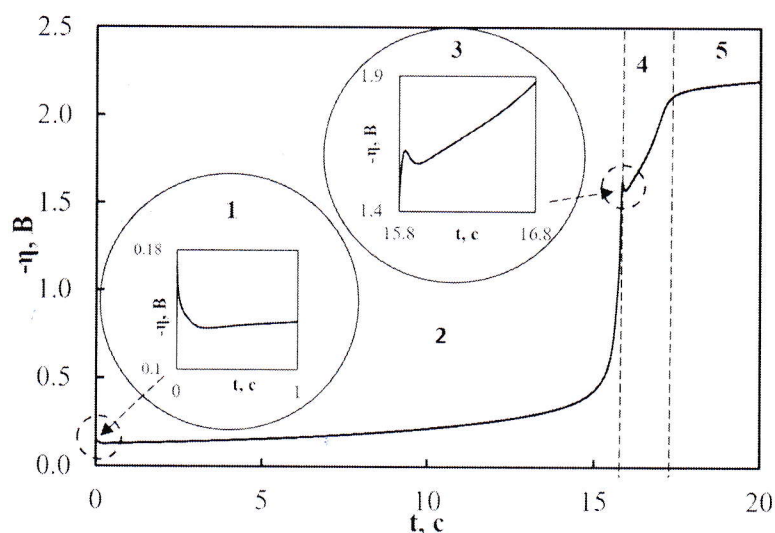


Рисунок 13 – Хронопотенциограмма полученная в системе  $\text{Al} | \text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl} | \text{Al}$  при  $N=1.7$  и плотности тока  $42.86 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Пик в первой области связан с перенапряжением кристаллизации алюминия и зарядкой двойного электрического слоя. Во второй области происходит квазиобратимое электроосаждение алюминия из  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  (уравнение 5). Пик в третьей области относится к кристаллизации алюминия из аниона  $\text{AlCl}_4^-$ . Вид четвертой области обусловлен процессом восстановления алюминия из  $\text{AlCl}_4^-$  (уравнение 6). В пятой области происходит, предположительно, восстановление органического катиона.



Были получены осадки в потенциостатическом режиме при перенапряжениях, соответствующих второй и четвертой областям ХПГ. На рисунке 14а приведены РЭМ изображения осадка, при перенапряжении 300 мВ. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) осадок состоит в основном из алюминия и адсорбированного на нем кислорода. Был получен осадок серого и черного цветов на поверхности электрода при перенапряжении 1.8 В. На рисунке 14б приведены РЭМ изображения осадка, при перенапряжении 1.8 В. Осадок состоит в основном из алюминия и оксида алюминия по данным ЭДС. Углеродсодержащих компонентов в составе осадков обнаружено не было.



