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

На правах рукописи

Бороздин Алексей Вячеславович

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

Специальность: 1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Л. А. Елшина

Екатеринбург
2026

Оглавление

Введение 4

Глава 1. Получение и аттестация ионных жидкостей 15

1.1 Синтез 19

1.2 Определение ионного состава 20

Выводы к первой главе 25

Глава 2. Физико-химические свойства ионных жидкостей 26

2.1 Термическое поведение 30

2.2 Плотность 36

2.3 Вязкость 45

Выводы к второй главе 49

Глава 3. Транспортные свойства хлоралюминатных ионных жидкостей 52

3.1 Электропроводность 55

3.2 Числа переноса 66

3.3 Диффузия ионов $Al_2Cl_7^-$ 73

Выводы к третьей главе 82

Глава 4. Электрохимическое поведение алюминия в хлоралюминатных ионных жидкостях 85

4.1 Поляризационные характеристики алюминия в хлоралюминатных ионных жидкостях 88

4.2 Механизм электрохимических реакций на границе Al|хлоралюминатная ионная жидкость 96

4.3 Перенос заряда на границе Al|хлоралюминатная ионная жидкость 105

4.4 Определение оптимального состава электролита алюминий-ионного аккумулятора 112

Выводы к четвертой главе 113

Глава 5. Испытания лабораторного макета алюминий-ионного аккумулятора 116
5.1 Сборка лабораторного макета алюминий-ионного аккумулятора 117
5.2 Электрохимические характеристики алюминий-ионного аккумулятора 119
Выводы к пятой главе 133
Заключение 134
Список литературы 137
Приложение 1 158
Приложение 2 159
Приложение 3 160
Приложение 4 161

Введение

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.

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. – 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.

Глава 1. Получение и аттестация ионных жидкостей

Одной из главных особенностей алюминий-ионного аккумулятора (АИА) является использование металлического алюминия в качестве анода. Электрохимическое восстановление алюминия из водных растворов невозможно из-за высокого стандартного электродного потенциала алюминия (-1.663В относительно нормального водородного электрода), превышающего напряжение разложения воды [1]. Поэтому в качестве электролита для АИА необходимо использовать безводные системы, такие как неорганические расплавленные соли [2, 3], электролиты на основе органических растворителей [4-7] или ионные жидкости (ИЖ) [8-17]. ИЖ обладают рядом преимуществ перед перечисленными электролитами, поскольку они позволяют получать алюминий при комнатной температуре, являются негорючими веществами, обладают широким окном электрохимической стабильности (до 4.4 В [18]), а также низкой летучестью, что относит их к классу «зеленых электролитов» [19].

Наиболее широкое применение получили двухкомпонентные хлоридные ИЖ, в общем виде описывающиеся как $AlCl_3$–[K]Cl, (где, K – органический катион), поскольку хлоралюминатные ИЖ обладают более высокой электропроводностью по сравнению с бромидными и иодидными системами [20], а также обладают более низкой температурой плавления [21]. В качестве органического катиона используются пирролидиний [22-25], пиридиний [26, 27], имидазолий [28-33], три- или тетралкиламмоний [22, 23, 34, 35] и фосфоний [35, 36] с различными углеводородными радикалами (R) (Рисунок 1.1). Наиболее подходящими электролитами для применения в АИА являются хлоралюминатные ИЖ на основе 1,3-диалкилимидазолия и гидрохлорида триалкиламмония [37], поскольку они обладают самой высокой электропроводностью и температурным окном существования жидкой фазы по сравнению с другими ИЖ.

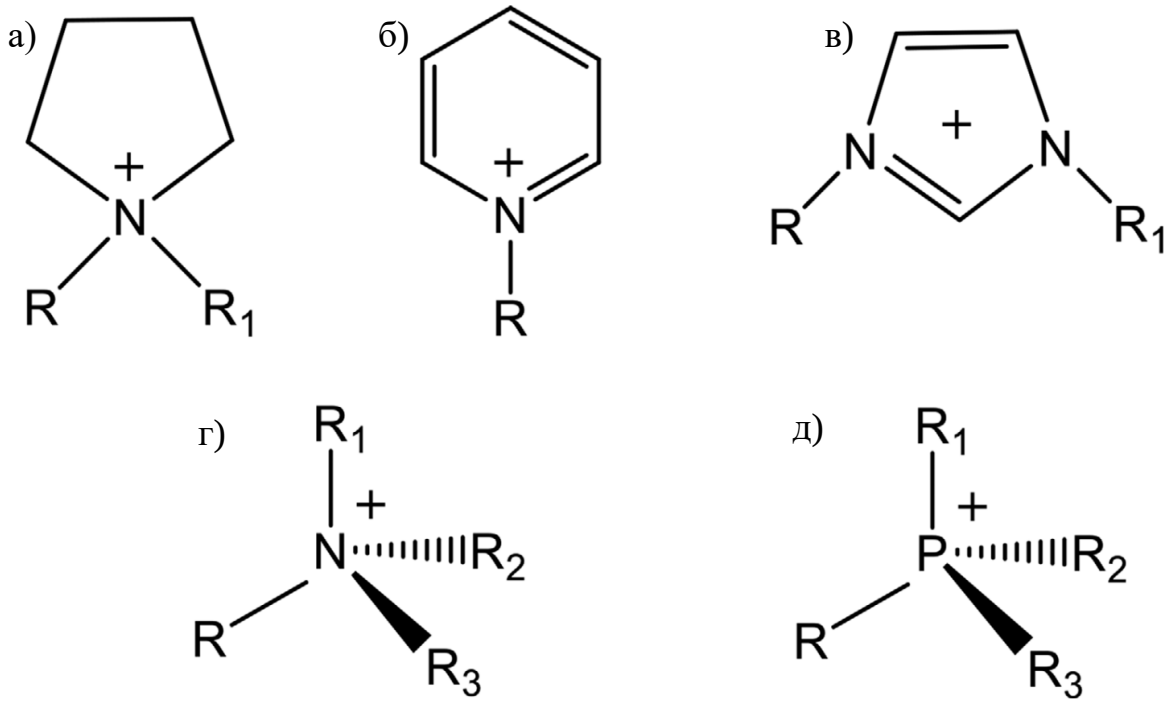


Рисунок 1.1 – Структурные формулы органических катионов, применяемых в ионных жидкостях (R – углеводородный радикал) а) пирролидиний; б) пиридиний; в) имидазолий; г) тетралкиламмоний; д) фосфоний

При взаимодействии трихлорида алюминия с органической солью происходит образование хлоралюминатных частиц $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ и Al_2Cl_6 [20, 38-43]. Концентрация и тип образующихся ионов напрямую зависит от мольного отношения $AlCl_3$ к органической соли (N). ИЖ классифицируются как щелочные, нейтральные и кислые по Льюису в зависимости от N. К щелочным относятся ИЖ, в которых $N<1.0$, при этом в электролите присутствуют органический катион и анионы Cl^- и $AlCl_4^-$. При $N = 1.0$, электролит считается нейтральным и содержит только ионы $[K]^+$ и $AlCl_4^-$. При $N>1.0$ электролит является кислым и в нем присутствует $[K]^+$, $AlCl_4^-$, а также может происходить образование частиц $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ и Al_2Cl_6.

Исследование ионного состава хлоралюминатных ИЖ проводят с помощью спектроскопических методов анализа, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), спектроскопия ядерного магнитного

резонанса (ЯМР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). Аттестация ионного состава ИЖ методом ИК спектроскопии затруднительна, так как колебания хлоралюминатных частиц находятся в основном в диапазоне низких волновых чисел [43]. В работе [39] методом ЯМР спектроскопии было показано присутствие ионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в кислой хлоралюминатной ИЖ. Однако при N>1.7 пики, соответствующие ионам $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$, сливаются, и их разделение, а, следовательно, и интерпретация данных становится затруднительной [44]. Таким образом, ЯМР-спектроскопия применима для определения ионного состава ИЖ только в узком концентрационном диапазоне.

Получение КР-спектров хлоралюминатных ИЖ затруднено, поскольку органические компоненты системы обладают высокой флюоресценцией, что было показано в работах [45, 46]. Для уменьшения флюоресценции КР-спектры снимают в ближней инфракрасной области или используют метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопия). Метод ГКР-спектроскопии позволяет усиливать интенсивность спектров до значений, превышающих флюоресценцию системы, при этом не сдвигая положение пиков [47]. В качестве подложек для ГКР чаще всего используются металлы, такие как золото, серебро, медь и алюминий. Для исследуемых систем наиболее подходящим материалом является алюминий. ГКР-активность алюминия была обнаружена в глубокой ультрафиолетовой области [48, 49], а также в видимой области [50, 51] и в ближнем инфракрасном диапазоне [52].

Впервые метод КР-спектроскопии для исследования ионного состава хлоралюминатных систем был использован в работах [53-54] для изучения бинарных неорганических расплавов $AlCl_3$–NaCl и $AlCl_3$–KCl, а также чистого $AlCl_3$ при температурах 170–300 °C. Результаты работ показали, что чистый расплавленный хлорид алюминия содержит только димер хлорида алюминия Al_2Cl_6, имеющий характерные пики при 104, 119, 166, 219, 290, 341, 440, 512, 608 $см^{-1}$. В бинарных системах при мольном отношении N=1 наблюдается

появление пиков при 121, 186, 268, 350, 490 $см^{-1}$, связанных с образованием аниона $AlCl_4^-$. Увеличение концентрации хлорида алюминия в системе приводит к образованию иона $Al_2Cl_7^-$ с пиками 100, 165, 313, 435 $см^{-1}$. При N = 2.0 – 2.7 на КР спектре наблюдается новый ник при 390 $см^{-1}$, который, вероятнее всего, связан с образованием тройного комплексного иона алюминия $Al_3Cl_{10}^-$. Кроме того, при высоких концентрациях хлорида алюминия в данных системах происходит появление пиков, обусловленных присутствием молекулы-димера Al_2Cl_6, при этом пики, связанные с ионом $AlCl_4^-$, не исчезают даже при очень высоких концентрациях трихлорида алюминия. По результатам исследования было выдвинуто предположение, что в кислых расплавах $AlCl_3$–NaCl и $AlCl_3$–KCl реализуются химические равновесия, описанные уравнениями 1.1-1.4:

$$2Al_2Cl_7^- \leftrightarrow Al_2Cl_6 + 2AlCl_4^-, \quad (1.1)$$

$$Al_2Cl_7^- \leftrightarrow AlCl_4^- + AlCl_3, \quad (1.2)$$

$$2Al_2Cl_7^- \leftrightarrow Al_3Cl_{10}^- + AlCl_4^-, \quad (1.3)$$

$$Al_3Cl_{10}^- \leftrightarrow Al_2Cl_7^- + AlCl_3. \quad (1.4)$$

В работах [39, 55-57] были проведены исследования ионного состава низкотемпературных хлоралюминатных ИЖ на основе диметилсульфония, мочевины и 1-бутилпиридиний хлорида в широком диапазоне N. Характерные пики ионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ имеют идентичные частоты, как и в случае с неорганическими высокотемпературными расплавами. Однако при N = 2.0 в системе происходит полное исчезновение пиков, связанных с ионом $AlCl_4^-$. Пики димера Al_2Cl_6 и ионов $Al_3Cl_{10}^-$ также отсутствуют.

Ионный состав ИЖ $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl методом КР-спектроскопии в литературе подробно изучен. Исследования Эльтермана и Такахаши показали, что при увеличении N от 0.5 до 1.0 происходит увеличение интенсивности пиков, связанных с ионом $AlCl_4^-$, которые достигают предельного значения при N = 1.0 [40, 58-61]. Дальнейшее увеличение N приводит к появлению пиков иона $Al_2Cl_7^-$. При достижении N = 2.0 пики $AlCl_4^-$ полностью исчезают. Положение пиков совпадает с

результатами, описанными выше. Однако происходит появление новых пиков связанных с присутствием органических катионов при 511, 624 и 701 $см^{-1}$ для EMImCl и 603, 625 $см^{-1}$ для BMImCl. Методами теории функционала плотности (ТФП) [40] и молекулярных орбиталей (МО) [62] были рассчитаны положения пиков хлоралюминатных анионов и катиона $EMIm^+$ (таблица 1.1). Теоретические положения пиков хлоралюминатных ионов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работах [58-61] (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Волновые числа ионов $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $EMIm^+$ и $BMIm^+$ ($см^{-1}$), определенные методом теории функционала плотности, методом молекулярных орбиталей и КР-спектроскопией

$AlCl_4^-$			$Al_2Cl_7^-$			$[EMIm]^+$			$[BMIm]^+$		
ТФП [40]	МО [62]	Эксп. [58-61]	ТФП [40]	МО [62]	Эксп. [58-61]	ТФП [40]	МО [62]	Эксп. [58-61]	ТФП [40]	МО [62]	Эксп. [58-61]
-	121	124	-	98	98	505	-	511	-	-	603
-	188	181	-	163	157	603	-	598	-	-	625
349	353	350	310	311	310	-	632	624	-	-	660
-	511	-	431	442	428	-	686	701	-	-	703

Образование анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl было продемонстрированно методом КР-спектроскопии в работах [63, 64]. Однако исследование состава ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl в широком диапазоне N ранее не проводилось.

1.1 Синтез

Был проведен синтез трех хлоралюминатных ИЖ на основе хлорида 1-этил-3-метилимидазолия (EMImCl, 98%, Tokyo Chemical Industry Co., LTD), хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl, 98%, Tokyo Chemical Industry

Co., LTD) и гидрохлорида триэтиламина (Et_3NHCl 98% Tokyo Chemical Industry Co., LTD) в диапазоне N от 0.8 до 2.0. Перед использованием органических солей проводилась дополнительная сушка в вакууме. Хлорид алюминия ($AlCl_3$ 99.99%, безводный порошок, Ланхит) использовали без дополнительной подготовки. Электролит готовили путем медленного добавления трихлорида алюминия к известному количеству органической соли небольшими порциями при постоянном перемешивании и температуре 75℃ для лучшей гомогенизации системы. Синтез проводили внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой сухого аргона (< 0.1 ppm H_2O и O_2). Приготовление электролита проводили непосредственно перед проведением исследований.

1.2 Определение ионного состава

Исследование ионного состава ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl проводили с помощью микроскопа-спектрометра комбинационного рассеяния Renishaw U1000 (Renishaw, Англия), оснащенного монохроматическим лазером мощностью 50 мВт с длиной волны 532 нм. Съемка всех спектров производилась через объектив Olympus (Япония) со стократным увеличением. Сбор данных производили двукратным накоплением сигнала с усреднением в течение 20 секунд каждый. Исследуемые составы ИЖ помещались в кювету, выполненную из кварца, внутри перчаточного бокса. Далее, в ячейку погружали подложку, выполненную из высокочистого алюминия (A5N, 99.999%, Русал, Россия), используемую для усиления сигнала и проводили герметизацию ячейки для предотвращения контакта ИЖ с воздухом.

Стоит отметить, что $AlCl_3$–Et_3NHCl при N, равном 0.9, 1.0, 1.1 и 1.2, при комнатной температуре существовали в твердом состоянии. КР-спектры были получены для твердой и для жидкой фазы. Нагрев ИЖ до температуры 100℃, (что выше температуры плавления) проводили в специальной нагревательной

печи, установленной в спектрометре. Результаты исследования показали, что агрегатное состояние системы не влияет на положение пиков на КР-спектрах. Поэтому отдельно они рассматриваться в работе не будут. Остальные исследуемые составы были жидкими при комнатной температуре.

На рисунке 1.2 представлены КР-спектры, полученные в объеме исследуемого электролита и с поверхности алюминиевой подложки в диапазоне волновых чисел от 50 до 1000 $см^{-1}$. Все экспериментальные спектры были нормализованы относительно пика на 738 $см^{-1}$. На спектрах, полученных из объема электролита, пики, связанные с присутствием каких-либо ионов, практически неотличимы от общего фона. Однако при съемке с поверхности алюминиевой подложки происходит значительное увеличение интенсивности пиков, что подтверждает возможность использования алюминия в качестве подложки для получения ГКР-спектров.

