На правах рукописи

Бороздин Алексей Вячеславович

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЯ С ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА ТРИЭТИЛАМИНА

Специальность: 1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2026

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель: **Елшина Людмила Августовна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН

Официальные оппоненты: **Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией процессов в химических источниках тока Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Никитин Вячеслав Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится «28» октября 2026 г. в 13^{00} часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте https://ihte.ru/?page_id=24868 .

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания просим высылать по адресу: 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне (E-mail: N.P.Kulik@ihte. ru).

Автореферат разослан «____» августа 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук  Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Вопросам альтернативной и распределенной энергетики уделяется особое внимание в связи с необходимостью обеспечения труднодоступных районов электроэнергией. Поэтому остро стоит вопрос создания систем хранения энергии высокой емкости. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), занимающие на сегодняшний день лидирующие позиции по емкости и энергоэффективности среди всех существующих химических источников тока, обладают рядом недостатков, таких как высокая стоимость и потенциальная угроза возгорания при нарушении условий эксплуатации. Перспективной заменой ЛИА являются алюминий-ионные аккумуляторы (АИА), поскольку, в отличие от лития, алюминий является дешевым, широко распространённым в земной коре, нетоксичным, пожаробезопасным и коррозионностойким металлом. Он обладает высоким отрицательным стандартным электродным потенциалом (-1.663 В) и большой волюмометрической емкостью (8.04 А·ч·см$^{-3}$).

На сегодняшний день основным фактором, препятствующим успешной коммерциализации АИА, является сложность подбора оптимального состава электролита. Наиболее перспективны в этом отношении хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) на основе хлоридов 1-этил-3-метилимидазолия (EMImCl), 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) и гидрохлорида триэтиламина (Et_3NHCl). Они обладают высокой термической устойчивостью и негорючестью, у них низкое давление паров, широкое окно электрохимической стабильности и относительно высокая электропроводность. Кроме того, АИА с такими электролитами можно зарядить и разрядить при высокой плотности тока (до 2.5 А·см$^{-2}$) в течение 250000 циклов с емкостью около 100 мА·ч·г$^{-1}$ и кулоновской эффективностью близкой к 100%, что превышает характеристики ЛИА.

Разработка АИА является актуальной задачей во всем мире. Над ней работают Массачусетский технологический институт (США), Аргонская

лаборатория (США), Харбинский технологический институт (КНР) и Центрально-Южный университет (КНР). В России исследованиями в этой области занимаются в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского научного центра РАН, сотрудниками которого получены температурные и концентрационные зависимости плотности, вязкости и электропроводности хлоралюминатных ионных жидкостей на основе имидазолия. В литературе, однако, до сих пор отрывочны и противоречивы сведения о свойствах хлоралюминатного электролита на основе гидрохлорида триэтиламина, который также может быть использован в АИА. Недостаточно освещены особенности анодного и катодного поведения алюминия в системах $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl и механизм реакций, протекающих на алюминиевом электроде. Неизвестны закономерности влияния структуры органического катиона на физико-химические свойства ИЖ, а также его роль в электрохимических реакциях, что является критически важным для создания АИА. Получение новых результатов и систематизация имеющихся данных, предпринятые в настоящей работе, позволят восполнить эти пробелы.

Тематика исследований находится в русле приоритетных научных направлений, согласно «Прогнозу научно-технологического развития России: 2030. Энергоэффективность и энергосбережение». Работа выполнялась в рамках бюджетной темы «Разработка научных основ создания и совершенствования химических источников тока с расплавленными, твердыми и жидкими электролитами» (государственная регистрация №122020100210-9), проекта РНФ № 24-23-20046 и стипендии Президента РФ для аспирантов.

Цель работы: установить закономерности электродных процессов на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью на основе гидрохлорида триэтиламина в сравнении с закономерностями, характерными для процессов в электролитах на основе хлорида имидазолия.

Для достижения цели исследования были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить катионный и анионный состав ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl в зависимости от вида органического катиона и концентрации хлорида алюминия в них методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР).

2. Определить температурный и концентрационный диапазон существования в виде жидкости систем $AlCl_3$–Et_3NHCl и $AlCl_3$–BMImCl.

3. Измерить плотность, вязкость, электропроводность и числа переноса ионной жидкости $AlCl_3$–Et_3NHCl в температурном диапазоне от -40 до 100 °C при варьировании концентрации $AlCl_3$.

4. Измерить коэффициенты диффузии электрохимически активных ионов в трех исследуемых системах в диапазоне концентраций N=1.1-2.0 (где N – отношение количества молей хлорида алюминия к количеству молей органической соли) в интервале температур от 30 до 145 °C и рассчитать энергии активации коэффициентов диффузии.

5. Получить стационарные поляризационные характеристики на границе алюминия с хлоралюминатными ИЖ в катодной области потенциалов для $AlCl_3$–Et_3NHCl и анодной области потенциалов для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl в концентрационном диапазоне N=1.1-2.0

6. Определить плотности токов обмена на границах Al|$AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl, $AlCl_3$–Et_3NHCl в концентрационном (N=1.1-2.0) и температурном (30-145 °C) диапазонах. Рассчитать коэффициенты переноса, константы скорости и энергии активации электрохимической реакции.

7. Изучить влияние поляризации алюминиевого электрода на состав электролита в приэлектродном слое в катодной и анодной области потенциалов для всех исследуемых систем.

8. Провести сборку лабораторных макетов АИА с использованием выбранных составов электролита и их электрохимическое тестирование.

Научная новизна и теоретическая значимость результатов исследования

Методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света впервые определен ионный состав электролитов $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl в зависимости от содержания хлорида алюминия.

Для ионной жидкости $AlCl_3$–Et_3NHCl впервые получена фазовая диаграмма и определены зависимости вязкости и плотности в широком диапазоне температур и концентраций хлорида алюминия. Проведено сравнение с аналогичными свойствами систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl.

Проведены комплексные исследования транспортных свойств систем $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, включающие измерения электропроводности, чисел переноса ионов и коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$. Показано, что электропроводность в них обеспечивается за счет вязкого движения частиц.

Впервые получены стационарные поляризационные характеристики анодного растворения алюминия в трех хлоралюминатных ИЖ, а также изучен процесс переноса заряда на границе алюминий|ИЖ и его зависимость от состава электролита в диапазоне N=1.1-2.0 и температурах 30-145°C. Рассчитаны коэффициенты переноса, константы скорости и энергии активации электрохимической реакции. Показано, что пассивация алюминиевого электрода при анодном растворении алюминия вызвана образованием осадка $AlCl_3$, блокирующего поверхность электрода.