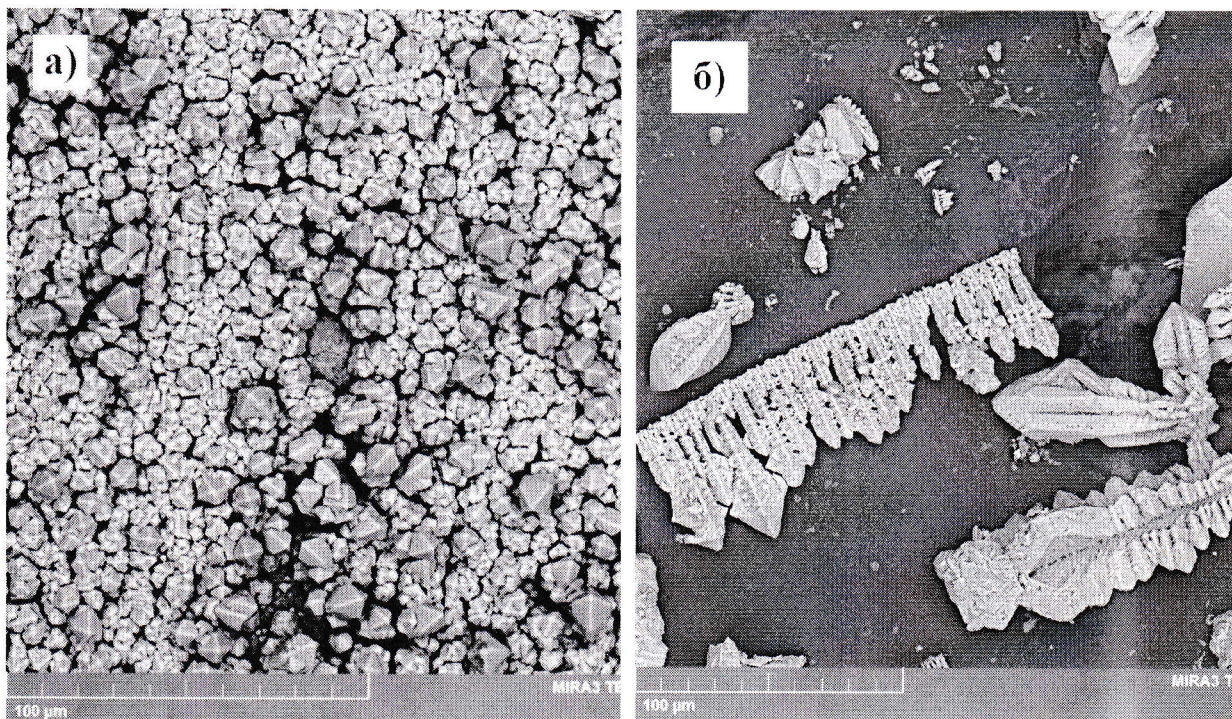


Рисунок 14 – РЭМ изображения осадка алюминия, полученного в потенциостатическом режиме при катодных перенапряжениях 300 мВ (а) и 1.8 В (б).

Были определены переходные времена процесса восстановления алюминия из аниона  $Al_2Cl_7^-$ . Показано, что произведение  $i\tau^{0.5}$  не зависит от плотности тока, что свидетельствует о процессе, протекающем в условиях линейной полубесконечной диффузии.

Были рассчитаны коэффициенты диффузии  $Al_2Cl_7^-$  по уравнению Санда для всех исследуемых составов ИЖ (уравнение 5)

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} n F D_{Al_2Cl_7^-}^{0.5} C_{Al_2Cl_7^-}^0}{2} \quad (5)$$

где  $i$  – задаваемая плотность тока,  $A \cdot cm^{-2}$ ;  $n = 3/4$ ;  $F$  – постоянная Фарадея,  $A \cdot c \cdot mol^{-1}$ ;  $D_{Al_2Cl_7^-}$  – коэффициент диффузии аниона  $Al_2Cl_7^-$ ,  $cm^2 \cdot c^{-1}$ ;  $C_{Al_2Cl_7^-}^0$  – объемная молярная концентрация анионов  $Al_2Cl_7^-$ ,  $mol \cdot cm^{-3}$ .

Рассчитанные коэффициенты диффузии для всех составов близки (для  $AlCl_3$ –[EMIm]Cl и  $AlCl_3$ –[BMIm]Cl составляют  $9.3 \cdot 10^{-7} cm^2 \cdot c^{-1}$  и  $7.4 \cdot 10^{-7} cm^2 \cdot c^{-1}$ , соответственно) и не позволяют оценить миграционный вклад.



**Шестая глава** посвящена обсуждению результатов электрохимических испытаний лабораторного макета АИА. В качестве анода был использован алюминий марки А5N. Электролитом служила ИЖ  $\text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl с мольным отношением хлорида алюминия к органической соли, равным 1.3. В данном электролите присутствует частица  $\text{AlCl}_4^-$ , которая участвует в процессе интеркаляции в катодное пространство (уравнение 7), и частица  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , участвующая в реакции на алюминиевом электроде (уравнение 5). Было показано, что электропроводность системы  $\text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl превышает электропроводность расплава  $\text{AlCl}_3$ -[BMIm]Cl при одинаковых температурах и мольных долях хлорида алюминия (рисунок 11). Катод представлял из себя молибденовый коллектор с графеновым электроактивным материалом.



Заряд ячейки проводили до напряжения 2.3 В, а разряд – до 1.5 В. Данные гальваностатического циклирования, а именно емкость катода при заданной плотности тока и кулоновская эффективность, представлены на рисунке 15.