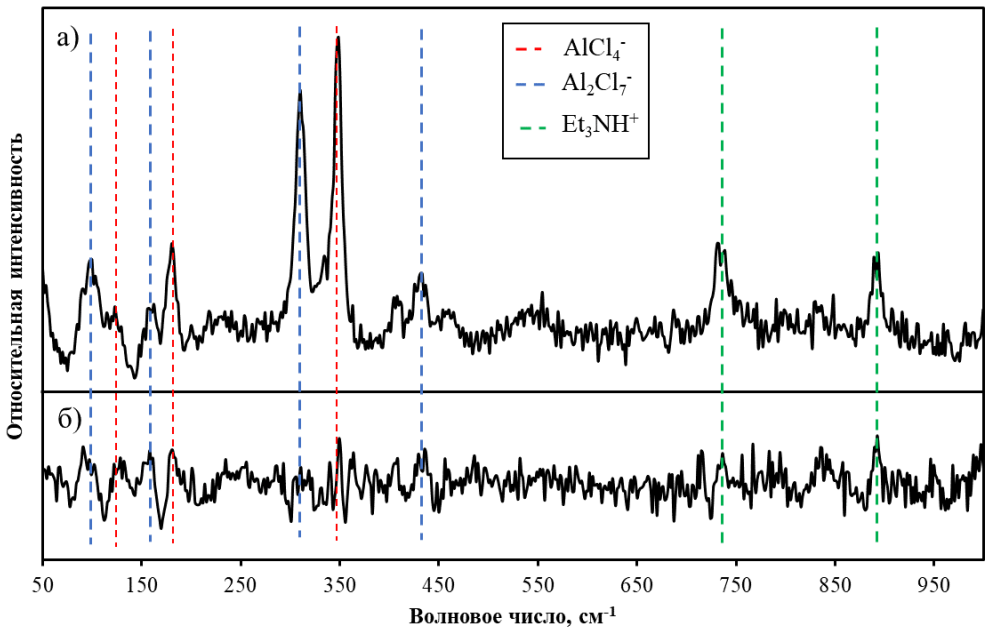


Рисунок 1.2 – Экспериментальные ГКР-спектры, полученные с поверхности алюминиевой подложки (а) и из объема электролита (б) в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.5

На рисунке 1.3 представлены экспериментальные ГКР-спектры, полученные в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при мольных отношениях N = 0.8-1.95.

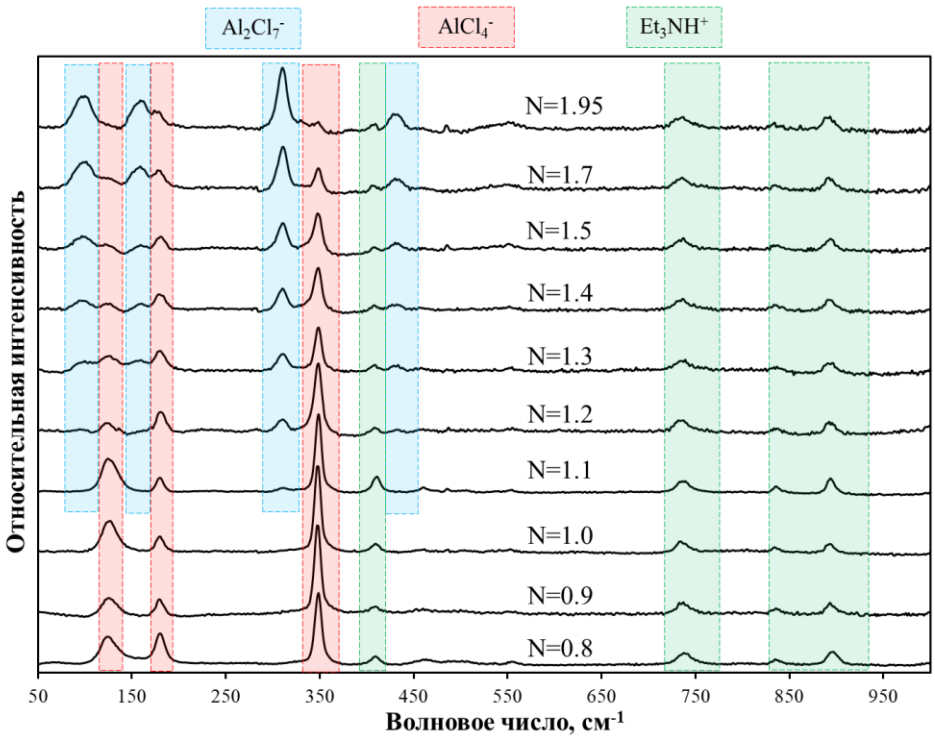


Рисунок 1.3 – ГКР-спектры ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N от 0.8 до 1.95

Спектры ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl содержат полный набор пиков для анионов $AlCl_4^-$ (126, 181, 350 см$^{-1}$) и $Al_2Cl_7^-$ (99, 158, 310, 429 см$^{-1}$), что соответствует результатам работ [63, 64]. Положения пиков хлоралюминатных анионов полностью совпадают с положениями пиков, полученных в других органических ИЖ [55-61] и неорганических расплавах [53, 54], содержащих хлоралюминатные ионы. Можно предположить, что положение пиков хлоралюминатных ионов не зависит от катионного состава системы. Пики при 408, 735, 835, 895 см$^{-1}$, вероятнее всего, обусловлены присутствием катиона Et_3NH^+ [65]. Пики, соответствующие соединениям Al_2Cl_6 и $Al_3Cl_{10}^-$ в изученном концетрационном интервале ИЖ, не обнаружены. В щелочных и нейтральной ИЖ при $N \leq 1.0$, на спектрах присутствуют только пики органического катиона и $AlCl_4^-$. При этом с увеличением N происходит увеличение интенсивности пиков, связанных с ионом $AlCl_4^-$. В кислых ИЖ

(N>1.0) появляются пики, обусловленные присутствием $Al_2Cl_7^-$. Интенсивности пиков $AlCl_4^-$ в кислой области уменьшаются с увеличением N, тогда как для пиков, соответствующих аниону $Al_2Cl_7^-$, наблюдается обратная тенденция.

Также была проведена аттестация ИЖ на основе EMImCl и BMImCl. На рисунке 1.4 представлены ГКР-спектры для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl. Спектры были нормализованы относительно пиков на 596 и 604 $см^{-1}$ для $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, соответственно. На спектрах присутствуют все пики, характерные для анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ и катионов $EMIm^+$, $BMIm^+$ (таблица 1.1). Стоит отметить, что положение пиков хлоралюминатных ионов в имидазолиевых системах идентично положению пиков, полученных для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl. Появление дополнительных пиков не наблюдалось.

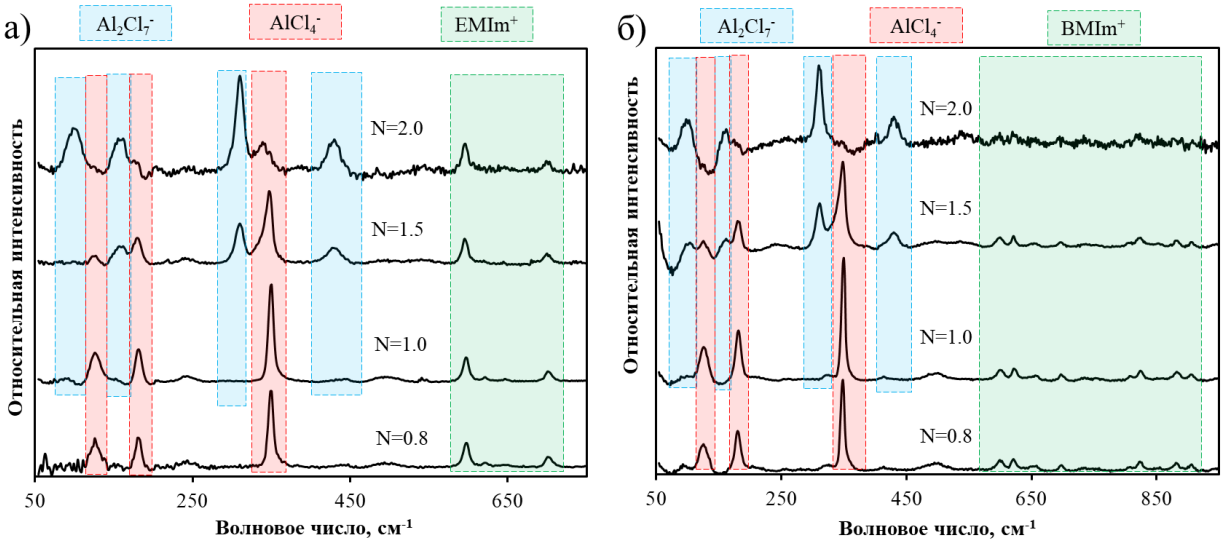


Рисунок 1.4 – ГРК-спектры для ИЖ (а) $AlCl_3$–EMImCl и (б) $AlCl_3$–BMImCl, полученные при различных N

В работе [66] было показано, что отношение интенсивностей пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) для системы $AlCl_3$–EMImCl прямо пропорционально отношению концентраций соответствующих ионов согласно уравнению 1.5.

$$\frac{I_{Al_2Cl_7^-}}{I_{AlCl_4^-}} = K \cdot \frac{C_{Al_2Cl_7^-}}{C_{AlCl_4^-}}, \quad (1.5)$$

где $I_{Al_2Cl_7^-}$, $I_{AlCl_4^-}$ – интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 см$^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 см$^{-1}$); $C_{Al_2Cl_7^-}$, $C_{AlCl_4^-}$ – концентрации ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$; K – коэффициент пропорциональности. На рисунке 1.5 представлены зависимости отношения интенсивностей пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 см$^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 см$^{-1}$) от N для трех систем: $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl. Отношения интенсивностей анионов, полученные в разных электролитах, имеют близкие значения. Следовательно, процесс формирования хлоралюминатных анионов может быть описан суммарными реакциями 1.6 и 1.7:

$$Et_3NHCl + N{\cdot}AlCl_3 \leftrightarrow Et_3NH^+ + N{\cdot}AlCl_4^- + (1\text{-}N){\cdot}Cl^- \quad (1.6)$$

при $0 \leq N \leq 1.0$

$$Et_3NHCl + N{\cdot}AlCl_3 \leftrightarrow Et_3NH^+ + (N\text{-}1){\cdot}Al_2Cl_7^- + (2\text{-}N){\cdot}AlCl_4^- \quad (1.7)$$

при $1.0 \leq N \leq 2.0$

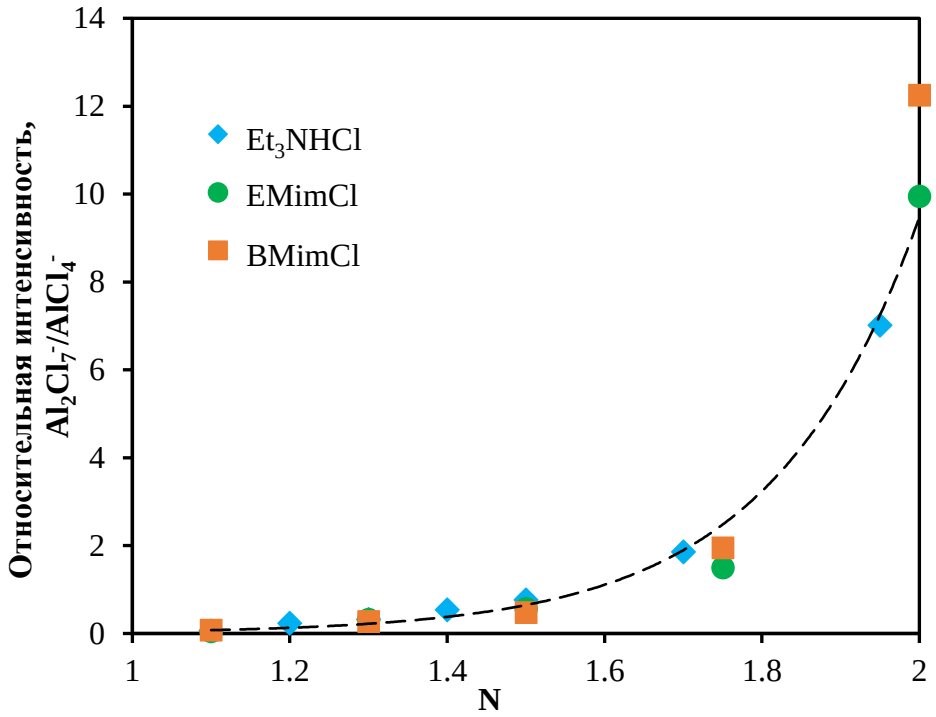


Рисунок 1.5 – Зависимость отношения интенсивностей пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 см$^{-1}$) к $AlCl_4^-$ (350 см$^{-1}$) от N для $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl

Согласно уравнению 1.7 при N = 1.5 концентрации ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ должны быть равны. Однако интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ при N = 1.5 меньше интенсивности пиков $AlCl_4^-$. Такое поведение связано с тем, что рассеивающая способность иона $Al_2Cl_7^-$ меньше, чем рассеивающая способность иона $AlCl_4^-$ [66].

Выводы к первой главе

В главе описан синтез хлоралюминатных ИЖ с N = 0.8-2.0, а также проведены исследования ионного состава полученных ИЖ методом ГКР-спектроскопии. Показано, что алюминий обладает ГКР-активностью в хлоралюминатных ИЖ в видимом диапазоне длин волн. При $N \leq 1.0$ в электролите присутствует катион Et_3NH^+ и анион $AlCl_4^-$. При $N > 1.0$ происходит также формирование аниона $Al_2Cl_7^-$. Интенсивность пиков $Al_2Cl_7^-$ в кислой области монотонно увеличивается с ростом N, а интенсивность пиков $AlCl_4^-$ монотонно уменьшается до нуля при N=2. Проведена аттестация ИЖ $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, которая показала отсутствие примесей. Показано, что положение пиков хлоралюминатных ионов не зависит от катионного состава системы. Интенсивности пиков ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ во всех трех системах изменяются прямо пропорционально изменению концентраций ионов в расплаве. Присутствие частиц Al_2Cl_6, $Al_3Cl_{10}^-$ не обнаружено.

Глава 2. Физико-химические свойства ионных жидкостей

Для разработки и оптимизации химического источника тока важное значение имеют физико-химические свойства электролита, такие как температурное окно существования жидкой фазы, плотность и вязкость. Важным свойством ИЖ, использующихся в АИА, является образование стабильной жидкой фазы при температурах близких к комнатной, что в значительной степени зависит от состава ИЖ. В работах [67, 68] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование влияния концентрации $AlCl_3$ на термическое поведение бинарной системы $AlCl_3$–EMImCl (рисунок 2.1).

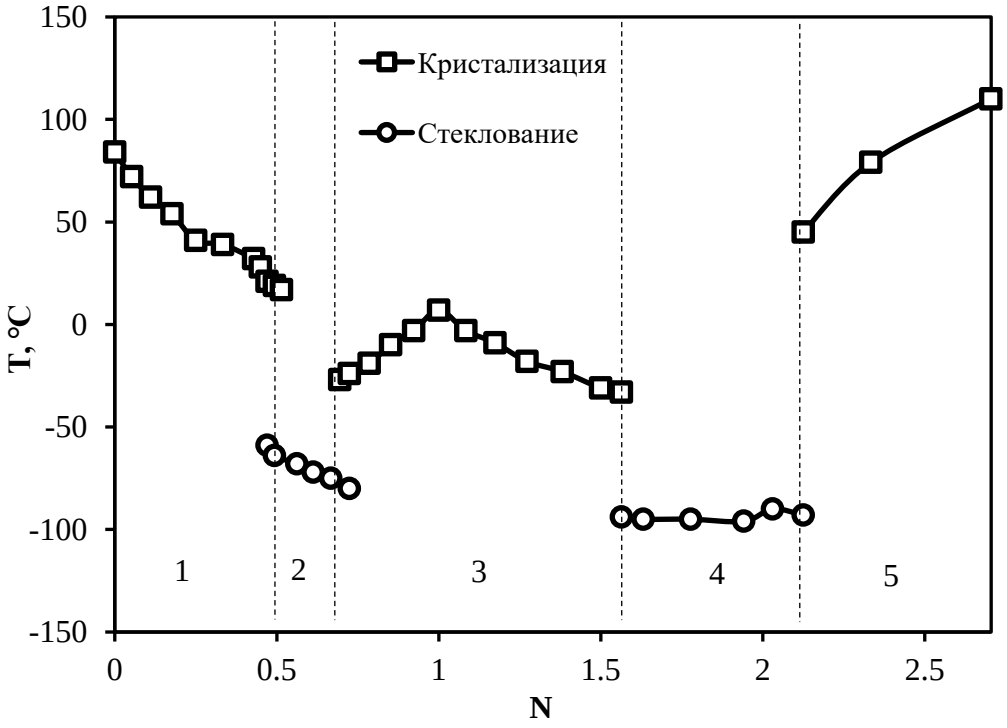


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма системы $AlCl_3$–EMImCl [67]

Полученная фазовая диаграмма [67] может быть разделена на пять областей. В первой третьей и пятой областях наблюдается кристаллизация системы. В областях 2 и 4 кристаллизация отсутствует, однако наблюдается процесс стеклования. Идентичные по форме зависимости температуры

плавления от концентрации $AlCl_3$ были получены в ИЖ на основе бромида этилпиридиния [69] и хлорида 1-бензил-3-метилимидазолия [70].