Показано, что катионный состав ИЖ в значительной степени определяет физико-химические свойства электролита, однако практически не влияет на кинетику электродных процессов.

Практическая значимость исследований

Разработана оригинальная конструкция электрохимической ячейки, позволившая впервые методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния in situ исследовать влияние катодного и анодного потенциала,

приложенного к алюминиевому электроду, на концентрационный профиль хлоралюминатных ионов в приэлектродном слое.

Определены оптимальные составы электролитов для создания АИА, которые составили N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 для $AlCl_3$–Et_3NHCl.

Создан макет АИА, емкость которого на грамм катодного материала составила 97 мА·ч·г$^{-1}$ при кулоновской эффективности 97-98 %, а напряжение разомкнутой цепи − 1.5 В в течение 650 циклов.

Методология и методы исследования

Ионные жидкости $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl с различным содержанием хлорида алюминия были получены путем последовательного добавления к органической соли небольших порций безводного хлорида алюминия при постоянном перемешивании. Все приготовления и измерения проводили в атмосфере осушенного аргона. Аттестация изготовленных электролитов (определение ионного состава) проведена с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) при комнатной температуре.

При изменении концентрации $AlCl_3$ и температуры были изучены физико-химические свойства ИЖ на основе гидрохлорида триэтиламина: вязкость, плотность, электропроводность, числа переноса и коэффициенты диффузии. В системах на основе хлоридов имидазолия проводили исследования только ранее не изученных свойств. Были использованы следующие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – для определения температуры плавления/кристаллизации; дилатометрический метод – для измерения плотности, капиллярный метод – для измерения вязкости, удельную электропроводность измеряли в U-образных кварцевых ячейках с капилляром методом импедансной спектроскопии, хронопотенциометрическим методом – изучен процесс диффузии ионов $Al_2Cl_7^-$. Стационарные поляризационные кривые получены хроноамперометрическим методом. Влияние потенциала электрода на ионный

состав электролита в приэлектродном слое методом ГКР-спектроскопии in situ проводили в специально разработанной трехэлектродной электрохимической ячейке. Методом импедансной спектроскопии изучен процесс переноса заряда на границе Al|ИЖ.

На основании проведенного комплекса исследований выбраны составы для всех трех систем и проведена сборка и аттестация макетов АИА в гальваностатическом режиме.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Закономерности изменения ионного состава электролита, вязкости, плотности, температуры плавления, электропроводности, чисел переноса и коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в зависимости от концентрации $AlCl_3$ и катионного состава ИЖ $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl, $AlCl_3$–Et_3NHCl.

2. Особенности электрохимического поведения алюминия на границе с хлоралюминатными ИЖ, а также влияние состава электролита на основные кинетические параметры электродных процессов.

3. Электрохимические характеристики собранного макета АИА.

Степень достоверности

Работу с чувствительными к воде и кислороду ИЖ проводили внутри перчаточного бокса UNILAB (MBraun, Германия) с атмосферой сухого аргона (< 0.1 ppm H_2O и O_2). Для измерений использовали сертифицированное оборудование: Рамановский микроскоп-спектрометр U1000 (Renishaw, Англия), дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), катетометр В-630 (Приборостроительный завод, Украина), модульную электрохимическую станцию AUTOLAB 302N (Metrohm, Нидерланды), аналитические весы GH-202 (AND, Япония), растровый электронный микроскоп MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350, энергодисперсионный спектрометр X–MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания), потенциостат-гальваностат Elins (Smartstat, Россия).

Обработка полученных результатов проведена с помощью лицензированного программного обеспечения. Серия контрольных измерений показала воспроизводимость полученных данных.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в изучении и анализе литературных данных; получении ИЖ и определении их ионного состава; проведении экспериментов по определению физико-химических свойств; исследовании механизма и измерении кинетических параметров электродной реакции; разработке методики изучения концентрационного профиля электролита в приэлектродном слое; обработке и обобщении полученных результатов; выявлении закономерностей и формулировке основных выводов. Постановку цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных данных проводили совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А. при участии к.х.н. Эльтермана В.А. Исследование термических свойств ИЖ методом ДСК проведено к.х.н. Ильиной Е.А. Исследование состава электролита, структуры и морфологии катодного материала выполнены в центре коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН к.т.н. Вовкотруб Э.Г. и Панкратовым А.А.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня, а именно, XXIV областной конкурс научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Естественные науки» (Екатеринбург, 2021), конференция «Ломоносов-2022» (Москва, 2022), конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» (Минск, 2022), XXIV международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023), XXXIII Российская научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023, 2024), открытый конкурс

молодых ученых «Научная высота» (Екатеринбург, 2023), третья всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2024-2025), XXII Менделеевском съезде (Сочи, 2024).

Публикации

Результаты работы отражены в 23 научных публикациях, в том числе в 11 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 12 тезисах докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, включает 10 таблиц, 63 рисунка. Библиографический список содержит 194 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе диссертации рассмотрен синтез ИЖ и проведено исследование их состава в зависимости от мольного отношения хлорида алюминия к органической соли (N). Синтез ИЖ и все измерения были проведены внутри перчаточного бокса с атмосферой сухого высокочистого аргона. Электролиты были приготовлены путем медленного добавления хлорида алюминия к органической соли при постоянном перемешивании. Ионный состав электролита исследовали методом ГКР-спектроскопии.

Для исследования ИЖ методом ГКР был использован алюминий в качестве подложки, усиливающей сигнал. На рисунке 1а представлены результаты исследования ионного состава ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl с различными значениями N. В щелочных ИЖ в области с $N<1$ происходит увеличение интенсивностей пиков иона $AlCl_4^-$ с ростом N. В кислых ИЖ при соотношении $N>1$ происходит образование хлоралюминатных ионов $Al_2Cl_7^-$ с характерным пиком на 310 $см^{-1}$, интенсивность которого растет с увеличением

концентрации хлорида алюминия в ИЖ. При этом наблюдается последовательное уменьшение интенсивности пика на 350 $см^{-1}$, соответствующей наличию ионов $AlCl_4^-$.