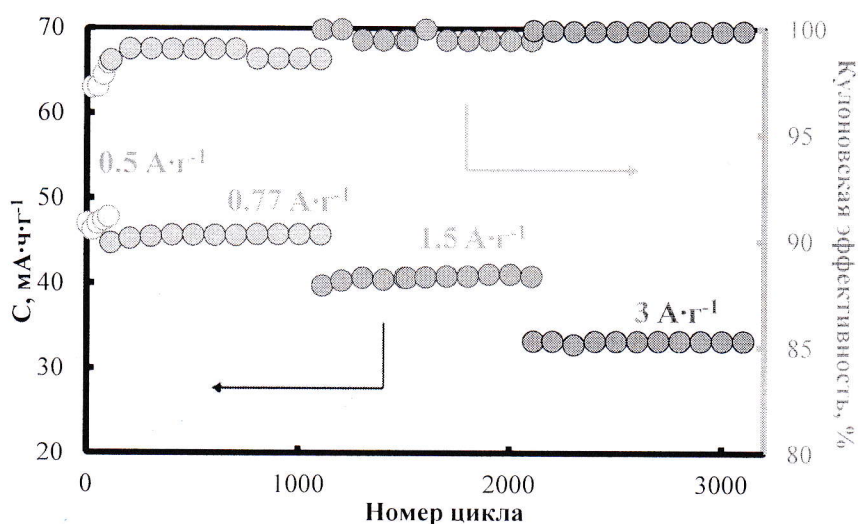


Рисунок 15 – Зависимость удельной емкости катода и кулоновской эффективности от номера цикла ячейки  $\text{Al} | \text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl | графен (Mo).

Электрохимические ячейки далее были испытаны асимметричными режимами с быстрой скоростью заряда (от 13С до 56С) и медленной скоростью разряда (4.5С). Такой тип циклирования ячейки моделирует работу

реального аккумулятора. На рисунке 16 представлены зарядные и разрядные кривые, снятые при данных режимах для 1-го и 100-го циклов.

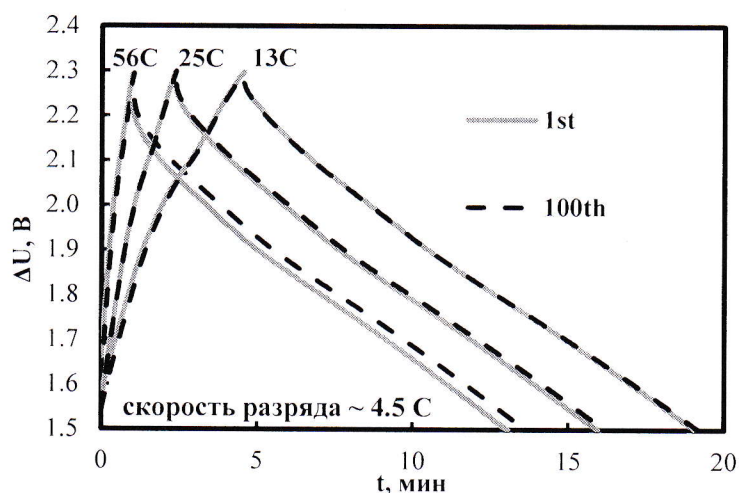


Рисунок 16 – 100 циклов ячейки Al | AlCl<sub>3</sub>-[EMIm]Cl | графен (Mo) (скорость заряда 56C, 25C, 13C; разряда 4.5C, соответственно)

Очевидно, что алюминий-ионный аккумулятор может быть заряжен за очень короткое время и разряжен при невысоких скоростях.