При сравнении фазовых диаграмм ИЖ с различными органическими катионами наблюдается ряд закономерностей. Во-первых, чем меньше температура плавления индивидуальной органической соли, тем меньше температура плавления бинарной системы. Во-вторых, увеличение длины углеводородного радикала в катионе приводит к уменьшению его температуры плавления [67, 71, 72]. Исходя из описанной закономерности можно предположить, что температура плавления системы $AlCl_3$–BMImCl должна быть ниже, чем температура плавления $AlCl_3$–EMImCl. Но исследований температурного поведения системы $AlCl_3$–BMImCl не проводилось. Существует работа, в которой были определены температуры кристаллизации $AlCl_3$–Et_3NHCl в широком концентрационном диапазоне [73]. Однако хлоралюминатные ИЖ склонны к переохлаждению [67] и экспериментально определяемые температуры кристаллизации и плавления таких жидкостей могут различаться на десятки градусов [44]. Поэтому в качестве температуры фазового перехода обычно используют температуру плавления [67], которая не приведена в данной работе для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl.

Плотность электролита позволяет рассчитать объемные концентрации ионов, находящихся в электролите, которые необходимы для определения электрохимических и транспортных свойств системы [61, 74, 75]. В работе [76] был проведен сравнительный анализ плотности и вязкости более 20 хлоралюминатных ионных жидкостей с различными органическими катионами. Было показано, что в кислотной области ($N \geq 1.0$) увеличение концентрации хлорида алюминия приводит к увеличению плотности системы за счет образования $Al_2Cl_7^-$. Однако влияние органического катиона на плотность ИЖ не так однозначно. Увеличение длины углеводородного радикала так же, как и положение углеводородного радикала, может привести как к увеличению, так и к уменьшению плотности ИЖ. Такое поведение

связано с ассиметричной формой органических катионов, которая препятствует плотной упаковке ионов в электролите, и плотность определяется «сродством» ионов друг к другу [76]. В работе [77] методом теории функционала плотности были рассчитаны оптимальные геометрические расположения хлоралюминатных анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ с катионами метилимидазолия ($[HMIm]^+$) и $[BMIm]^+$, и длины водородных связей между атомами H и Cl (рисунок 2.2). Показано, что катион $[HMIm]^+$ обладает большим сродством с анионами $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ и меньшими расстояниями между молекулами вследствие чего плотность ИЖ $AlCl_3$–HMImCl больше, чем у $AlCl_3$–BMImCl несмотря на то, что молярная масса BMImCl значительно больше, чем у HMImCl.

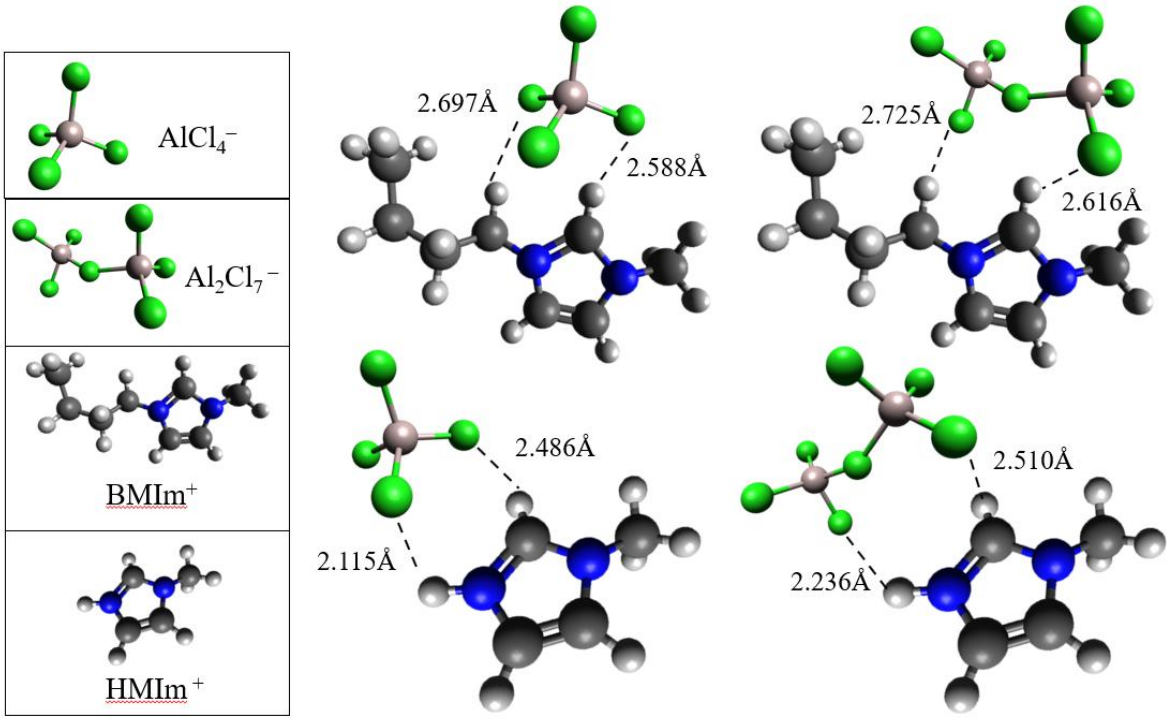


Рисунок 2.2 – Оптимальное геометрическое расположение ионов в ИЖ $AlCl_3$–BMImCl (а, б) и $AlCl_3$–HMImCl (в, г) с указанием длины водородных связей между атомами H и Cl

Значения плотности систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl в широком концентрационном N=0.8-2.0 и температурном диапазонах 0–100 °C были

исследованы в различных работах дилатометрическим, пикнометрическим и вибрационным методами [59, 61, 67, 74-78]. Плотности ИЖ изменяются в диапазоне от 1.157 до 1.406 г·см$^{-3}$ при температурах от 25 до 100 °C и увеличиваются с ростом концентрации $AlCl_3$. При этом значения плотности, полученные различными методами, совпадают в пределах погрешности измерений. Было экспериментально доказано, что плотность в диапазоне концентраций N=1.0-2.0 обладает свойством аддитивности. Плотности $AlCl_3$–Et_3NHCl были измерены вибрационным методом в узком концентрационном диапазоне при температуре 25 °C и составили 1.265 – 1.213 г·см$^{-3}$ для N=1.4–1.95 соответственно [79]. Увеличение концентрации трихлорида алюминия в системе также приводит к увеличению плотности системы.

Динамическая вязкость – важный физико-химический параметр ИЖ, в значительной степени определяющий транспортные свойства системы. Согласно литературным данным, ион-ионное взаимодействие оказывает непосредственное влияние на вязкое движение ионов в ИЖ. При этом вклад в общее ион-ионное взаимодействие вносят кулоновские взаимодействия, водородные связи и Ван-дер-Вальсовы силы, соотношение которых зависит от вида катиона [80, 81]. Вязкость хлоралюминатных ИЖ уменьшается с увеличением концентрации $AlCl_3$, что вероятнее всего объясняется уменьшением кулоновского взаимодействия, за счет меньшей симметрии и уменьшения плотности заряда $Al_2Cl_7^-$ по сравнению с $AlCl_4^-$ [76]. Можно было ожидать, что увеличение длины углеводородной цепи органического катиона будет приводить к уменьшению вязкости системы за счет уменьшения кулоновского взаимодействия, так как увеличение длины радикала приводит к уменьшению количества молекул на единицу объема и к уменьшению плотности заряда катиона. Однако экспериментальные данные показали, что увеличение длины радикала приводит к увеличению вязкости электролита [59, 76, 77, 82]. Такое поведение может быть связано с большим вкладом Ван-дер-Вальсовых сил в процесс вязкого движения молекул по сравнению с силами кулоновского взаимодействия и водородных связей [77]. Увеличение

температуры приводит к уменьшению вязкости ИЖ для всех исследованных в литературе систем, но полученные температурные зависимости не подчиняются закону Аррениуса и могут быть описаны только уравнением Фогеля-Таммана-Фульчера.

Динамическая вязкость хлоралюминатных ИЖ на основе $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl подробно изучена в литературе в широком концентрационном и температурном диапазонах различными методами. Показано, что вязкость ИЖ изменяется в диапазоне 28.28–12.24 мПа·с для $AlCl_3$–EMImCl при N = 0.8–2.0 [59,61,67,78] и 56.67–18.78 мПа·с для $AlCl_3$–BMImCl при N = 0.8–2.0 [59,67,77] при комнатной температуре. При этом концентрационные зависимости вязкости сохраняются во всем температурном диапазоне. Однако динамическая вязкость $AlCl_3$–Et_3NHCl исследована только в узком концентрационном диапазоне [79], а температурная зависимость вязкости ИЖ на основе триэтиламина гидрохлорида не изучалась.

2.1 Термическое поведение

Для изучения термического поведения исследуемых ионных жидкостей в широком диапазоне N от 0.8 до 1.95 использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили в алюминиевом тигле, поскольку алюминий устойчив к воздействию хлоралюминатных ИЖ, с использованием калориметра DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) со скоростью сканирования 5 °C·мин$^{-1}$. Для получения ДСК кривых все исследованные ИЖ сначала охлаждали с помощью жидкого азота от 35 до -100 °C с выдержкой в 10 минут при конечной температуре, затем нагревали до температуры 100 °C. Измерительную ячейку продували высокочистым аргоном со скоростью 30 мл·мин$^{-1}$. Величина систематической погрешности измерений ДСК составляет 0.2 °C. Полученные результаты обрабатывали в компьютерной программе NETZSCH Proteus.

На рисунках 2.3–2.4 представлены ДСК кривые $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 0.8, 1.0, 1.7, 1.95. Кривые ДСК в концентрационном диапазоне от N=0.8 до N=1.5 имеют два экзотермических пика на кривых охлаждения и два эндотермических пика на кривых нагрева, связанных процессом кристаллизации и плавления ИЖ (рисунок 2.3а) [83]. В щелочной области увеличение концентрации хлорида алюминия приводит к сдвигу пиков в область больших температур до достижения пикового значения при N=1.0. В кислой области с увеличением концентрации хлорида алюминия в расплаве происходит смещение положения пиков в область более низких температур.

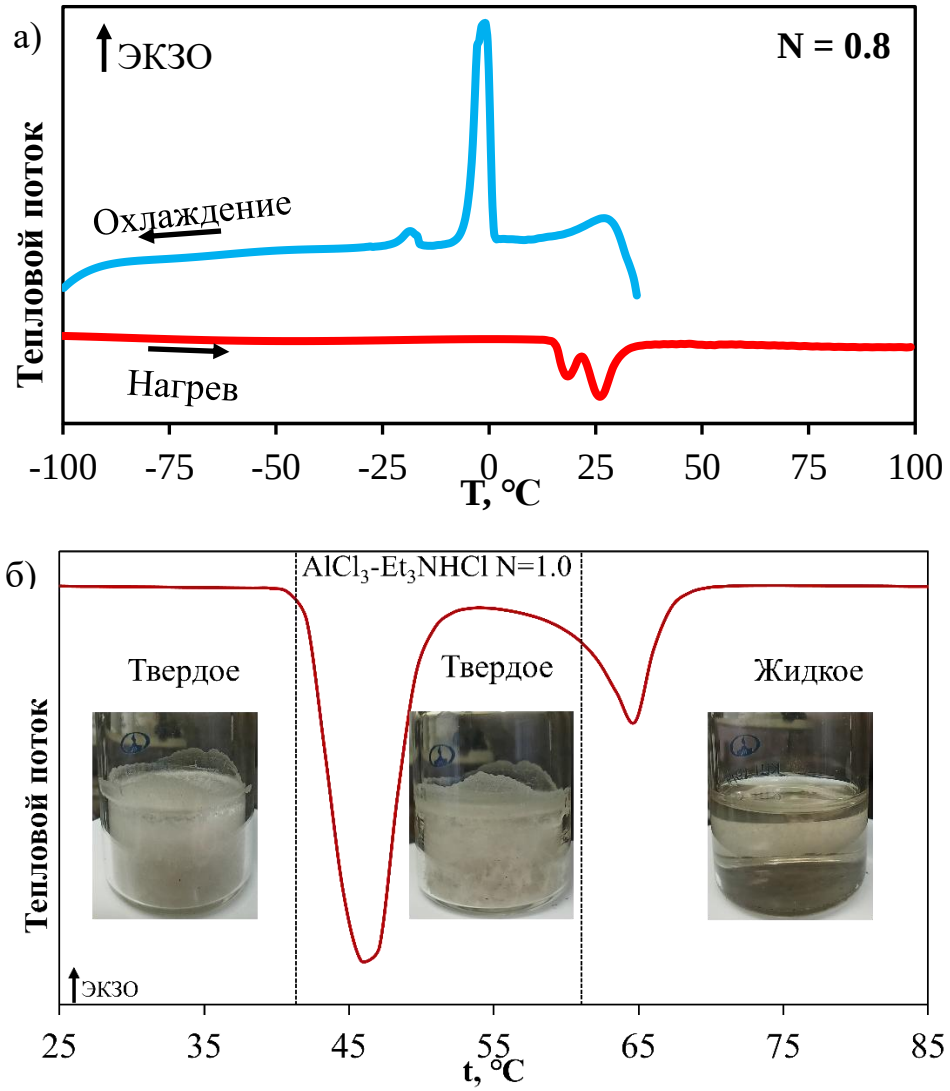


Рисунок 2.3 – а) Кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении $AlCl_3$–Et_3NHCl с N = 0.8; б) Результаты визуально-политермического анализа для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl с N = 1.0

Два эндотермических пика на кривых ДСК также можно наблюдать при нагревании изотермически закристаллизованных полимеров [84]. В работе [85] на основании данных ^{1}H и ^{13}C ЯМР было показано, что в ИЖ $AlCl_3$–EMImCl катион 1-этил-3-метилимидазолия координирован с двумя анионами пятью возможными вариантами, образуя олигомерные цепочки чередующихся катионов и анионов. Вероятно, подобная олигомерная структура с возможным проявлением характерных свойств полимеров образуется в ИЖ на основе Et_3NHCl. При этом появление двух пиков на ДСК спектрах с большой долей вероятности связано с образованием олигомерных структур с различной термодинамической устойчивостью.

При охлаждении ИЖ с N=1.7 и 1.95 на ДСК кривых, изображенных на рисунке 2.4, не наблюдается экзотермических пиков. Однако для ИЖ с N=1.7 экзотермический и эндотермический пики появляются при нагреве, которые связаны с холодной кристаллизацией и плавлением ИЖ, соответственно [86, 87]. На ДСК кривых ИЖ с N = 1.95 при нагреве появляется широкий экзотермический пик. Наличие такого пика может быть связано с стеклованием ИЖ при низких температурах. Подобный вид ДСК кривых также наблюдался для ИЖ $AlCl_3$–EMImCl [87, 88].

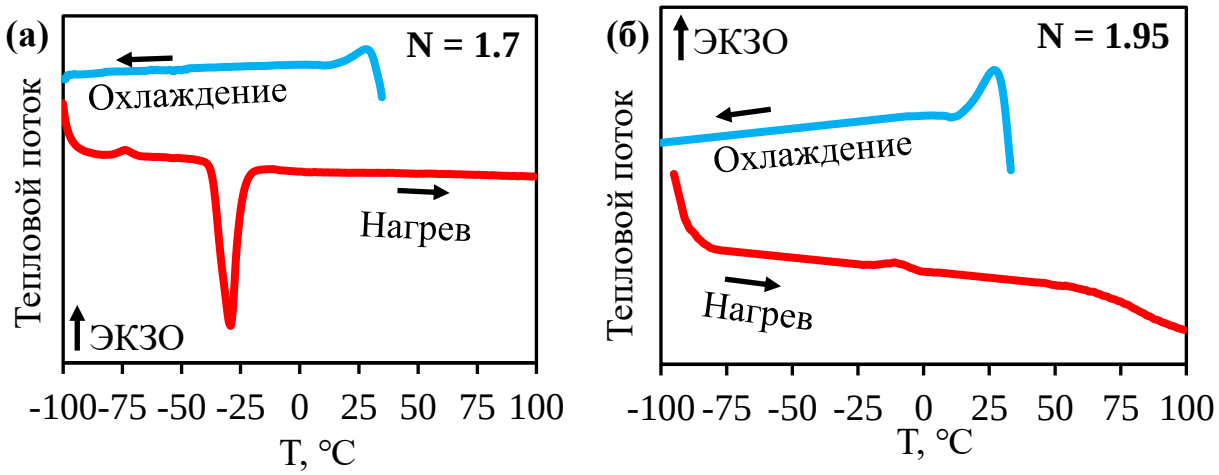


Рисунок 2.4 – Кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении $AlCl_3$–Et_3NHCl с N = 1.7 (а) и 1.95 (б)

Известно, что скорость нагревания почти не влияет на температуру начала пика плавления ИЖ [67], что нельзя сказать о температуре пика кристаллизации [73]. Поэтому температурой фазового перехода принято считать температуру плавления [67]. Однако при наличии нескольких эндотермических пиков на ДСК кривой начало пика при меньшей температуре может не соответствовать плавлению системы. На основании данных визуально-политермического анализа (рисунок 2.3б), при температуре начала первого пика на ДСК кривых ИЖ при N = 0.8-1.5 находятся в твердом состоянии, что не противоречит предположению об образовании олигомерных структур с различной термодинамической стабильностью. Однако при достижении температуры начала второго пика наблюдается плавление системы. Поэтому при построении фрагмента фазовой диаграммы ИЖ в качестве температуры плавления были взяты температуры начала второго эндотермического пика. На рисунке 2.5 представлен фрагмент фазовой диаграммы ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N от 0.8 до 1.95.