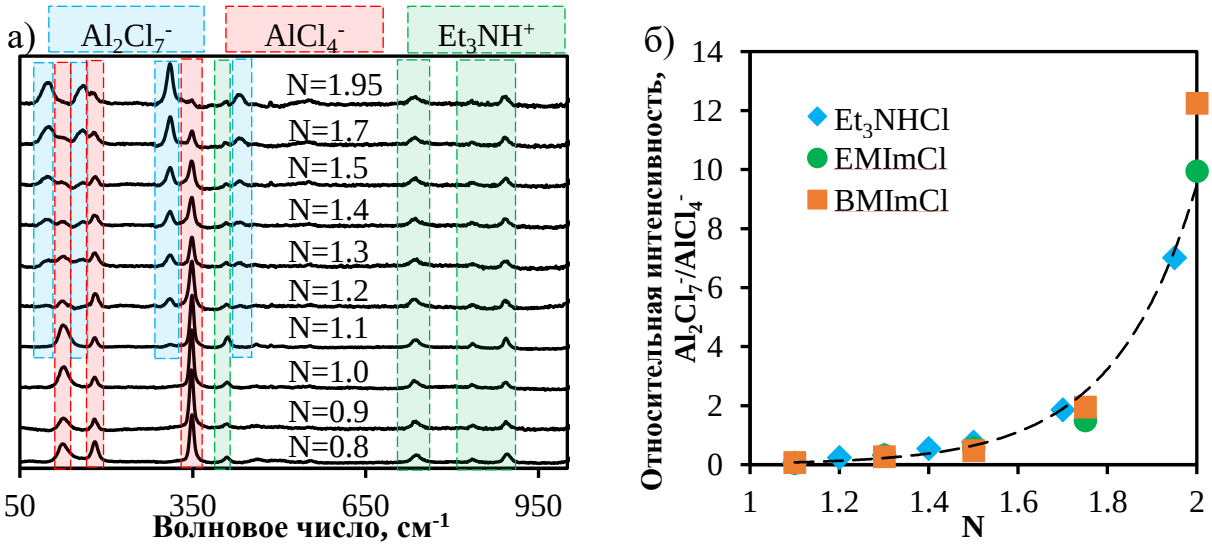


Рисунок 1 – а) ГКР-спектры ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N от 0.8 до 1.95; б) зависимость отношения интенсивностей пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) к $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) от N для $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl

На рисунке 1б представлена зависимость отношения интенсивностей пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$), от N, измеренных методом ГКР, для трех исследуемых ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, которые имеют идентичный вид. Можно предположить, что формирование ионов во всех трех хлоралюминатных жидкостях происходит по одному и тому же механизму и может быть описано суммарными реакциями 1 и 2.

$$[K]Cl + N{\cdot}AlCl_3 \leftrightarrow [K]^+ + N{\cdot}AlCl_4^- + (1\text{-}N){\cdot}Cl^- \ (0 \le N \le 1.0) \quad (1)$$

$$[K]Cl + N{\cdot}AlCl_3 \leftrightarrow [K]^+ + (N\text{-}1){\cdot}Al_2Cl_7^- + (2\text{-}N){\cdot}AlCl_4^- \ (1.0 < N \le 2.0) \quad (2)$$

где [K] – органический катион.

Во второй главе изучено термическое поведение, плотность и вязкость ИЖ в широких температурных и концентрационных диапазонах. Исследование термического поведения было проведено методом ДСК.

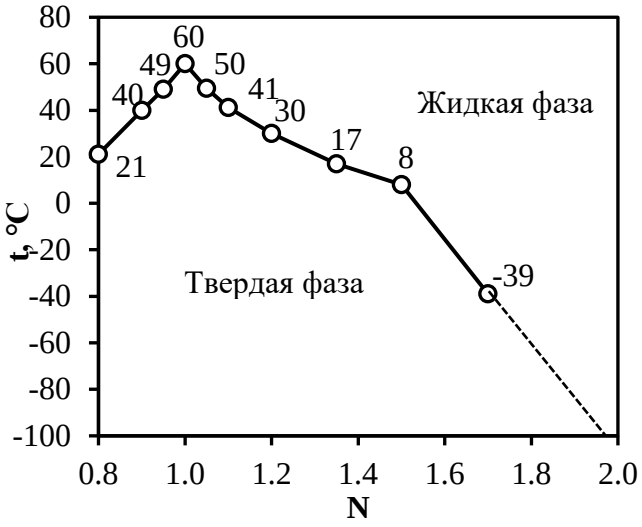


Рисунок 2 – Фрагмент фазовой диаграммы ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N от 0.8 до 1.95

По измеренным ДСК кривым был построен фрагмент фазовой диаграммы $AlCl_3$–Et_3NHCl (рисунок 2) с пиком при N = 1, аналогичный фазовым диаграммам имидазолиевых систем.

Значения плотности ИЖ, полученные дилатометрическим методом, линейно уменьшаются с ростом температуры (рисунок 3а). Концентрационные зависимости плотности имеют два линейных участка: в щелочной и кислой области. Плотность системы увеличивается с ростом концентрации трихлорида алюминия из-за образования более тяжелых хлоралюминатных анионов $Al_2Cl_7^-$. Показано, что плотность электролита в кислой области подчиняется правилу аддитивности. Результаты расчетов концентраций ионов $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ и Et_3NH^+ в расплаве, а также относительные интенсивности пиков соответствующих анионов, измеренные методом ГКР-спектроскопии, согласуются между собой (рисунок 3б).

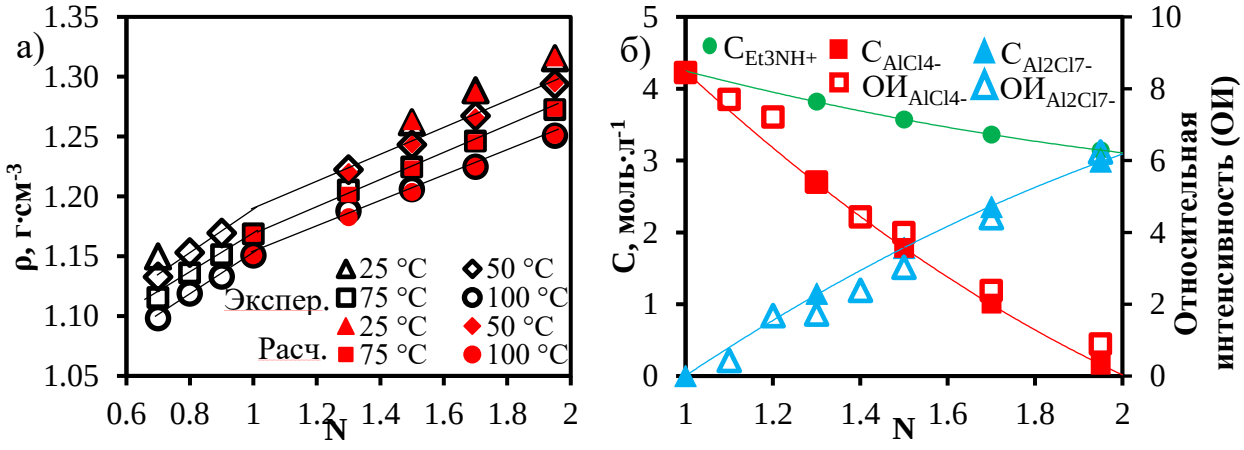


Рисунок 3 – а) Экспериментальные зависимости плотности $AlCl_3$–Et_3NHCl от N при различных температурах и значения плотности, рассчитанные по правилу аддитивности; б) концентрации ионов в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl и относительные интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$)