### Выводы

1. Получены ионные жидкости AlCl<sub>3</sub>-[EMIm]Cl и AlCl<sub>3</sub>-[BMIm]Cl в широком концентрационном диапазоне ( $0.50 < x_{AlCl_3} \leq 0.67$ ). С помощью КР-спектроскопии определен ионный состав в зависимости от мольной доли AlCl<sub>3</sub>. Измерены плотности и вязкости электролитов в исследуемых концентрационном и температурном диапазонах. Рассчитаны молярные концентрации ионов в ИЖ на основании аддитивного сложения плотностей и молярных объемов солей [R]<sup>+</sup>-AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> и [R]<sup>+</sup>-Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> и предположения о полной диссоциации жидкостей. Получены экспериментальные значения кинематической вязкости ИЖ в исследуемых концентрационном и температурном диапазонах. Показано, что кинематическая вязкость уменьшается при увеличении концентрации AlCl<sub>3</sub>. Можно предположить, что энергия катион-анионного взаимодействия меняется в следующем порядке: [R]<sup>+</sup> и Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> < [R]<sup>+</sup> и AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> < [R]<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

2. Проведен цикл измерений удельной электропроводности расплавов. Наибольшей электропроводностью при всех исследуемых



температурах обладают эквимольярные смеси солей  $[R]Cl$  и  $AlCl_3$ . Электропроводность щелочных ИЖ с ростом мольной доли  $AlCl_3$  увеличивается за счёт уменьшения вязкости. В кислотных ИЖ происходит снижение электропроводности при увеличении мольной доли хлорида алюминия, за счёт уменьшения концентрации ионов, причем уменьшение молярной концентрации катиона является основной причиной снижения молярной электропроводности в кислых ИЖ. Модифицированным методом Гитторфа определены числа переноса ионов в исследуемых электролитах. Внешние и внутренние числа переноса катиона  $[EMIm]^+$  не меняются в исследуемом диапазоне концентрации хлорида алюминия и соответственно равны  $0.71 \pm 0.02$  и  $1.02 \pm 0.05$ , и совпадают в пределах погрешности измерений с результатами работ [6-8]. Внешние и внутренние числа переноса катиона  $[BMIm]^+$  также не изменяются в исследуемом диапазоне концентрации хлорида алюминия и соответственно равны  $0.70 \pm 0.01$  и  $1.02 \pm 0.04$ . Полученные значения внутренних чисел переноса указывают на одинаковую подвижность  $AlCl_4^-$  и  $Cl^-$  в исследуемых ИЖ.

3. Изучен механизм восстановления алюминия на алюминиевом электроде из хлоралюминтаной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий хлорида. Стационарные поляризационные кривые были сняты методом стационарного электролиза в потенциостатическом режиме. Поляризационные кривые имеют S-образный вид с выходом на предельный ток, что свидетельствует о смешанной кинетике электровосстановления алюминия. Впервые получены предельные токи, которые увеличиваются при росте концентрации аниона  $Al_2Cl_7^-$ . По результатам полученным методом хронопотенциометрии доказано, что предельные токи обусловлены диффузией частицы  $Al_2Cl_7^-$ . 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 восстановления алюминия из аниона  $AlCl_4^-$  вплоть до восстановления катиона  $[EMIm]^+$  при перенапряжениях 2.2 В. Полученные коэффициенты диффузии



$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  во всем исследуемом концентрационном диапазоне близки, так как основной электропереносящей частицей является катион  $[\text{R}]^+$ , что не позволяет оценить вклад миграционного потока  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ . Коэффициенты диффузии анионов  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  в  $\text{AlCl}_3\text{-}[\text{EMIm}]\text{Cl}$  и  $\text{AlCl}_3\text{-}[\text{BMIm}]\text{Cl}$  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.

4. Электрохимическая ячейка, моделирующая работу алюминий-ионного аккумулятора, с алюминиевым отрицательным электродом положительным графеновым электродом и хлоралюминатной ионной жидкостью 1-этил-3-метилимидазолий хлорид (при мольном отношении  $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = 1.3$ ) 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. Ferrara C. Physicochemical Characterization of  $\text{AlCl}_3\text{-}1\text{-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride}$  Ionic Liquid Electrolytes for Aluminum Rechargeable Batteries / C. Ferrara, V. Dall'Asta, V. Berbenni, E. Quartarone, P. Mustarelli // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121. – P. – 26607–26614.

3. 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 // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – P. 2614–2621.

4. 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 // J. Chem. Eng. Data. – 2017. – V. 62. – P. 4006–4014.

5. 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 // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013. – V. 58. – P. 32–42.

6. Dymek C. J. Transport Numbers in Molten Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Mixtures / C. J. Dymek, L. A. King // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132. – P. 1375–1380.