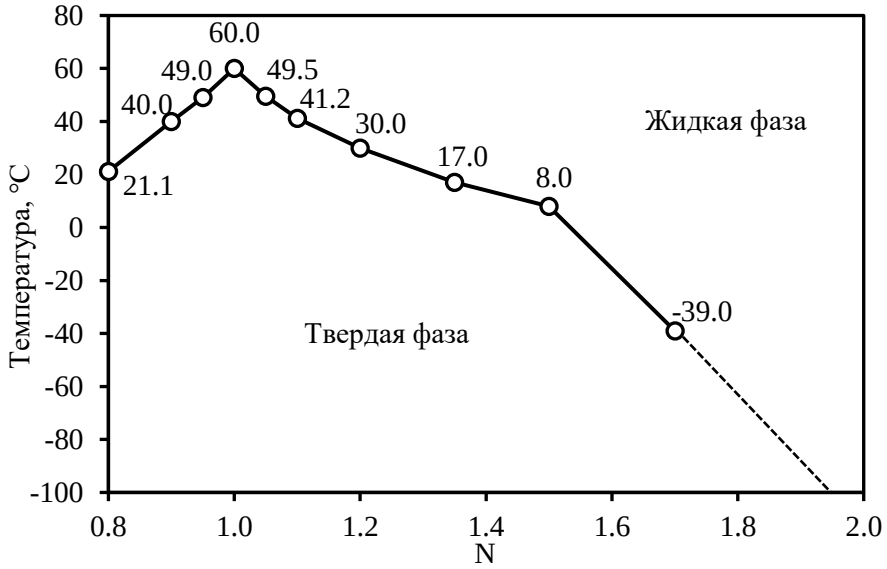


Рисунок 2.5 – Фрагмент фазовой диаграммы ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N от 0.8 до 1.95

Вид фрагмента фазовой диаграммы ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl аналогичен диаграмме для $AlCl_3$–EMImCl [67]. Самой высокой температурой плавления

для данных смесей обладает ИЖ с N = 1.0. При высоких содержаниях хлорида алюминия в ИЖ $AlCl_3$–EMImCl (1.6<N<2.0) и $AlCl_3$–Et_3NHCl (N = 1.95) не было обнаружено кристаллизации ИЖ, происходило только стеклование. Таким образом, кислые хлоралюминатные ИЖ при высоком содержании хлорида алюминия склонны к стеклованию при отрицательных температурах.

Были получены ДСК спектры для системы $AlCl_3$–BMImCl в широком концентрационном диапазоне N от 0.9 до 2.0. На рисунке 2.6 представлены характерные ДСК спектры, полученные при N = 1.0 и 1.1. Пик на ДСК кривых в исследуемом температурном интервале наблюдался только для состава с N = 1.0 (рисунок 2.6а). Даже при незначительном изменении концентрации хлорида алюминия в большую или меньшую сторону пики исчезают (рисунок 2.6б).

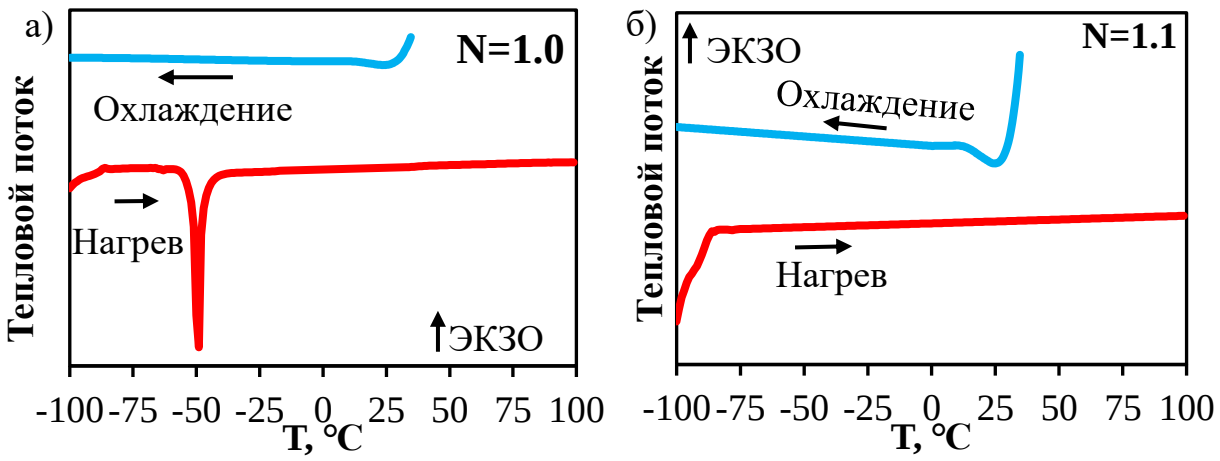


Рисунок 2.6 – Кривые ДСК системы $AlCl_3$–BMImCl полученные при N = 1.0 (а) и при N=1.1 (б)

Так же, как и в случаях с EMImCl и Et_3NHCl, наибольшей температурой плавления обладает смесь с мольным отношением N=1.0. При охлаждении системы на ДСК спектрах отсутствуют какие-либо пики. Однако при нагревании на спектре появляется один ярко выраженный эндотермический пик с началом при -52 °C, связанный с процессом плавления системы. Можно предположить, что затвердевание системы происходит во время выдержки при

-100°C в течение 10 минут. Результаты ДСК хорошо согласуются с визуально-политермическим анализом, который показал отсутствие каких-либо фазовых переходов при температурах до -40 °C. Температура -40°C связана с ограничениями прибора TC45E (Huber, Германия). Можно сделать вывод, что температура кристаллизации в системе $AlCl_3$–BMImCl находится ниже -100 °C в широком концентрационном диапазоне, что хорошо согласуется с литературными данными [67].

На рисунке 2.7 представлена диаграмма, на которой изображены температуры плавления ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl при N=1.0 и молярные массы органических катионов. Молярная масса катиона увеличивается в ряду Et_3NHCl<EMImCl<BMImCl. Концентрация N=1.0 была выбрана для сравнения температур плавления ИЖ, поскольку при данной концентрации для всех трех систем наблюдается пик температуры плавления системы. Можно заметить, что увеличение молярной массы органического катиона в ряду BMImCl>EMImCl>Et_3NHCl приводит к уменьшению температуры плавления системы от 60°C до -52°C.

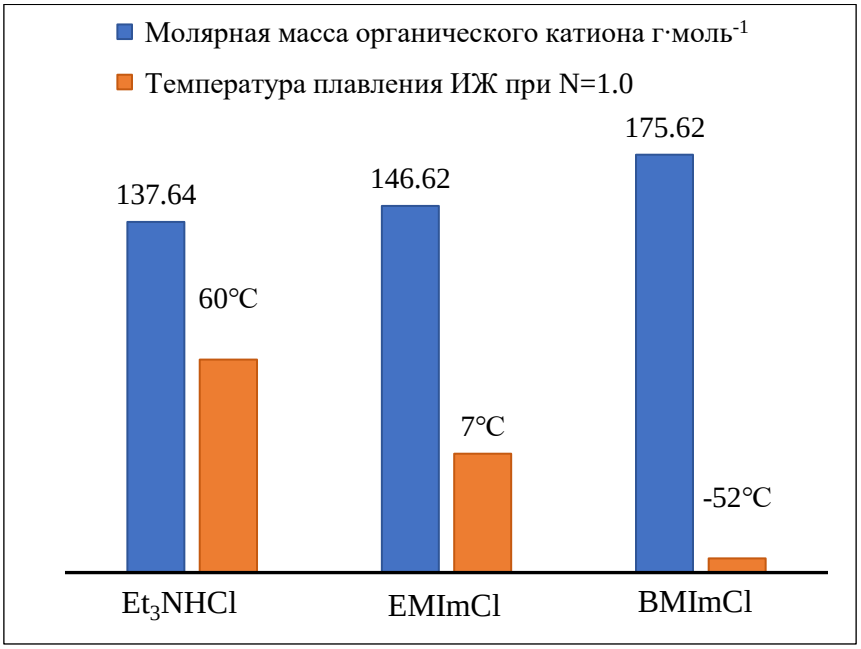


Рисунок 2.7 – Температуры плавления ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl при N=1.0 (оранжевый столбец) и молярные массы органических катионов (синий столбец)

ИЖ на основе EMImCl имеют стабильную жидкую фазу при комнатной температуре (t=25 °C) в диапазоне N=0.5-2.0, тогда как концентрационное окно стабильной жидкой фазы у системы Et_3NHCl значительно уже и составляет N=1.4-1.95 (рисунок 2.5). С точки зрения применения электролитов для использования в аккумуляторах, работающих при температурах ниже -40°C, наиболее подходящим ИЖ является ИЖ на основе BMImCl, так как она имеет температуру плавления ниже -52 °C во всем концентрационном диапазоне. Однако при рассмотрении фазовых диаграмм систем $AlCl_3$–Et_3NHCl и $AlCl_3$–EMImCl (рисунки 2.1 и 2.5) можно заметить, что температура плавления данных ИЖ находится ниже -39 °C при N=1.7. Следовательно, ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl с высоким содержанием $AlCl_3$ также могут быть использованы в аккумуляторах при отрицательных температурах.

2.2 Плотность

Плотность ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl определяли дилатометрическим методом. Измерительная ячейка представляет собой кварцевую пробирку (рисунок 2.8а). Калибровку ячейки проводили дистиллированной водой при температурах 0–100 °C. Массу электролита в ячейке определяли с помощью аналитических весов AND GH-202 (Япония). Измерения при повышенной температуре проводили внутри нагревательной печи, расположенной в перчаточном боксе с атмосферой высокочистого аргона. Для наблюдения за положением мениска в печи были установлены кварцевые окна. Измерения при температуре ниже комнатной проводили в атмосфере воздуха, поэтому ячейку заполняли электролитом и герметизировали внутри перчаточного бокса. Охлаждение дилатометра осуществляли с помощью водно-спиртового раствора, в который был погружен охладитель TC45E (Huber, Германия) с датчиком температуры Pt100. Равномерное распределение температуры в водно-спиртовом теплоносителе обеспечивали за счет непрерывного перемешивания с помощью магнитной мешалки. Для контроля температуры в

обоих случаях использовалось два термометра (хромель-алюмелевая термопара и ртутный термометр), расположенных непосредственно в измерительной области. Катетометр В-630 с ценой деления 0.001 см использовался для осуществления контроля за положением мениска в дилатометре.

Плотность ИЖ определяли по формуле (2.1):

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h}, \tag{2.1}$$

где ρ – плотность ИЖ, г·см$^{-3}$; m – масса электролита, г; h – высота мениска, см; r – внутренний радиус дилатометра, см.

Погрешность измерения всех физико-химических величин определяли по методу вычисления погрешности косвенных измерений:

$$\Delta H(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial H}{\partial x_i}\Delta x_i\right)^2}, \tag{2.2}$$

где, x_i – погрешность измерения величины; H – физическая величина, рассчитанная непосредственно из измеряемых величин.

На рисунке 2.8б представлены экспериментальные температурные зависимости плотности системы $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных концентрациях $AlCl_3$ N=0.7–1.95. Плотность ИЖ уменьшается с увеличением температуры за счет термического расширения системы. Температурные зависимости плотности имеют линейный вид во всем концентрационном диапазоне и могут быть описаны уравнением типа:

$$\rho = \rho_0 - k \cdot t, \tag{2.3}$$

где, ρ_0 – плотность ИЖ при t→0 °С, г·см$^{-3}$; t – температура, °С; k – температурный коэффициент, г·см$^{-3}$·°С$^{-1}$. Рассчитанные параметры уравнения ρ_0 и k представлены в таблице 2.1.

Среднее отклонение значений, рассчитанных по уравнению 2.3, от экспериментальных данных определяли по формуле [67, 77, 78, 89]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\sum \rho_{\text{теор}} - \rho_{\text{эксп}})^2}{n - p}}\ , \qquad (2.4)$$

где, $\rho_{эксп}$ и $\rho_{теор}$ – экспериментальные значения плотности и рассчитанные по уравнению 2.3, г·см$^{-3}$; σ – стандартное отклонение; n – количество экспериментальных точек; p – количество параметров в уравнении аппроксимации. Среднее отклонение для всех измерений составило ± 0.001 г·см$^{-3}$.

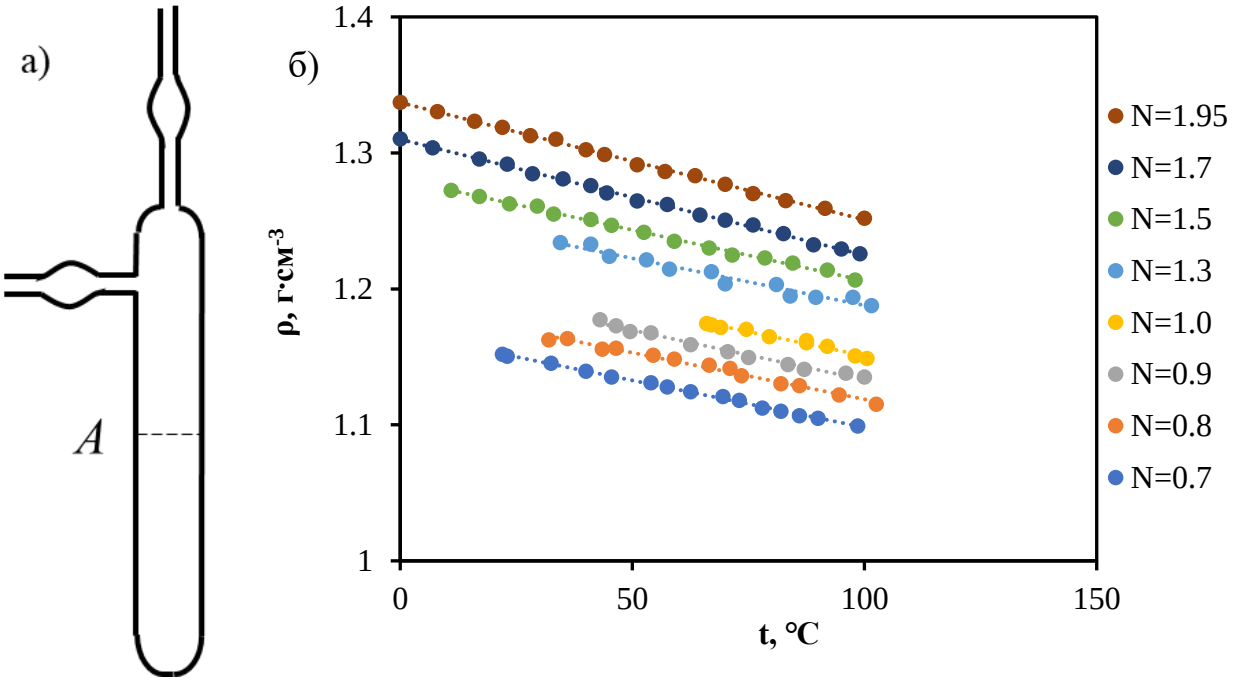


Рисунок 2.8 – а) Дилатометр; б) Зависимости плотности ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl от температуры при различных N=0.7–1.95

Значения плотностей в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl с различным содержанием трихлорида алюминия, определенные из температурных зависимостей (рисунок 2.8) при N = 0.7–1.95 и t = 25–100 °C, представлены на рисунке 2.9. Плотности ИЖ изменяются в диапазоне от 1.15 до 1.31 г·см$^{-3}$ при t = 25 °C и увеличении N от 0.7 до1.95.