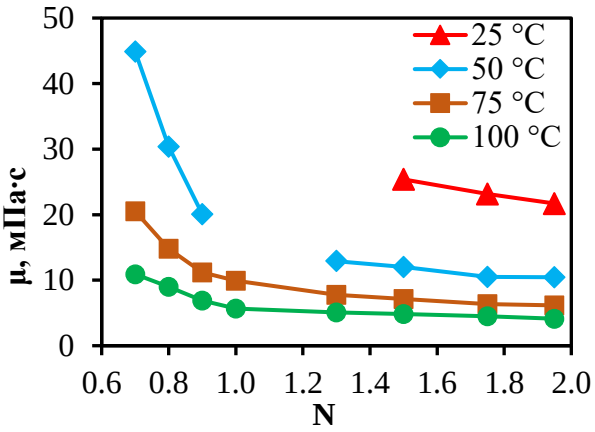


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости динамической вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl, полученные при различных температурах

Динамическая вязкость ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, измеренная капиллярным методом, уменьшается как с увеличением концентрации хлорида алюминия (рисунок 4), так и при повышении температуры, при этом температурная зависимость вязкости описывается уравнением Фогеля - Таммана - Фульчера. Схожие зависимости были получены и для имидазолиевых систем.

В третьей главе изучены электропроводность, числа переноса, а также коэффициенты диффузии основного электрохимически активного иона $Al_2Cl_7^-$ в ионных жидкостях в широком температурном и концентрационном диапазонах. Температурные зависимости электропроводности системы $AlCl_3$–Et_3NHCl, измеренной методом импедансной спектроскопии, имеют перегиб при температуре фазового перехода, которая соответствует результатам ДСК. Концентрационные зависимости электропроводности имеют максимум при N=1 при температурах выше температуры плавления системы $AlCl_3$–Et_3NHCl (рисунок 5а). Подобные зависимости были также получены и для имидазолиевых систем. Температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах имеют линейный вид при температурах выше 25 °C. По наклону линейного участка температурной зависимости электропроводности были рассчитаны энергии активации удельной электропроводности, которые уменьшаются с увеличением концентрации хлорида алюминия в щелочной области, что, вероятнее всего, связано со значительным снижением вязкости системы. В кислой области величины энергий активации удельной электропроводности не зависят от концентрации

хлорида алюминия и составляют 16.7±0.3 кДж·моль$^{-1}$, что близко к значениям, полученным для $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl.

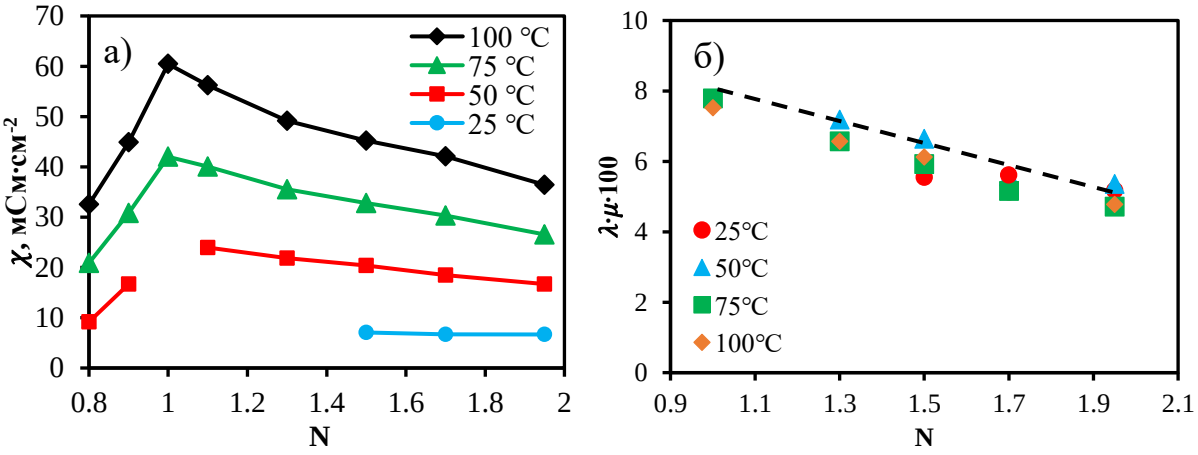


Рисунок 5 – (а) Зависимости удельной электропроводности $AlCl_3$–Et_3NHCl от концентрации при различных температурах; (б) зависимости $\lambda \cdot \mu$–N для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl в температурном диапазоне 25–100°C

Для понимания природы концентрационной зависимости удельной электропроводности были рассчитаны величины эквивалентных электропроводностей (уравнение 3), которые увеличиваются в щелочной области, что, вероятнее, связано с уменьшением вязкости ИЖ и степени диссоциации системы при образовании ионов $AlCl_4^-$

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot z \cdot v}, \quad (3)$$

где λ – эквивалентная электропроводность, См·см^2·моль-экв$^{-1}$; χ – удельная электропроводность, См·см$^{-1}$; C – концентрация, моль·см$^{-3}$; z – заряд иона; v – стехиометрический коэффициент. В кислой области эквивалентная электропроводность практически не изменяется, что свидетельствует о близкой подвижности анионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$. Можно сделать вывод, что уменьшение удельной электропроводности в кислой области связано с уменьшением количества носителей заряда на единицу объема (рисунок 3б).

В соответствии с соотношением Вальдена-Писаржевского (уравнение 4) произведение вязкости на эквивалентную электропроводность не зависит от температуры при постоянном составе электролита (рисунок 5б). Данное

правило выполняется для всех трех исследованных систем. Следовательно, электропроводность может быть описана механизмом вязкого движения ионов.

$$\lambda \cdot \mu = \frac{zeF}{6\pi}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right) = const, \quad (4)$$

где μ – динамическая вязкость Па·с; e – заряд электрона, $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл; r_+, r_- – активные радиусы ионов, м; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл·моль$^{-1}$.

Методом Гитторфа при температуре 100 °C были измерены числа переноса в $AlCl_3$–Et_3NHCl в концентрационном диапазоне N=1.24-1.8. Значения концентраций ионов в электролите до и после проведения измерений в анодном пространстве, определённые по электропроводности электролита и его ГКР-спектрам, совпадают. Числа переноса системы составили 0.54 ± 0.06 для катиона и 0.46 ± 0.06 для анионов. Значения чисел переноса катиона триэтиламина значительно ниже, чем у имидазолиевых систем, где их величина равна 0.71±0.05, что, вероятнее всего, связано с большим значением активного радиуса катиона триэтиламина по сравнению с радиусами имидазолиевых катионов.