7. Hussey C. L. Transport numbers in molten acidic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride: their relationship to EMF measurements in chloroaluminate melts / C. L. Hussey, H. A. Øye // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 131. – P. 1621–1625.

8. 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 // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V. 132. – P. 2156–2158.

9. Hussey C. L. Aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids: II. Transport numbers / C. L. Hussey, J. R. Sanders // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134. – P. 1977–1980.

10. 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.

11. Pradhan D. Mechanistic Study of Al Electrodeposition from EMIC–AlCl<sub>3</sub> and BMIC–AlCl<sub>3</sub> Electrolytes at Low Temperature / D. Pradhan, R. G. Reddy // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 143. – P. 564–569.

12. Carlin R. T. Nucleation and Morphology Studies of Aluminum Deposited from an Ambient-Temperature Chloroaluminate Molten Salt / R. T. Carlin, W. Crawford, M. Bersch // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 2720–2727.

13. Heerman L. Potentiometric Study of the Solvent Equilibria in AlCl<sub>3</sub>-N-n-Butylpyridinium Chloride Melts / L. Heerman, W. D'Olieslager // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – P. 4704–4707.



**ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО–  
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Статьи

1. **Elterman V. A.** Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, D. L. Chizhov, L. A. Yolshina, E. A. Il'ina, A. V. Borozdin, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, G. L. Rusinov // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 323. – P. 134806.
2. **Elterman V. A.** Effects of  $\text{AlCl}_3$ -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid composition on transport properties / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, E. G. Vovkotrub, A. V. Borozdin // *J. Mol. Liq.* – 2020. – V. 320. – P. 114482.
3. Yolshina L. A. Fast-charged aluminum-ion battery with aluminum-graphene nanocomposite anode / L. A. Yolshina, P. Yu. Shevelin, K. V. Druzhinin, **V. A. Elterman**, V. A. Yolshina, R. V. Muradymov // *Ionics.* – 2020. – V. 320. – P. 114482.
4. **Elterman V. A.** Calculation of the Molar Concentrations of Ions in the Molten System  $\text{AlCl}_3$ -1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride / **V. A. Elterman**, L. A. Yolshina, P. Yu. Shevelin, A. V. Borozdin // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2021. – V. 2. – P. 246–252.
5. **Elterman V. A.** Transport numbers in the basic 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquid / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, E. G. Vovkotrub, A. V. Borozdin // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 335. – P. 116147.
6. **Elterman V. A.** Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride / **V. A. Elterman**, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, A. V. Borozdin // *Electrochim. Acta.* – 2021. – V. 389. – P. 138715.

Тезисы докладов

1. **Эльтерман В. А.** Определение удельной электропроводности ионной жидкости состава 1-этил-3-метилимидозолий хлорид, содержащей соль



трихлорида алюминия, разбавленной фторированным амидным растворителем / **В. А. Эльтерман** // Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, Россия. – 2018. – С. 381.

2. **Эльтерман В. А.** Определение удельной электропроводности ионной жидкости состава 1-этил-3-метилимидазолий хлорид, содержащего соль трихлорида алюминия / **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. А. Кузнецова. – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 330.

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

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

5. **Эльтерман В. А.** Определение ионного состава хлоралюминатной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия хлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния / **В. А. Эльтерман**, А. В. Бороздин, Э. Г. Вовкотруб, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти проф. Данилова Н. И. (1945–2015) – Даниловские чтения. – Екатеринбург, Россия. – 2019. – С. 703.

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

7. **Эльтерман В. А.** Плотность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида / **В. А. Эльтерман**, Л. А. Елшина, П. Ю. Шевелин, А. В. Бороздин // Сборник научных трудов. XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 96.

8. **Эльтерман В. А.** Удельная электропроводность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида / **В. А. Эльтерман**, Л. А. Елшина, П. Ю. Шевелин, А. В. Бороздин // Тезисы докладов XXX Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию Уральского федерального университета. – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 350.

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

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

11. Бороздин А. В. Определение токов обмена на границе Al / хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид / А. В.



Бороздин, **В. А. Эльтерман**, П. Ю. Шевелин // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета – Томск, Россия. – 2021. – С. 276.

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