Для расчета погрешности измерения плотности уравнение (2.2) принимает вид, соответствующий уравнению 2.5. Абсолютная погрешность не

превышает 0.006 г·см$^{-3}$ для всех измерений. Результаты расчётов представлены в приложении 1.

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{2m}{\pi h r^3}\Delta r\right)^2 + \left(\frac{m}{\pi r^2 h^2}\Delta h\right)^2}, \quad (2.5)$$

Таблица 2.1 – Параметры ρ_0 и k для уравнения 2.3

N	ρ_0, г·см$^{-3}$	$10^4 \cdot k$, г·см$^{-3}$·°C^{-1}
0.7	1.17	6.912
0.8	1.19	6.854
0.9	1.20	7.291
1.0	1.22	7.092
1.3	1.26	6.927
1.5	1.28	7.463
1.75	1.31	8.520
1.95	1.34	8.623

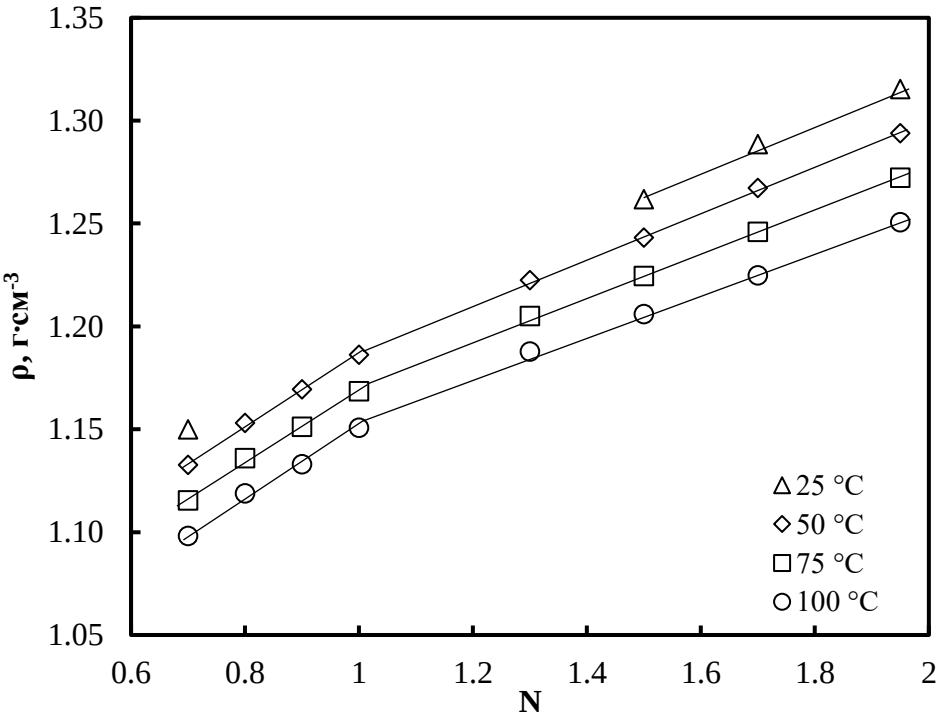


Рисунок 2.9 – Зависимость плотности ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl от N при различных температурах

Измерения проводили только в электролитах, имеющих стабильную жидкую фазу при заданной температуре. Значения плотности при t=25 °C и N =0.8-1.4 на рисунке 2.9 не представлены, поскольку их температура плавления близка к 25 °C (рисунок 2.5). Значения плотности ИЖ, полученные в данной работе, близки к значениям плотностей, полученным в работе [79] при температуре 25 °C. Как видно из рисунков 2.8 и 2.9, плотность ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl увеличивается с повышением содержания трихлорида алюминия в расплаве. Согласно уравнению 1.6, в щелочной области при увеличении N происходит увеличение концентрации $AlCl_4^-$ и уменьшение концентрации хлорид-ионов Cl^-. Замещение более легкого иона Cl^- на более тяжелый $AlCl_4^-$ приводит к увеличению плотности системы. В кислой области анионы Cl^- отсутствуют. Однако согласно данным Рамановской спектроскопии и уравнению 1.7, увеличение N приводит к увеличению концентрации более тяжелых ионов $Al_2Cl_7^-$ и уменьшению концентрации более легких $AlCl_4^-$, что также вызывает увеличение плотности. Зависимость ρ-N имеет разные углы наклона для диапазонов $0.7 \leq N \leq 1.0$ и $1.0 \leq N \leq 1.95$, при этом данная тенденция сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне. Подобный вид зависимости наблюдается также и для хлоралюминатных ИЖ на основе EMImCl и BMImCl [59]. Вероятно, данный перегиб связан со структурными изменениями ИЖ при варьировании мольной доли хлорида алюминия в ИЖ за счет образования разных ионных связей [85]. В щелочных ИЖ могут образовываться фрагменты олигомерных цепей, такие как $\cdot\cdot\ Cl^- — Et_3NH^+ — Cl^-\ \cdot\cdot$, $\cdot\cdot\ Cl^- — Et_3NH^+ — AlCl_4^-\ \cdot\cdot$, $\cdot\cdot\ AlCl_4^- — Et_3NH^+ — AlCl_4^-\ \cdot\cdot$. В нейтральной ИЖ, при равенстве молей гидрохлорида триэтиламина и хлорида алюминия в ИЖ должны образовываться соединения $\cdot\cdot\ AlCl_4^- — Et_3NH^+ — AlCl_4^-\ \cdot\cdot$. В кислых ИЖ отсутствует анион Cl^- и появляется анион $Al_2Cl_7^-$. Поэтому в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при N=1.0-2.0 образуются $\cdot\cdot\ AlCl_4^- — Et_3NH^+ — AlCl_4^-\ \cdot\cdot$, $\cdot\cdot\ AlCl_4^- — Et_3NH^+ — Al_2Cl_7^-\ \cdot\cdot$, $\cdot\cdot\ Al_2Cl_7^- — Et_3NH^+ — Al_2Cl_7^-\ \cdot\cdot$. При этом структуры с Cl^- отличаются от структуры $AlCl_4^-$ в большей степени, чем $AlCl_4^-$

от $Al_2Cl_7^-$. Зависимости ρ-N могут быть описаны линейно отдельно для щелочных и кислых электролитов.

На основании ГКР-спектроскопии (рисунок 1.3) $AlCl_3$–Et_3NHCl с N=1.0-2.0 можно представить как смесь двух органических солей $[Et_3NH^+][AlCl_4^-]$ и $[Et_3NH^+][Al_2Cl_7^-]$. Тогда при N = 1 электролит содержит только $[Et_3NH^+][AlCl_4^-]$, а при N = 2.0 – только $[Et_3NH^+][Al_2Cl_7^-]$. Следовательно можно принять, что плотность соли $[Et_3NH^+][AlCl_4^-]$ равна плотности ИЖ при N=1.0, а плотность соли $[Et_3NH^+][Al_2Cl_7^-]$ равна плотности ИЖ при N = 2.0. Тогда плотность ИЖ в кислой области можно описать как сумму плотностей соли $[Et_3NH^+][AlCl_4^-]$ и $[Et_3NH^+][Al_2Cl_7^-]$, умноженную на их мольную долю в расплаве (уравнение 2.6).

$$\rho = x_4 \cdot \rho_4 + x_7 \cdot \rho_7, \qquad (2.6)$$

где, ρ – плотность ИЖ г·см$^{-3}$; ρ_4 – плотность электролита при N=1.0, г·см$^{-3}$; ρ_7 – плотность электролита при N=2.0, г·см$^{-3}$; x_4, x_7 – мольная доля солей $[Et_3NH^+][AlCl_4^-]$ и $[Et_3NH^+][Al_2Cl_7^-]$, соответственно. Результаты расчета плотности по уравнению 2.6 и экспериментально измеренные плотности при температурах 25, 50, 75 и 100°С представлены на рисунке 2.10.

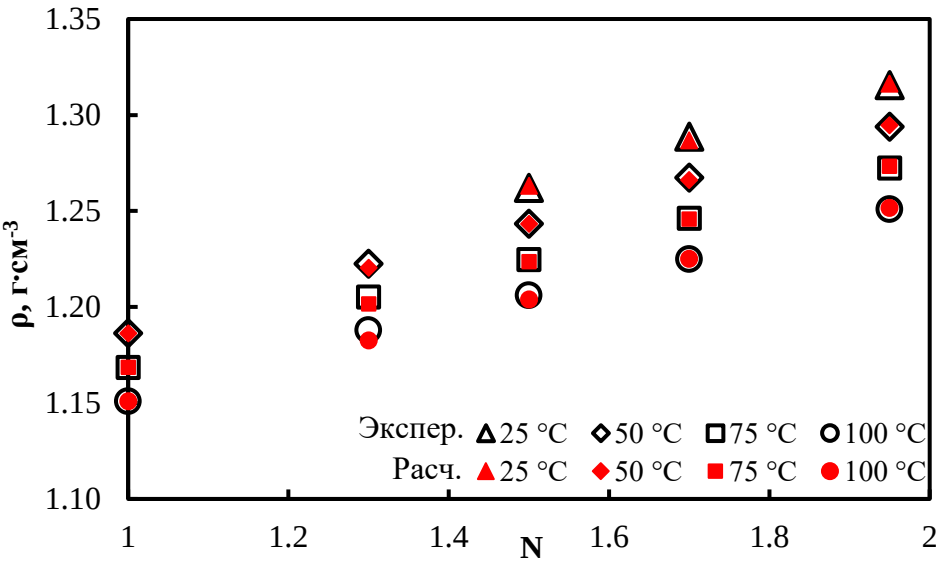


Рисунок 2.10 – Экспериментальные и рассчитанные по уравнению 2.6 значения плотности $AlCl_3$–Et_3NHCl при разных концентрациях и температурах

Средние отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями составило 0.001 г·см$^{-3}$, что составляет 0.07%. Следовательно, плотность кислых ИЖ можно считать аддитивным свойством.

Поскольку наибольший интерес для использования в АИА представляют кислые ИЖ, расчет концентраций будет проведен в диапазоне N=1.0–2.0. Образование иона $Al_2Cl_7^-$ в кислотной области можно записать как реакцию взаимодействия иона $AlCl_4^-$ с избыточным количеством $AlCl_3$. Уравнение реакции будет иметь вид:

$$AlCl_4^- + AlCl_3 \rightarrow Al_2Cl_7^-. \quad (2.7)$$

Тогда концентрация иона $AlCl_4^-$ будет уменьшаться пропорционально увеличению концентрации иона $Al_2Cl_7^-$, что подтверждается результатами КР спектроскопии в соответствии с предложенным уравнением 1.7. Зная плотность ИЖ и предполагая, что диссоциация ионов в расплаве протекает полностью, можно рассчитать концентрации ионов в расплаве. Поскольку расплав полностью состоит из ионов и не содержит растворителя, концентрацию ионов в ИЖ можно записать как:

$$C_i = x_i / V_м, \quad (2.8)$$

$$V_\text{M} = \frac{x_{AlCl_3} \cdot M_{AlCl_3} + x_R \cdot M_k}{\rho}, \quad (2.9)$$

где C_i – концентрация i-го компонента, моль·см$^{-3}$; x_i – мольная доля i-го компонента; $V_м$ – молярный объем расплава, см^3·моль$^{-1}$; M_{AlCl3} и M_k – молярная масса $AlCl_3$ и органического компонента, соответственно, г·моль$^{-1}$. Подставляя уравнение 2.9 в уравнение 2.8 и выражая мольную долю через N, получим следующие уравнения для каждого компонента расплава:

$$C_{AlCl_4^-} = \frac{(2-N)\cdot \rho}{N \cdot M_{AlCl_3} + M_k} \quad (2.10)$$

$$C_{Al_2Cl_7^-} = \frac{(N-1)\cdot \rho}{N \cdot M_{AlCl_3} + M_k} \quad (2.11)$$

$$C_{k^+} = \frac{\rho}{N \cdot M_{AlCl_3} + M_k} \quad (2.12)$$

Данные уравнения справедливы для любой двухкомпонентной хлоралюминатной органической ИЖ в диапазоне N = 1.0-2.0. Результаты расчетов концентрации ионов в ИЖ, а также относительные интенсивности (ОИ) пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) к $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$), измеренные при помощи метода ГКР-спектроскопии, сопоставлены на рисунке 2.11. Результаты расчетов показывают, что с увеличением содержания $AlCl_3$ в расплаве растет концентрация $Al_2Cl_7^-$ и уменьшается концентрация $AlCl_4^-$. Общее уменьшение концентрации ионов в ИЖ связано с образованием более массивных ионов $Al_2Cl_7^-$, которые имеют большее межмолекулярное расстояние между катионами (рисунок 2.2), что приводит к уменьшению количества ионов на единицу объема. Кроме того, форма полученной концентрационной зависимости коррелирует с результатами, полученными методом КР-спектроскопии, что подтверждает полную диссоциацию ионов в расплаве, а также справедливость уравнения 1.5 о связи интенсивности пиков КР-спектроскопии с концентрацией ионов в расплаве.

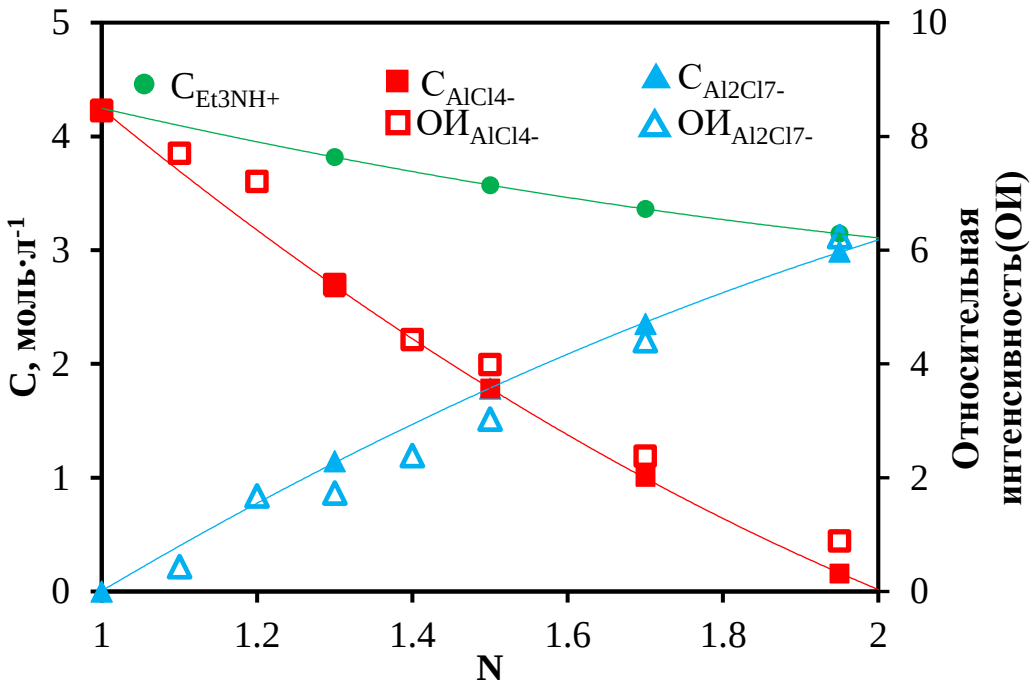


Рисунок 2.11 – Результаты расчетов концентрации ионов в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при 30°C, а также ОИ пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) к $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$), полученные методом ГКР-спектроскопии

На рисунке 2.12 (а) изображены зависимости плотности ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl и мольной концентрации органического катиона (C_{k+}) от N при 25°C.