Хронопотенциометрическим методом были измерены коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ в широком температурном и концентрационном диапазонах. Зависимость $i \cdot \sqrt{\tau}$–i имеет линейный вид, параллельный оси абсцисс. Следовательно, диффузия $Al_2Cl_7^-$ протекает по механизму линейной полубесконечной диффузии и описывается уравнением Санда (уравнение 5). Значения коэффициентов диффузии повышаются с увеличением концентрации хлорида алюминия, что, вероятнее всего, связано с уменьшением вязкости системы (рисунок 4).

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

где i – плотность тока, А·см$^{-2}$; τ – переходное время, с; n – количество электронов, участвующих в реакции; $D_{Al_2Cl_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, см^2·с$^{-1}$; $C_{Al_2Cl_7^-}$ – молярная концентрация $Al_2Cl_7^-$, моль·см$^{-3}$.

По уравнению Аррениуса были рассчитаны энергии активации коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, которые составили 13.4±0.5 кДж·моль$^{-1}$ для $AlCl_3$-Et_3NHCl. Энергии активации коэффициентов диффузии для всех трех систем имеют близкие значения.

В четвертой главе исследованы особенности электрохимического поведения алюминия в хлоралюминатных ИЖ. Стационарные катодные поляризационные кривые имеют S-образный вид с выходом на предельный диффузионный ток, величина которого увеличивается с ростом концентрации хлорида алюминия (рисунок 6а). Потенциал полуволны сдвигается в область бóльших катодных перенапряжений, что, по-видимому, связано с протеканием предшествующей химической реакции. Были получены стационарные анодные поляризационные кривые, которые для всех изученных систем имеют вид, характерный для процессов, осложненных пассивационными явлениями (рисунок 6б). Величина потенциала пассивации сдвигается в анодную область, а значения критической плотности тока и плотности тока пассивации увеличиваются с уменьшением концентрации хлорида алюминия.

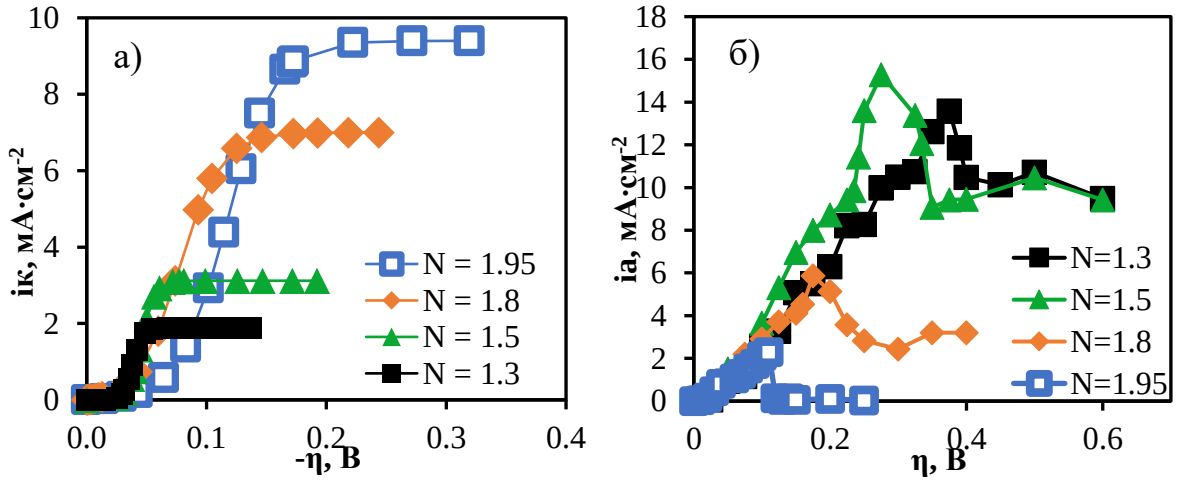


Рисунок 6 – Экспериментальные стационарные (а) катодные и (б) анодные поляризационные кривые, полученные на границе Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl для N от 1.3 до 1.95 при 30 °C

Для изучения механизма реакции, протекающей на алюминиевом электроде, были проведены исследования влияния потенциала, приложенного к электроду, на концентрационный профиль хлоралюминатных анионов в

приэлектродном слое методом ГКР-спектроскопии in situ. Появления новых пиков на спектрах при поляризации электродов не наблюдалось, изменялись только интенсивности пиков, соответствующих анионам $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$. Значения относительной интенсивности пиков ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$, измеренные при заданном потенциале, соответствуют катодной и анодной стационарным поляризационным кривым (рисунок 7). При длительном электролизе в концентрированных ИЖ (N=2.0) происходит образование белого осадка хлорида алюминия на поверхности алюминиевого анода, что было показано КР-спектроскопией. Следовательно, пассивация электрода вызвана образованием хлорида алюминия на его поверхности, что хорошо согласуется с предполагаемыми уравнениями реакции, протекающими на электроде (уравнения 6,7):