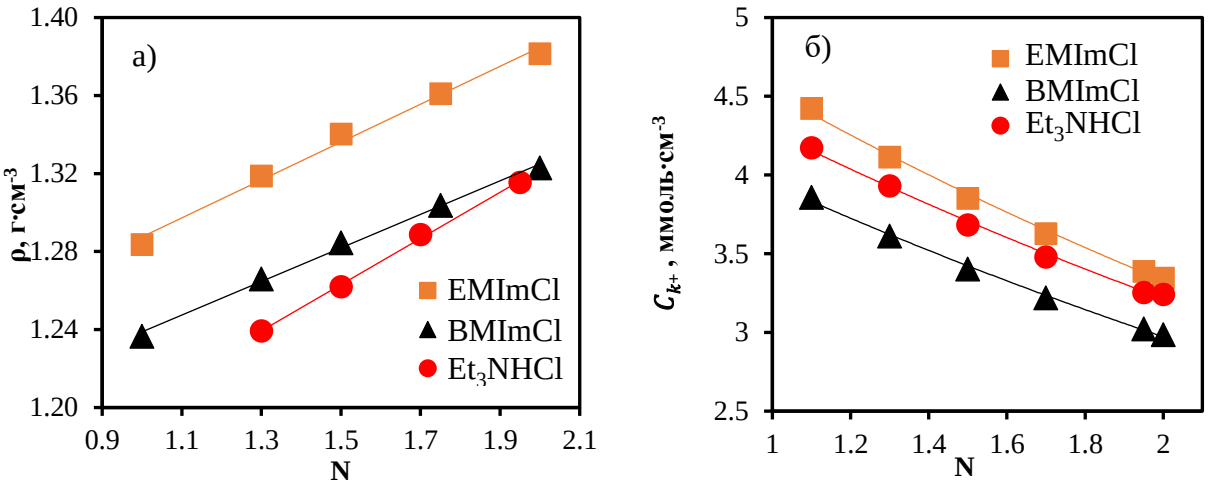


Рисунок 2.12 – Зависимости плотности (а) и C_{k+} (б) в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl от N при 25°C

Экспериментальные значения плотности ИЖ увеличиваются в ряду Et_3NHCl<BMImCl<EMImCl, поскольку, плотность ИЖ в большей степени определяется структурой органического катиона. ИЖ $AlCl_3$–EMImCl имеет самую высокую плотность и, следовательно, самую плотную упаковку ионов по сравнению с другими электролитами. Плотность $AlCl_3$–BMImCl меньше, чем у $AlCl_3$–EMImCl, так как BMImCl имеет более длинную углеводородную цепь радикала. ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет самую низкую плотность. Вероятнее всего, это связано с особенностями структуры молекулы Et_3N. На рисунке 2.13 представлены структуры органических катионов. Можно заметить, что ионы $EMIm^+$ и $BMIm^+$ имеют планарную структуру из-за присутствия в нем диазацикла, тогда как у триэтиламина этильные радикалы расположены вокруг аминогруппы, образуя тетрагональную объемную структуру, что препятствует плотной упаковке молекул.

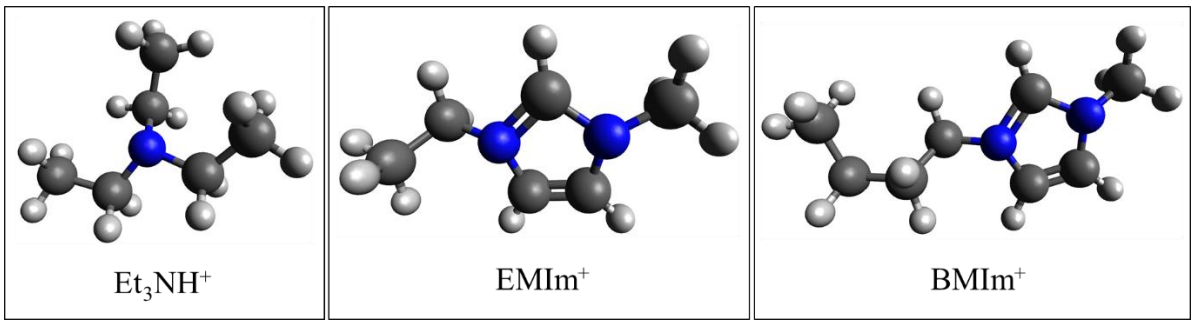


Рисунок 2.13 – Структура молекул Et_3NH^+, $EMIm^+$ и $BMIm^+$

На рисунке 2.12 (б) представлена зависимость концентрации катионов в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl от N. Наибольшим количеством ионов на единицу объема обладает ИЖ $AlCl_3$–EMImCl, имеющая самую высокую плотность. Однако, несмотря на самую низкую плотность, $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет более высокую молярную концентрацию ионов, по сравнению с BMImCl из-за меньшей молярной массы органического катиона.

Плотность электролита в химическом источнике тока имеет важное значение, поскольку влияет на удельные характеристики конечного изделия. ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl обладает меньшей плотностью среди исследуемых ИЖ, однако $AlCl_3$–EMImCl обладает большей концентрацией ионов на единицу объема, что может благоприятно повлиять на транспортные свойства системы.

2.3 Вязкость

Измерение вязкости ИЖ проводили с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВНЖ (Экрос, Россия) внутри перчаточного бокса с контролируемой атмосферой высокочистого аргона. Для измерения при температуре выше комнатной использовали нагревательную печь, описанную в предыдущей главе. Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары и ртутного термометра. Контроль за положением мениска осуществляли с помощью катетометра В-630. Измерения вязкости проводили не менее трех раз на каждую точку.

Расчет кинематической вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl проводили по уравнению 2.13:

$$\nu = \frac{g}{g_0} K \cdot t \,, \tag{2.13}$$

где ν – кинематическая вязкость, мм^2·с$^{-1}$; g – ускорение свободного падения в месте проведения измерений, м·с$^{-2}$; g_0 – ускорение свободного падения в месте калибровки вискозиметра, 9.807, м·с$^{-2}$; K – константа вискозиметра мм^2·с$^{-2}$; t – время истечения жидкости, с. Погрешность кинематической вязкости рассчитывали по методу прямых измерений (уравнение 2.14). Абсолютная погрешность динамической вязкости не превышает 0.37 мм^2·с$^{-1}$.

$$\Delta\nu = \frac{g}{g_0} K \cdot \Delta t. \tag{2.14}$$

Динамическую вязкость определяли по уравнению 2.15:

$$\mu = \rho \cdot \nu \,, \tag{2.15}$$

где μ – динамическая вязкость, Па·с. Результаты расчетов представлены в приложении 2. На рисунке 2.14 Представлены экспериментальные температурные зависимости динамической вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl, полученные в концентрационном диапазоне N=0.7-1.95. При увеличении температуры вязкость электролита падает, при этом с увеличением концентрации $AlCl_3$ кривая зависимости от температуры становится более пологой. Уменьшение вязкости с ростом температуры связано с уменьшением силы ион-ионного взаимодействия [77, 80, 81].

Аналогичные зависимости изменения динамической вязкости от температуры также наблюдались для систем EMImCl и BMImCl [59]. Для описания температурной зависимости динамической вязкости использовали уравнение Фогеля-Таммана-Фульчера [77, 78]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(B/(T - T_0)\right) , \tag{2.16}$$

где μ_0, B и T_0 – эмпирические параметры. Рассчитанные параметры уравнения 2.16 приведены в таблице 2.2. Стандартное отклонение рассчитывали по уравнению аналогичному уравнению 2.5.

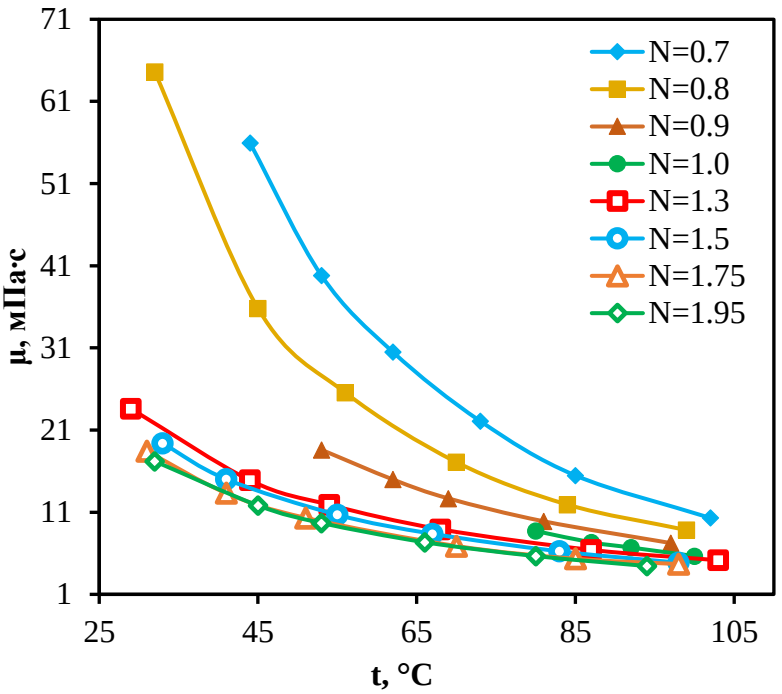


Рисунок 2.14 – Экспериментальные температурные зависимости динамической вязкости ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, полученные в концентрационном диапазоне N=0.7-1.95

Таблица 2.2 Параметры уравнения 2.16 и стандартное отклонение для динамической вязкости $AlCl_3$–Et_3NHCl

N	$\mu_{t=75}$, мПа·с	μ_0, мПа·с	B, К	T_0, K	σ, мПа·с
0.7	20.5	0.311	667.1	188.6	0.83
0.8	14.8	0.581	445.9	210.3	0.66
0.9	11.2	0.351	576.8	180.9	0.19
1.0	9.9	0.293	470.6	214.3	0.09
1.3	7.8	0.529	424.7	190.1	0.05
1.5	7.1	0.376	486.5	182.5	0.06
1.7	6.3	0.670	307.5	211.2	0.03
1.95	6.2	0.227	597.4	167.0	0.01

На рисунке 2.15 представлены концентрационные зависимости динамической вязкости при разных температурах.

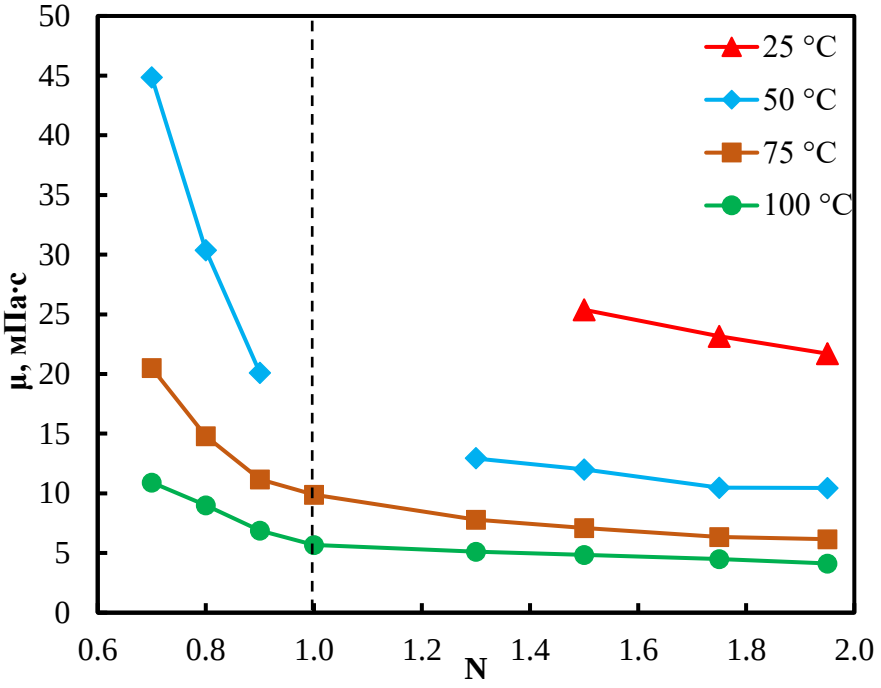


Рисунок 2.15 – Концентрационные зависимости динамической вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl полученные при различных температурах

Величина динамической вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl изменяется в диапазоне от 44.87 до 4.12 мПа·с при N = 0.7-1.95 и t = 25-100 °C. Полученные значения близки к значениям, полученным в работе [79] при температуре 25 °C. В щелочной области происходит резкое снижение вязкости ИЖ при увеличении содержания $AlCl_3$ от 0.7 до 1.0. В кислой области зависимость вязкости от N становится более пологой, однако, тенденция к уменьшению вязкости сохраняется. Вероятнее всего это связано с изменением силы ион-ионного взаимодействия в системе, которое создает дополнительное сопротивление вязкому движению среды. При этом энергия ион-ионного взаимодействия убывает в ряду $[K]^+Cl^- >> [K]^+AlCl_4^- > [K]^+Al_2Cl_7^-$.

На рисунке 2.16 представлены зависимости вязкости хлоралюминатных ИЖ на основе Et_3NHCl, EMImCl и BMImCl от температуры. Концентрационные и температурные зависимости вязкости ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl имеют схожий вид (рисунок 2.14 и 2.15), поэтому для сравнения данного показателя выбрали ИЖ с фиксированным значением N, равным 1.3.

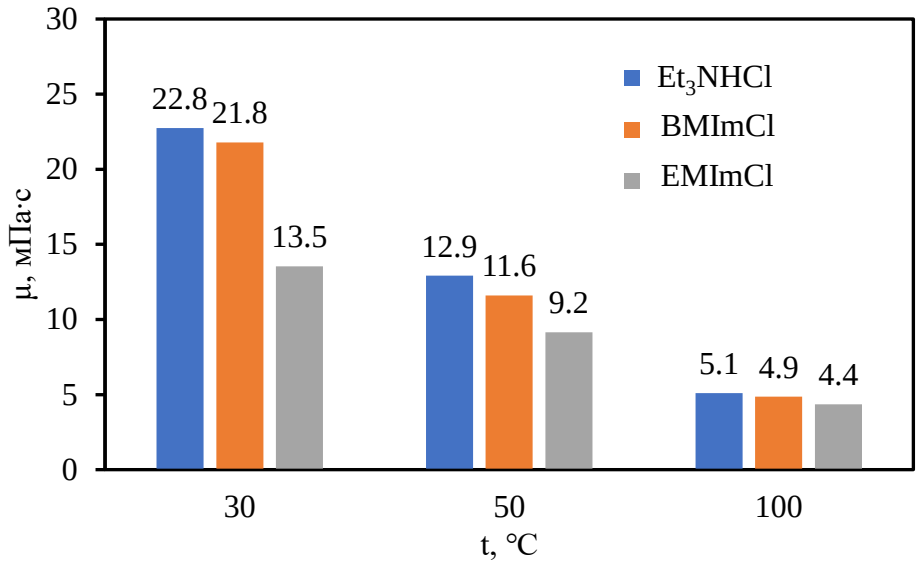


Рисунок 2.16 – Диаграмма вязкости для ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl с N=1.3 при t=30, 50 и 100 ℃

Вязкость ИЖ уменьшается в ряду Et_3NHCl>BMImCl>EMImCl. Можно предположить, что Ван-дер-Вальсовы силы преобладают над силами кулоновского взаимодействия и вязкость в большей степени определяется структурой ионов. В таком случае Ван-дер-Вальсовы силы уменьшаются в ряду Et_3NHCl>BMImCl>EMImCl, поскольку BMImCl имеет более длинную углеводородную цепь по сравнению с EMImCl, а Et_3NHCl имеет более развитую структуру молекулы по сравнению с имидазолиевыми катионами (рисунок 2.13). Исходя из полученных данных концентраций ионов на единицу объема и вязкостей ИЖ, можно предположить, что $AlCl_3$–EMImCl должен обладать самой высокой удельной электропроводностью по сравнению с остальными ИЖ.

Выводы ко второй главе

Термическое поведение систем $AlCl_3$–Et_3NHCl и $AlCl_3$–BMImCl исследовано методом ДСК. Температура плавления ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl изменяется от 60 ℃ до -100 ℃ в зависимости от N. Температура

плавления растет с увеличением содержания $AlCl_3$ в щелочной области. Однако при достижении N=1.0 температура плавления начинает снижаться, что, вероятнее всего, связано с изменением состава расплава и образованием иона $Al_2Cl_7^-$. Система $AlCl_3$–Et_3NHCl обладает достаточно узким диапазоном существования жидкой фазы при комнатной температуре: при N = 1.35–1.95. На ДСК спектрах наблюдается два экзотермических и два эндотермических пика. Установлено, что именно второй эндотермический пик связан с плавлением системы. Для системы $AlCl_3$–BMImCl пики на спектрах ДСК обнаружены только при N=1.0. Температура фазового перехода для N=1.0 составила -52 °C, что значительно ниже, чем у систем $AlCl_3$–Et_3NHCl и $AlCl_3$–EMImCl. При других концентрациях хлорида алюминия в ИЖ $AlCl_3$–BMImCl экзо- и эндотермические эффекты на ДСК спектрах не обнаружены, что говорит об отсутствии фазового перехода при температурах до -100 °C.