$$Al_2Cl_7^- \leftrightarrow AlCl_3 + AlCl_4^-, \quad (6)$$

$$4AlCl_3 + 3e^- \leftrightarrow Al + 3AlCl_4^-. \quad (7)$$

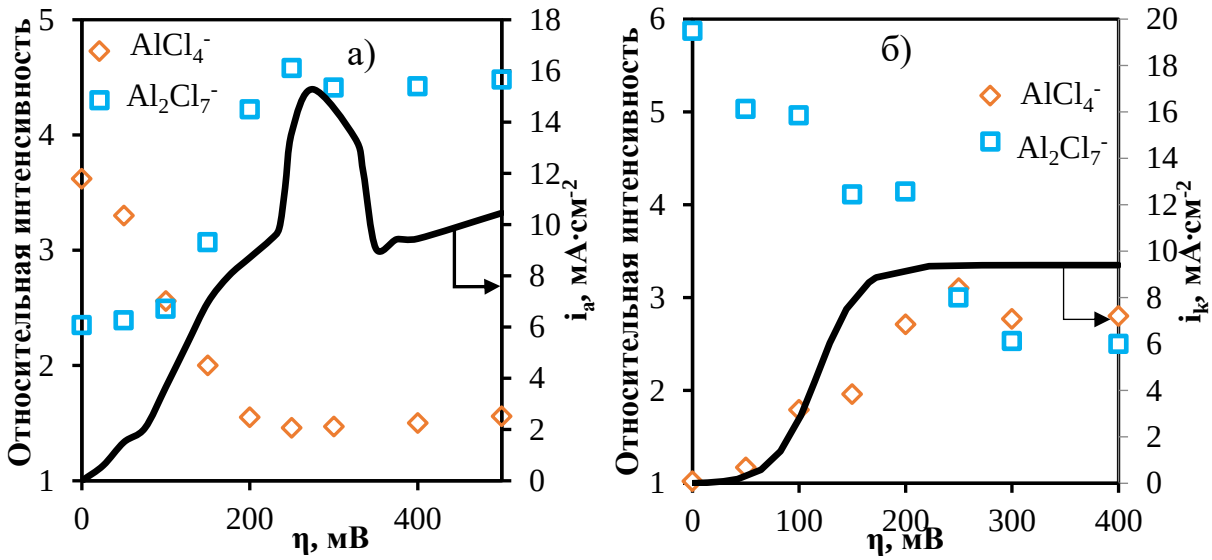


Рисунок 7 – Зависимости относительной интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$), $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) и плотности тока для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl (а) при анодной поляризации и N=1.5 и (б) при катодной поляризации и N=1.95

Методом импедансной спектроскопии были измерены плотности тока обмена на границе электрод|электролит. Характерный спектр импеданса имеет одну дугу в высокочастотной области (рисунок 8а). Её диаметр уменьшается с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ с последующим выходом на прямую

линию. Обработку спектров импеданса проводили по модели Рэндлса-Эршлера. Установлено, что плотности тока обмена увеличиваются с увеличением концентрации $Al_2Cl_7^-$ (рисунок 8б).

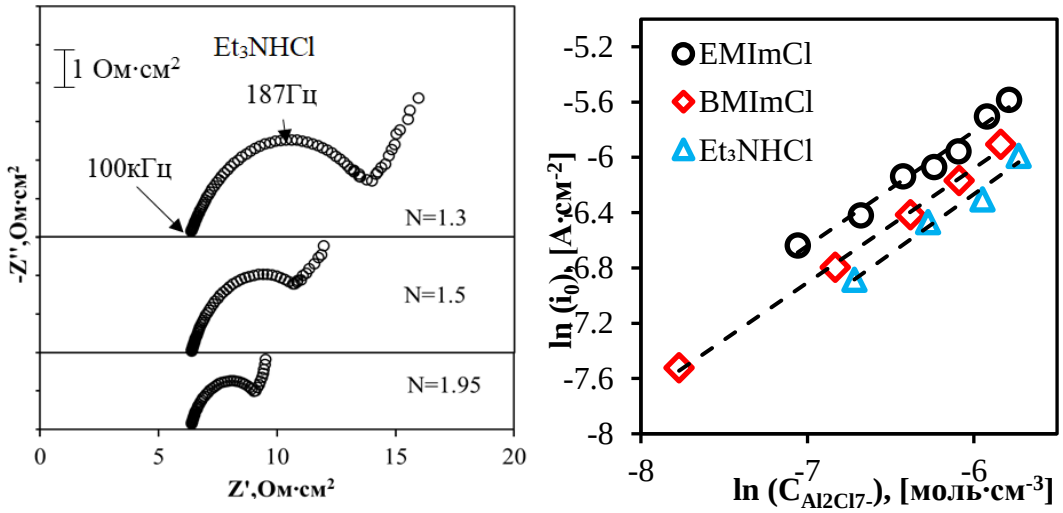


Рисунок 8 – а) Экспериментальные спектры импеданса, полученные на границе Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl; б) зависимость $\ln(i_0)$–$\ln(C_{Al_2Cl_7^-})$ для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при 30°C

Кинетические параметры процесса переноса заряда на границе Al| хлоралюминатная ИЖ близки друг к другу во всех исследованных ИЖ (таблица 1), так как перенос заряда протекает по единому механизму вне зависимости от катионного состава системы (уравнение 7).

Таблица 1 – Значения констант скорости (k_s), коэффициентов переноса (α) и энергий активации электрохимической реакции (E_a)

ИЖ	$k_s \cdot 10^6$, см·с$^{-1}$	α	E_a, кДж·моль$^{-1}$
EMImCl	1.7±0.4	0.17±0.04	34.1±1.3
BMImCl	1.1±0.3	0.18±0.02	36.5±0.9
Et_3NHCl	1.1±0.2	0.14±0.03	30.8±1.0

На основании анализа поляризационных кривых были выбраны оптимальные составы электролита для использования в АИА, концентрации которых составили: N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 для $AlCl_3$–Et_3NHCl.

В пятой главе были проведены электрохимические исследования АИА с тремя выбранными электролитами (рисунок 9). В качестве катодного материала использовали спектрально чистый графит. Зарядно-разрядные кривые, представленные на рисунке 9а, имеют одно плато заряда/разряда. На рисунке 9в приведены зависимости кулоновской эффективности и емкости от номера цикла при различных скоростях заряда/разряда. Циклирование разными токами не приводит к деградации компонентов АИА, а емкость составляет около 97 мА·ч·г$^{-1}$ углерода при кулоновской эффективности 97-98 %. Подобные результаты также были получены и для имидазолиевых систем.

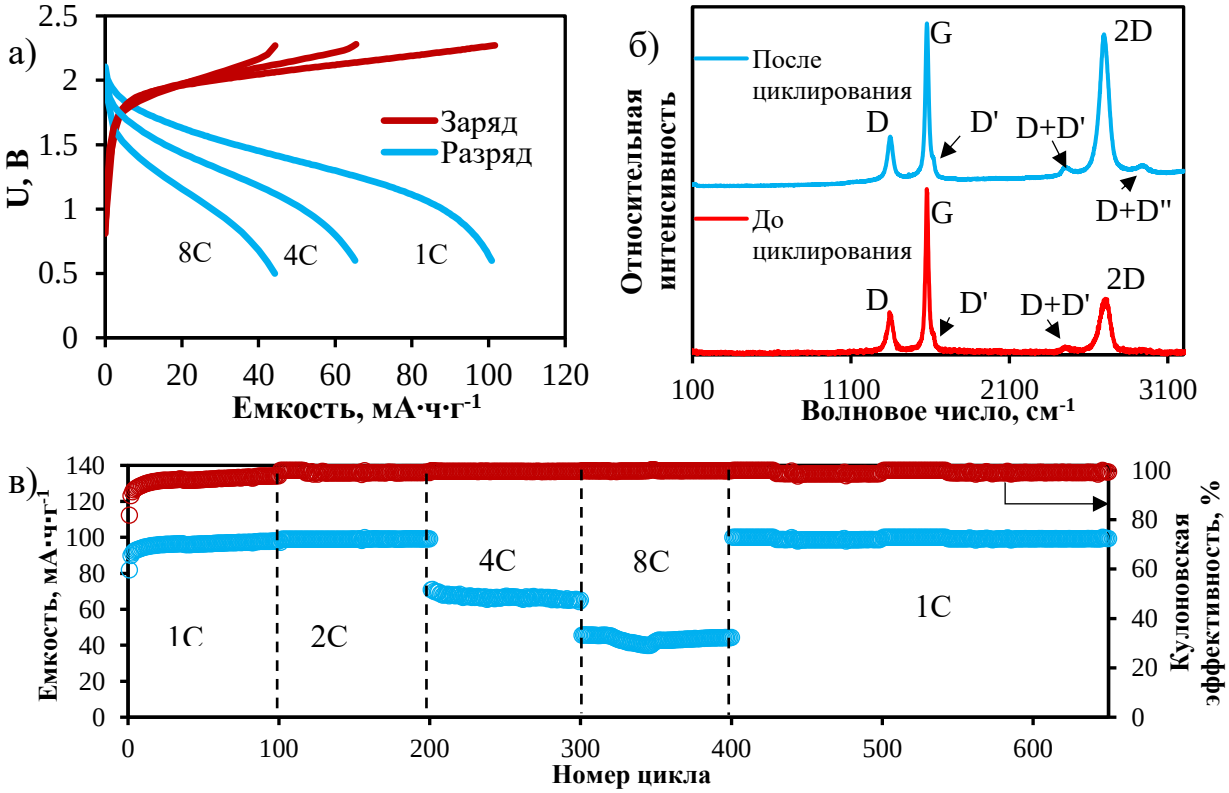


Рисунок 9 – а) Зарядно-разрядные кривые, полученные в алюминий-ионном аккумуляторе с электролитом на основе Et_3NHCl N=1.78 при различных скоростях заряда/разряда; б) КР-спектры углерода до и после циклирования ячеек АИА; в) зависимости емкости и кулоновской эффективности лабораторных макетов АИА от номера цикла

При гальваностатическом циклировании макета АИА происходит электрохимическая эксфолиация графитового катода. В процессе обратимой интеркаляции/деинтеркаляции хлоралюминатных анионов увеличиваются

межплоскостные расстояния в структуре графита и происходит последующее образование слоев графена, что подтверждено измеренным до и после циклирования КР-спектрами углерода (рисунок 9б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования плотности, вязкости, электропроводности ионной жидкости $AlCl_3$–Et_3NHCl в интервале составов с отношением мольных концентраций хлорида алюминия и органической соли N от 0.7 до 2.0; чисел переноса и коэффициентов диффузии в системах $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, а также протекающих в их среде процессов электрохимического восстановления и окисления алюминия сделаны следующие выводы:

1. Методом ГКР-спектроскопии установлено, что во всех исследованных системах в щелочной (N < 1) и нейтральной (N = 1) областях присутствуют органический катион и анион $AlCl_4^-$, а в кислой области (N > 1.0) кроме них формируется анион $Al_2Cl_7^-$, концентрация которого увеличивается с ростом N, в то время как концентрация $AlCl_4^-$ уменьшается до 0 при N стремящемся к 2.0.

2. Впервые построен фрагмент фазовой диаграммы системы $AlCl_3$–Et_3NHCl, согласно которому диапазон существования гомогенной жидкой фазы при комнатной температуре ограничен интервалом N = 1.35–1.95, а максимальная температура плавления 60°C характерна для эквимолярного соединения (N=1). Фазовый переход для системы $AlCl_3$–BMImCl обнаружен нами только при N=1.0 и температуре -52 °C. Хлоралюминаты с катионом триэтиламина плавятся при более высоких температурах, чем соединения с планарными имидазолиевыми катионами. Это свидетельствует о различиях силы межчастичных взаимодействий в кристаллических решетках исследуемых ИЖ.

3. Показано, что плотность ионной жидкости $AlCl_3$–Et_3NHCl линейно уменьшается с температурой и увеличивается с ростом концентрации $AlCl_3$

(так, при 75 °С ее значения изменяются от 1.11 до 1.27 г·см$^{-3}$ в интервале N=0.7–1.95). Величины плотности этой системы меньше, чем в ИЖ на основе EMImCl и BMImCl, что, обусловлено более развитой структурой органического катиона триэтиламина.

4. Установлено, что вязкость $AlCl_3$–Et_3NHCl снижается с увеличением концентрации хлорида алюминия (от 20.5 до 6.1 мПа·с при изменении N от 0.7 до 1.95 и 75 °С). Увеличение температуры приводит к уменьшению вязкости для всех изученных систем в соответствии с уравнением Фогеля-Таммана-Фульчера. Вязкость ИЖ уменьшается в ряду Et_3NHCl>BMImCl>EMImCl по мере уменьшения Ван-дер-Вальсовых сил.

5. Обнаружено, что удельная электропроводность $AlCl_3$–Et_3NHCl, так же, как и двух других ионных жидкостей, увеличивается в щелочной области и уменьшается при N>1 из-за падения концентрации носителей заряда. Наибольшей эквивалентной электропроводностью обладает система с самой низкой вязкостью $AlCl_3$–EMImCl. Энергии активации электропроводности близки для всех трех жидкостей и составляют 16.7±0.31 кДж·моль$^{-1}$.

6. Измеренные методом Гитторфа числа переноса в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl составили 0.46 для катиона и 0.54 для суммы чисел переноса анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$.

7. Катодные стационарные поляризационные кривые $AlCl_3$–Et_3NHCl имеют S-образный вид с ярко выраженным выходом на предельный диффузионный ток, величина которого увеличивается от 1.5 до 9 мА·см$^{-2}$ с ростом концентрации $AlCl_3$ от N=1.3 и до N=2.0.

8. Анодные стационарные поляризационные кривые $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl имеют вид, характерный для процессов, осложненных пассивацией. Потенциал пассивации сдвигается в область больших анодных перенапряжений, а критическая плотность тока увеличивается с уменьшением концентрации $AlCl_3$ от до N=2.0 до N=1.1.

9. В процессе электрохимических измерений in situ методом ГКР-спектроскопии доказано, что пассивация алюминия в анодной области

обусловлена образованием осадка $AlCl_3$, блокирующего поверхность электрода.

10. Плотности токов обмена растут с увеличением концентрации хлорида алюминия во всех трех исследованных системах. Константы скорости электрохимической реакции составляют $1.7 \cdot 10^{-6}$, $0.18 \cdot 10^{-6}$, $0.14 \cdot 10^{-6}$ см·с$^{-1}$ для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl, $AlCl_3$–Et_3NHCl, соответственно.