Были проведены систематические исследования зависимостей плотности и вязкости системы $AlCl_3$–Et_3NHCl от температуры и мольной доли хлорида алюминия в расплаве. Значения плотности изменяются в пределах от 1.09 до 1.31 г·см$^{-3}$ при температурах от 0 до 100 °C и N=0.7-1.95. Увеличение температуры приводит к снижению плотности. При увеличении концентрации $AlCl_3$ в ИЖ происходит увеличение плотности системы. Показано, что в кислотной области концентраций плотность подчиняется правилу аддитивности. На основании полученных данных по плотности были рассчитаны концентрации ионов $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ и Et_3NH^+ в расплаве. Результаты расчетов хорошо согласуются с результатами проведенных спектроскопических исследований.

Вязкость системы $AlCl_3$–Et_3NHCl составила от 44.87 мПа·с до 4.12 мПа·с при N = 0.7-1.95 и t = 25-100 °C. Вязкость ИЖ уменьшается с увеличением концентрации $AlCl_3$. Вероятнее всего, уменьшение вязкости с увеличением N вызвано процессом образования иона $Al_2Cl_7^-$. При увеличении температуры вязкость электролита уменьшается. Температурные зависимости могут быть описаны уравнением Фогеля-Тамана-Фульчера.

Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств систем $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl. Показано, что физико-химические свойства хлоралюминатных ИЖ в значительной степени зависят от структуры органического катиона. $AlCl_3$–BMImCl обладает наименьшей температурой плавления и в большей степени подходит для использования в АИА при низких температурах. $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет наименьшую плотность среди всех рассмотренных систем, что может благоприятно повлиять на удельные характеристики АИА. $AlCl_3$–EMImCl обладает наименьшей вязкостью, что впоследствии может благоприятно сказаться на транспортных свойствах системы. Исходя из сопоставления вышеперечисленных факторов, все три исследованных нами ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl могут быть успешно использованы в качестве электролитов АИА.

Глава 3. Транспортные свойства хлоралюминатных ионных жидкостей

Принципиально важное значение для работы источника тока имеют транспортные свойства электролита, такие как электропроводность, диффузия и числа переноса ионов, поскольку они непосредственно влияют на эксплуатационные характеристики аккумулятора. Транспортные свойства электролита в значительной степени определяются межмолекулярными взаимодействиями и структурой ИЖ и связаны с их вязкостью и плотностью. В литературе опубликовано большое количество работ, посвященных изучению электропроводности хлоралюминатных ИЖ, включая электролиты $AlCl_3$–EMImCl [42, 59, 61, 67, 85, 74, 90-92], $AlCl_3$–BMImCl [59, 67, 77, 20, 93, 94] и $AlCl_3$–Et_3NHCl [79]. Электропроводность ИЖ при комнатной температуре в среднем составляет 17.3, 9.5 и 7.9 мСм·см$^{-1}$ для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl, соответственно. Температурные зависимости электропроводности имеют нелинейный вид в аррениусовских координатах при температурах ниже 25 °C. Такое поведение характерно для систем, обладающих стеклоподобными свойствами [95, 42], что согласуется с данными ДСК, которые также свидетельствуют о стеклообразных свойствах хлоралюминатных ИЖ [87, 96]. Для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl было показано, что в щелочных ионных жидкостях увеличение концентрации $AlCl_3$ приводит к увеличению электропроводности электролита до достижения молярного отношения N=1.0. Вероятнее всего, рост проводимости в щелочной области связан с резким уменьшением вязкости систем, что было ранее показано в работе [76]. При дальнейшем увеличении концентрации хлорида алюминия происходит уменьшение удельной электропроводности электролита. Такое поведение противоречит результатам измерения вязкости электролитов, так как увеличение концентрации хлорида алюминия приводит к снижению вязкости системы [76]. Причина уменьшения электропроводности в области кислых ИЖ не ясны. Кроме того, электропроводность ИЖ на основе $AlCl_3$–Et_3NHCl изучена только в узком концентрационном диапазоне N=1.4-

2.0, а температурные зависимости электропроводности для данной ИЖ отсутствуют.

Важное значение для подбора оптимального состава электролита имеют числа переноса, поскольку они определяют, какой вид ионов осуществляет перенос электричества в электролите. В литературе проведено обширное исследование влияния состава электролита на числа переноса различных ионных жидкостей [60, 97-100]. В литературных источниках числа переноса были измерены методом Гитторфа, который заключается в контроле изменения концентрации в католите и анолите, вызванного протеканием электрического тока. В работах [60, 97, 98] были измерены числа переноса в системе $AlCl_3$–EMImCl в щелочной и кислой области концентраций. Результаты работы показали, что в щелочной и кислотной области концентраций основным переносчиком заряда является органический катион $EMIm^+$, числа переноса которого составляют 0.71. В работе [100] были получены числа переноса в системе $AlBr_3$–EMImBr. Числа переноса катиона в данной системы оказались выше, чем в хлоридной и составили 0.76. Увеличение чисел переноса, вероятнее всего, вызвано уменьшением подвижности анионов из-за увеличения их размера, поскольку бромалюминатные анионы обладают большим ионным радиусом. В работе [60] проведено исследование влияния размера катиона на числа переноса на примере $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl. Числа переноса катионов и анионов в данных систем равны в пределах погрешности измерений и составляют 0.71 и 0.29 соответственно. Показано, что сумма чисел переноса анионов, равная 0.29, не изменяется при увеличении N. При этом отношение чисел переноса анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в обеих системах прямо пропорционально отношению их концентраций. Отсутствие изменения значений чисел переноса при изменении размера катиона вероятнее всего связано с тем, что разница эффективных радиусов катионов $EMIm^+$ и $BMIm^+$ значительно меньше, чем разница между эффективными радиусами хлоралюминатных и бромалюминатных анионов. Данные о числах переноса в системе $AlCl_3$–

Et_3NHCl в литературе отсутствуют. Кроме того, ранее не проводились исследования влияния состава и структуры органического катиона на изменения чисел переноса в хлоралюминатных ИЖ.

Особо важное значение для хлоралюминатных ИЖ имеют коэффициенты диффузии ионов $Al_2Cl_7^-$, поскольку в многочисленных работах было показано, что именно диффузия иона $Al_2Cl_7^-$ определяет скорость катодного восстановления алюминия при высоком перенапряжении [101-103]. При этом предполагается, что электродный процесс описывается уравнением 3.1.

$$4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^-. \quad (3.1)$$

В литературе представлено большое количество работ по исследованию процесса диффузии хлоралюминатных ионов в ИЖ различными методами, включая хронопотенциометрию, хроноамперометрию, ЯМР и другие [74, 104-107]. Для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl было показано, что коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ не зависят от концентрации хлорида алюминия в ИЖ и при комнатной температуре составляют 9.6 и 6.5 · 10^{-7} $см^2 \cdot с^{-1}$, соответственно. Значения коэффициентов диффузии, полученные различными методами, равны в пределах погрешности измерений. Также результаты исследования показали, что увеличение длины углеводородного радикала приводит к уменьшению скорости диффузии, что вызвано более высокой вязкостью $AlCl_3$–BMImCl. Процесс диффузии ионов $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl и влияние структуры органического катиона на диффузию в литературе не изучались. Также в литературе отсутствуют данные по температурным зависимостям коэффициентов диффузии в системах $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, которые необходимы для более полного понимания процессов, протекающих в электролите.

3.1 Электропроводность

Измерения электропроводности ИЖ проводили методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100МГц до 1Гц и амплитуде 10мВ в кварцевой ячейке, представляющей из себя две пробирки, соединённые между собой капилляром с диаметром 1 мм (Рисунок 3.1). В качестве электродов использовали стеклоуглеродные стержни. Калибровку ячейки проводили стандартным раствором хлорида калия [108]. Обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения Z-view. Измерение при повышенной и при пониженной температуре проводили аналогично методу, описанному в главе 2.1.

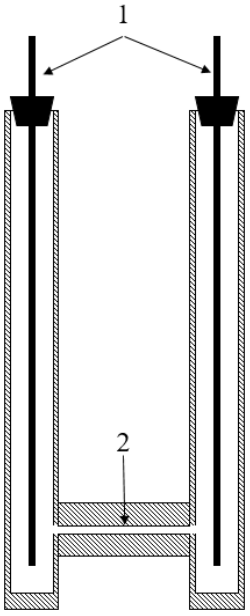


Рисунок 3.1 – Конструкция ячейки для измерения электропроводности ИЖ. 1 – стеклоуглеродные электроды; 2 – капилляр

Электропроводность ИЖ рассчитывали по уравнению 3.2:

$$\chi = \frac{K}{\theta_{эл}}, \tag{3.2}$$

где χ – удельная электропроводность, См·см$^{-1}$; $\theta_{эл}$ – сопротивление электролита, Ом; K – константа ячейки (уравнение 3.3), определяемая в ходе калибровки ячейки.

$$K = \frac{l_k}{S_k}, \tag{3.3}$$

где l_k – длина капилляра, см; S_k – площадь поперечного сечения капилляра, см^2. Значения удельной электропроводности представлены в приложении 3. Абсолютную погрешность измерения электропроводности рассчитывали по уравнению 3.4. Абсолютная погрешность для всех измерений не превышает 0.004 мСм·см$^{-1}$.

$$\Delta\chi = \frac{\Delta\theta_{эл}}{\theta_{эл}} \cdot \chi_{KCl} \cdot \sqrt{\frac{\theta_{KCl}^2}{\theta_{эл}^{\ 2}} + 1}\,. \tag{3.4}$$

Экспериментальные спектры импеданса, полученные при различных концентрациях, приведены на рисунке 3.2. При использовании блокирующих электродов идеальный график импеданса состоит из дуги, выходящей из начала комплексной плоскости, и прямой линии под углом 90° к действительной оси сопротивлений. Полуокружность в высокочастотной области описывается параллельным соединением геометрической емкости ($C_{геом}$) и сопротивления электролита ($\theta_{эл}$) [109]. Для определения электропроводности ИЖ важно только значение сопротивления ИЖ. Луч в низкочастотной области связан с емкостью двойного электрического слоя, однако угол наклона луча относительно положительного направления оси абсцисс меньше 90°, что связано с реализацией в данных условиях неидеального двухслойного конденсатора [109]. При увеличении концентрации трихлорида алюминия сопротивление электролита увеличивается, что говорит о снижении электропроводности системы.

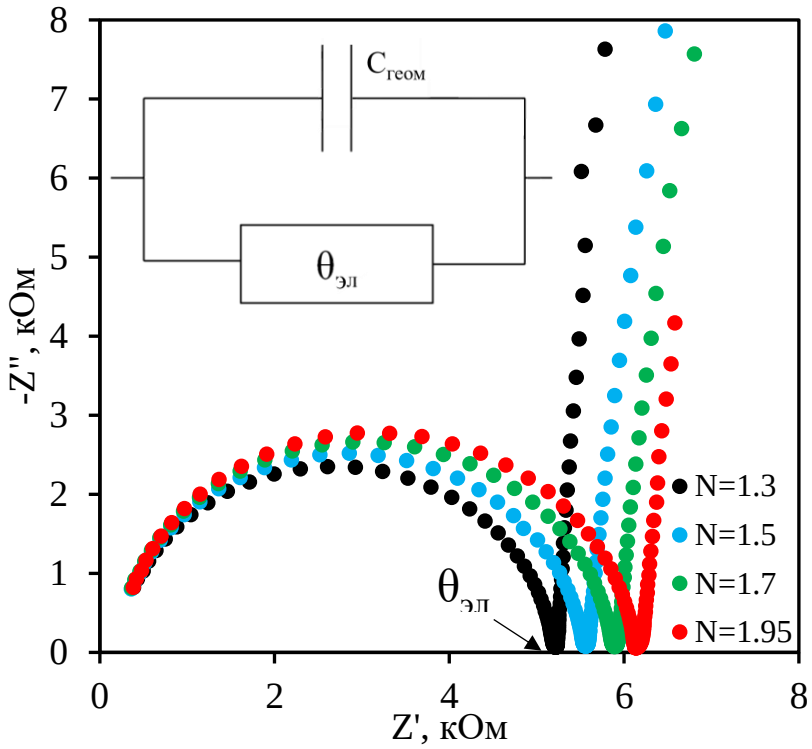


Рисунок 3.2 – Экспериментальные спектры импеданса, полученные в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при температуре 30°C $\theta_{эл}$ – сопротивление электролита; $C_{геом}$ – геометрическая емкость

Температурные зависимости электропроводности можно разделить на две группы [110]. В первой группе 0.8≤N≤1.5 наблюдается резкое увеличение электропроводности при достижении определенной температуры, зависящей от концентрации трихлорида алюминия в расплаве (рисунок 3.3 (а)). Резкое увеличение электропроводности связано с изменением фазового состояния системы. При этом температура фазового перехода, рассчитанная из данных по электропроводности, согласуется с температурой начала второго пика на ДСК кривых (рисунок 2.3 и 2.5). Результаты измерения электропроводности подтверждают ранее высказанное предположение о том, что второй пик на ДСК кривых связан с процессом фазового перехода [84]. Ко второй группе можно отнести температурные зависимости электропроводности при N=1.7 и 1.95 (Рисунок 3.3 (б)). В данной группе электропроводность экспоненциально увеличивается с ростом температуры без резких переходов. Результаты подтверждают отсутствие фазовых переходов вплоть до -40 °C, что хорошо

согласуется с результатами ДСК. Подобные зависимости электропроводности от температуры также наблюдаются в системах $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl.

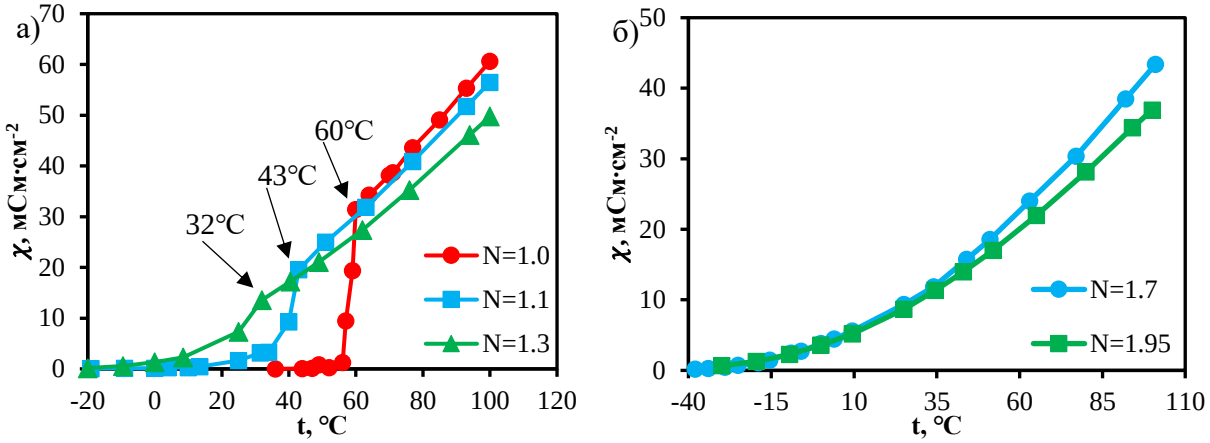


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость электропроводности $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.1–1.3 (а) и N = 1.7, 1.95 (б)

Температурные зависимости удельной электропроводности при температурах выше температуры плавления могут быть описаны полиномом второй степени:

$$\chi = x_0 + x_1 \cdot t + x_2 \cdot t^2, \qquad (3.5)$$

где x_0, x_1, x_2 – константы; t температура, °C. Рассчитанные коэффициенты уравнения 3.5, а также стандартное отклонение экспериментальных значений от рассчитанных представлены в таблице 3.1.

Удельная электропроводность ИЖ резко увеличивается с ростом концентрации хлорида алюминия в щелочной области, что, вероятнее всего, связано с уменьшением вязкости электролита, и, как следствие, увеличением подвижности ионов в электролите (рисунок 3.4). При N = 1.0 электропроводность достигает предельных значений, и при дальнейшем увеличении концентрации $AlCl_3$ происходит уменьшение удельной электропроводности системы. При этом полученная концентрационная зависимость сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне. Идентичные концентрационные зависимости также были получены и для

систем на основе 1,3-диалкилимидазолия в работах [59, 111]. Анализ изменения электропроводности в кислых ИЖ более подробно будет проведен в разделе 3.4.