11. Определены оптимальные для АИА составы электролита (N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 $AlCl_3$–Et_3NHCl). Созданные с использованием оптимальных составов всех изученных электролитов лабораторные макеты аккумуляторов с графитовым катодом по своим электрохимическим показателям (емкость до 97 мА·ч·г$^{-1}$ при кулоновской эффективности около 98% и электрохимическая стабильность в течение 650 циклов при скорости заряда/разряда 2С) не уступают мировым аналогам АИА.

12. Полученные результаты свидетельствуют о том, что катионный состав хлоралюминатных ИЖ в значительной степени определяет физико-химические, в том числе и транспортные, свойства электролита. Однако они практически не влияют на электрохимическое поведение алюминия и характеристики АИА, поскольку основным электрохимически активным ионом является анион $Al_2Cl_7^-$, а катион не принимает непосредственного участия в электродных процессах, протекающих на алюминии.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Научные статьи:

1. **Borozdin A. V.** Electrochemical behavior of aluminum in triethylamine hydrochloride-aluminum chloride ionic liquid / **A. V. Borozdin**, P. Y. Shevelin, V. A. Elterman, L. A. Yolshina // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – V. 25. – P. 30543–30552.

2. Elterman V. A. Chloroaluminate ionic liquids for low-temperature aluminum-ion batteries / V. A. Elterman, **A. V. Borozdin**, K. V. Druzhinin, E. A. Il'ina et al // J. Mol. Liq. – 2024. – V.394. – P.123702.

3. **Borozdin A. V.** Electrochemical behavior of aluminum in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids / **A. V. Borozdin**, P. Y. Shevelin, V. A. Elterman, L. A. Yolshina // Electrochim. Acta – 2024. – V.490. – P. 144265.

4. **Borozdin A. V.** Electrode reactions on the aluminum electrode in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquid: A comprehensive study / **A. V. Borozdin**, V. A. Elterman, L. A. Yolshina // Electrochim. Acta – 2024. – V.504. – P.144923.

5. **Borozdin A. V.** Diffusion coefficients of the anion in the low-temperature chloroaluminate melt based on triethylamine hydrochloride / **A. V. Borozdin**, V. A. Elterman // Russ. Met. (Metally) – 2024. – V.2024. – P.247–251.

6. **Borozdin A. V.** Application of in situ surface-enhanced raman spectroscopy for investigation of electrode processes at the interface of an aluminum electrode with a chloroaluminate ionic liquid based on triethylamine hydrochloride / **A. V. Borozdin**, V. A. Elterman, L. A. Yolshina // J. Appl. Spectrosc. – 2025. – V.91. – P.1203–1208.

7. Elterman V. A. Physicochemical properties of triethylamine hydrochloride-based chloroaluminate ionic liquid / V. A. Elterman, **A. V. Borozdin**, E. A. Il'ina, L. A. Yolshina // J. Mol. Liq. – 2025. – V.427. – P.127411.

8. **Borozdin A. V**. Effect of temperature on the diffusion of the anion in a low-temperature triethylamine hydrochloride–aluminum chloride melt / **A. V. Borozdin,** V. A. Elterman // Russ. Met. (Metally) – 2025. – V.2025. – P.274–278.

9. Elterman V. A. Conductivity of the chloroaluminate melt based on triethylamine hydrochloride / V. A. Elterman, **A. V. Borozdin** // Russ. Met. (Metally) – 2025. – V.2025. – P.1891–1896.

10. Elterman V. A. Transport numbers of ions in the low-temperature aluminum chloride–triethylamine hydrochloride ionic liquid / V. A. Elterman, **A. V. Borozdin**, L. A. Yolshina // Russ. Met. (Metally) – 2025. – V.2025. – P.2036–2042.

11. **Borozdin A. V**. Electrochemical behavior of aluminum-ion batteries based on ionic liquids maximizing the aluminum anode performance / **A. V. Borozdin**, V. A. Elterman, L. A. Yolshina, A. V. Tkachuk // Ionics – 2026. – V.32. – P.621–631.

Тезисы докладов:

1. **Бороздин А. В.** Определение тока обмена на границе алюминий | хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид методом импедансной спектроскопии / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // Сборник статей участников XXIV Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Естественные науки». – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С. 31

2. **Бороздин А. В.** Кинетика электродного процесса в низкотемпературном расплаве $Et_3NHCl–AlCl_3$ / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». – Москва, Россия. – 2022. – С. 790.

3. **Бороздин А. В.** Кинетика электроосаждения алюминия из низкотемпературного расплава $AlCl_3–Et_3NHCl$ / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022». – Минск, Белоруссия. – 2022. – С. 343.

4. **Бороздин А. В.** Исследование изменения концентрации хлоралюминатных ионов методом КР-спектроскопии in situ при катодной поляризации Al электрода / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, Россия. – 2023. – С. 374.

5. **Бороздин А. В.** Электрохимическое исследование алюминий-ионного аккумулятора с использованием графенового катода и электролита на основе гидрохлорида триэтиламина / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Сборник материалов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 291.

6. **Бороздин А. В.** Применение КР-спектроскопии для исследования механизма анодного растворения алюминия в хлоралюминатной ионной жидкости / **А. В. Бороздин**, А. О. Лычагин, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // Проблемы теоретической и

экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 307.

7. **Бороздин А. В.** Коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в хлоралюминтаной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия/ **А. В. Бороздин**, А. О. Лычагин, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 308.

8. Эльтерман В. А. Хлоралюминатные ионные жидкости как электролиты для низкотемпературного алюминий-ионного аккумулятора / В. А. Эльтерман, **А. В. Бороздин**, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина // Сборник тезисов докладов открытого конкурса молодых ученых "Научная высота". – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 16.

9. **Бороздин А. В.** Анодное растворение алюминия в хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид / **А. В. Бороздин**, В. А. Эльтерман, П. Ю. Шевелин, Л. А. Елшина, А. О. Лычагин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, Россия. – 2024. – С. 241.

10. Эльтерман В. А. Вязкость хлоралюминатной ионной жидкости на основе гидрохлорида триэтиламина / В. А. Эльтерман, **А. В. Бороздин**, Л. А. Елшина // Сборник трудов Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус, Россия. – 2024. – С. 309.

11. Эльтерман В. А. Плотность хлоралюминатной ионной жидкости на основе гидрохлорида триэтиламина / В. А. Эльтерман, **А. В. Бороздин** // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия. – 2024. – Т. 4. – С. 161.

12. Эльтерман В. А. Удельная электропроводность хлоралюминатной ионной жидкости на основе гидрохлорида триэтиламина / В. А. Эльтерман, **А. В. Бороздин**, Л. А. Елшина // Сборник трудов Четвертой Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике ЭРАЭ-2025». – Эльбрус, Россия. – 2025. – С. 309.