Таблица 3.1 – Значения удельной электропроводности при t=75°C, коэффициенты уравнения 3.5, стандартное отклонение (σ), а также минимальная температура, для которой производились расчеты (t_0)

N	$x_{t=75}$, мСм·см$^{-1}$	x_0, мСм·см$^{-1}$	$10\cdot x_1$ (мСм·см$^{-1}$·°C^{-1})	$10^3\cdot x_2$ (мСм·см$^{-1}$·°C^{-2})	t_0, °C	σ, мСм·см$^{-1}$
0.8	20.9	0.515	0.766	2.5	24	0.41
0.9	30.8	1.289	1.760	2.7	40	0.34
1.0	42.0	4.374	3.267	2.4	60	0.38
1.1	40.0	-0.523	4.234	1.5	43	0.52
1.3	35.5	2.194	2.981	1.8	32	0.29
1.5	32.8	3.419	2.122	2.2	10	0.41
1.7	30.3	3.739	1.770	2.2	-40	0.34
1.95	26.6	3.718	1.625	1.7	-40	0.25

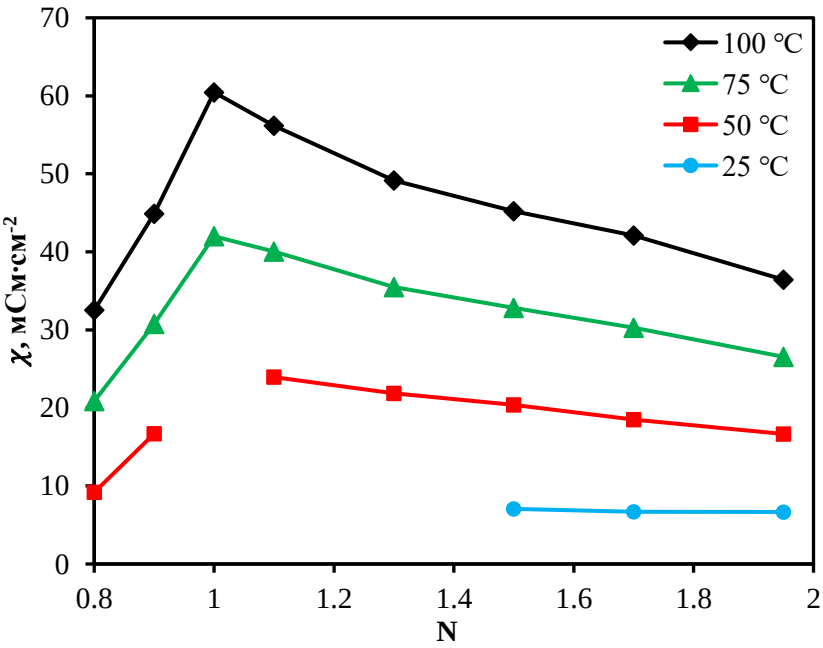


Рисунок 3.4 – Зависимости удельной электропроводности $AlCl_3$–Et_3NHCl от концентрации при различных температурах

На рисунке 3.5 представлены значения удельной электропроводности систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при разных температурах. Концентрационные зависимости электропроводности имеют одинаковую форму для всех трех систем, и для сравнения была выбрана N=1.5, так как в ней система $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет стабильную жидкую фазу при t=25°C.

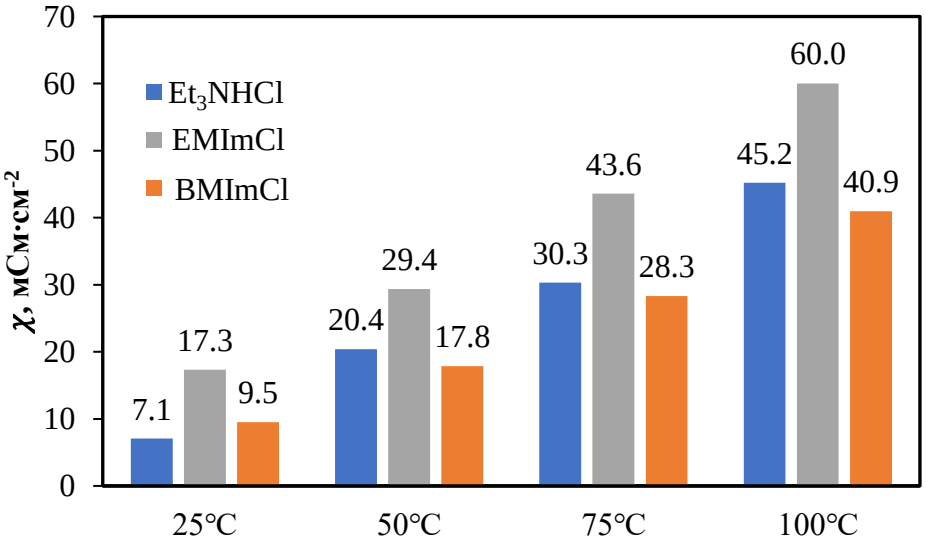


Рисунок 3.5 – Диаграмма удельной электропроводности $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl для N=1.5, полученных при разных температурах

Как мы и предположили в главе 2.3, система $AlCl_3$–EMImCl имеет самую большую удельную электропроводность, поскольку данная ИЖ обладает самой низкой вязкостью и самой высокой концентрацией ионов. Электропроводность $AlCl_3$–Et_3NHCl чуть ниже электропроводности $AlCl_3$–BMImCl при комнатной температуре. Однако при повышении температуры электропроводность $AlCl_3$–Et_3NHCl становится выше, чем у $AlCl_3$–BMImCl. Вероятнее всего, такое поведение связано с большим уменьшением вязкости в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при увеличении температуры (рисунок 2.16).

Для расчёта энергии активации электропроводности были построены графики зависимости $ln\chi$–$1000 \cdot T^{-1}$ (рисунок 3.6а). Зависимости имеют нелинейный вид во всем концентрационном диапазоне. Идентичные температурные зависимости электропроводности также имеют и хлоралюминатные ИЖ на основе 1,3-диалкилимидазолия. Вероятнее всего, отклонение от линейности связано со стеклообразными свойствами жидкости, что было показано в работе [67, 85]. Поэтому для описания температурной зависимости электропроводности чаще всего используется уравнение Фогеля–Фулчера–Таммана (уравнение 2.16) [44, 67, 77, 96]. В узком температурном диапазоне от 25 до 100 °С можно выделить линейный участок и рассчитать энергию активации электропроводности системы $AlCl_3$–Et_3NHCl по уравнению Аррениуса:

$$\chi = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \tag{3.6}$$

где А – константа; Т – температура, К; E_a – энергия активации электропроводности Дж·моль$^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.6 (б).

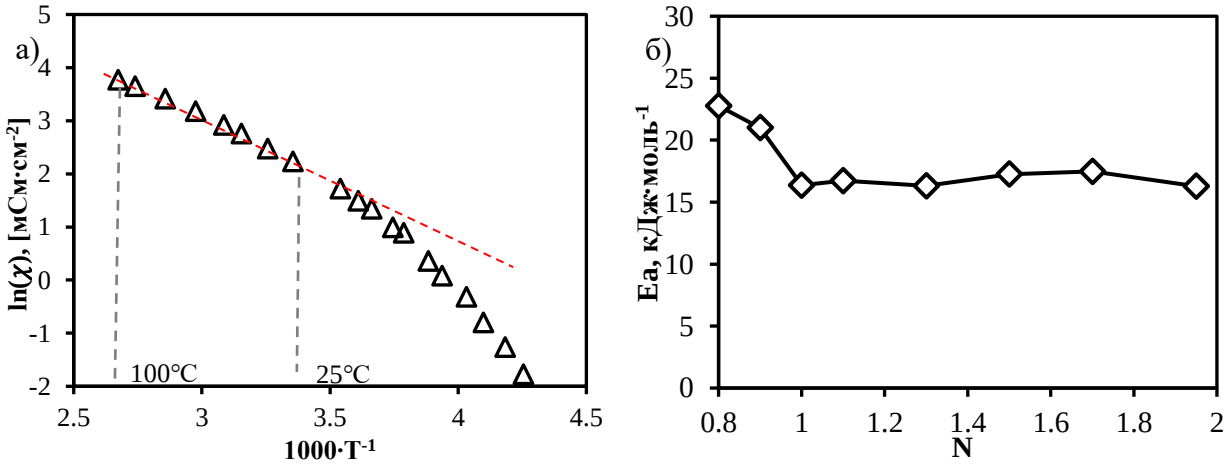


Рисунок 3.6 – (а) Зависимость $ln\chi$–$1000 \cdot T^{-1}$ для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.7. (б) Зависимость энергии активации электропроводности от концентрации электролита

Энергия активации электропроводности резко уменьшается с увеличением концентрации хлорида алюминия в щелочной области от 22.76 кДж·моль$^{-1}$ при N=0.8 до 16.36 кДж·моль$^{-1}$ при N=1.0. При превышении N=1.0 энергия активации электропроводности не зависит от концентрации $AlCl_3$ и составляет 16.73±0.31 кДж·моль$^{-1}$. Резкое снижение энергии активации электропроводности в щелочной области, вероятнее всего, связано со значительным уменьшением вязкости системы. Схожая зависимость энергии активации электропроводности также наблюдается и для других хлоралюминатных систем [61]. Кроме того, энергия активации электропроводности в кислой области очень близка к значениям, полученным в системах $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl и составляет 14.8 ± 0.3 и 17.7 ± 0.4 кДж·моль$^{-1}$, соответственно [61].

Для того, чтобы сравнить подвижности ионов в системах $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl и выявить особенности поведения удельной электропроводности, необходимо произвести расчет эквивалентной электропроводности данных систем. Эквивалентная электропроводность была рассчитана по уравнению 3.7 [112]:

$$\lambda = \frac{\chi}{\mathrm{C} \cdot z \cdot v}, \qquad (3.7)$$

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 качестве концентрации использовали значения концентрации катиона. Заряд и стехиометрический коэффициент равны 1, согласно уравнению 1.7. Результаты расчетов для всех трех систем при различных температурах представлены на рисунке 3.7. Эквивалентная электропроводность увеличивается в ряду Et_3NHCl<BMImCl<EMImCl. Зависимости эквивалентной электропроводности от N имеют идентичный вид для всех трех ИЖ в температурном диапазоне от 25 до 100 °C. В щелочной области (N<1) наблюдается рост эквивалентной электропроводности ИЖ при увеличении содержания хлорида алюминия в системе. Вероятнее всего, такое

поведение связано с тем, что чистая EMImCl слабо диссоциирует на ионы Cl^- и $EMIm^+$, и носители заряда появляются только при введении хлорида алюминия в систему и образовании анионов $AlCl_4^-$. Увеличение содержания $AlCl_3$ в щелочной области приводит к увеличению концентрации иона $AlCl_4^-$, что было показано спектроскопическими исследованиями. Увеличение концентрации ионов приводит к увеличению количества носителей заряда и, как следствие, к росту эквивалентной электропроводности. Однако содержание хлорида алюминия в ИЖ не оказывает существенного влияния на эквивалентную электропроводность кислых ИЖ, что особенно заметно при температуре 25 °С.

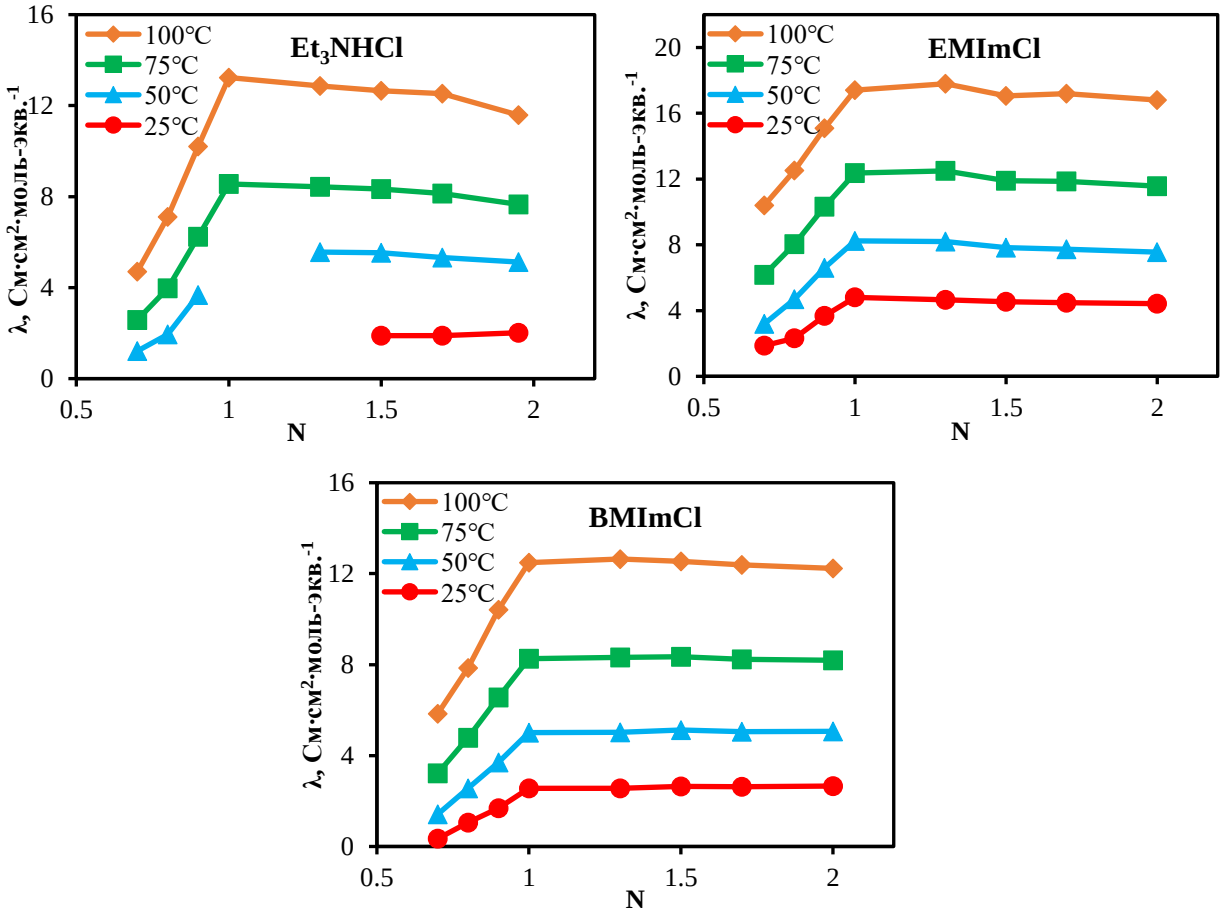


Рисунок 3.7 – Зависимости эквивалентной электропроводности электролитов $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl от N при различных температурах

На основании уравнения (3.7), снижение удельной электропроводности при увеличении концентрации $AlCl_3$ во всех трех системах связано с уменьшением количества носителей заряда в ИЖ на единицу объема (рисунок 2.12б).

Подвижность ионов в системе связана с эквивалентной электропроводностью уравнением 3.8.

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \tag{3.8}$$

где, λ_+ λ_- – электрическая подвижность катиона и аниона соответственно. Можно сделать вывод, что суммарная подвижность ионов данных ИЖ в кислой области постоянна и не зависит от концентрации $AlCl_3$. Однако при анализе результатов расчета эквивалентной электропроводности возникает противоречие с результатами исследования вязкости ИЖ. При увеличении концентрации $AlCl_3$ происходит уменьшение вязкости систем (рисунок 2.15), что должно приводить к увеличению эквивалентной электропроводности в соответствии с уравнением Вальдена-Писаржевского [112]:

$$\lambda_i = \frac{zeF}{6\pi r_i \mu}, \tag{3.9}$$

где λ_i– удельная электропроводность, См·см^2·моль-экв$^{-1}$; e – заряд электрона $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл; r_i – активный радиус иона (активный радиус иона – радиус иона включающий в себя радиус ионной сферы), м; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл·моль$^{-1}$. Уравнение Вальдена-Писаржевского для общей эквивалентной электропроводности можно записать как [112]:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- = \frac{zeF}{6\pi\mu}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right). \tag{3.10}$$

Если умножить уравнение 3.10 на вязкость, то получим уравнение 3.11.

$$\lambda \cdot \mu = \frac{zeF}{6\pi}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right). \tag{3.11}$$

Согласно уравнению 3.11 произведение вязкости на эквивалентную электропроводность должно быть постоянным для одного и того же электролита вне зависимости от температуры. На рисунке 3.8а представлены

значения вязкости и эквивалентной электропроводности $AlCl_3$–BMImCl при N=1.0. При изменении температуры от 25 до 100 °C наблюдается уменьшение вязкости (от 25 до 5 мПа·с) и увеличение эквивалентной электропроводности 2.5 до 12.5 С·см^2·моль-эк$^{-1}$. При этом значения $\lambda \cdot \mu$, рассчитанные для определенных температур при одинаковом значении N, имеют близкие значения. Результаты расчёта произведения $\lambda \cdot \mu$ для систем $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl при разных температурах и концентрациях приведены на рисунке 3.8б, в, г.

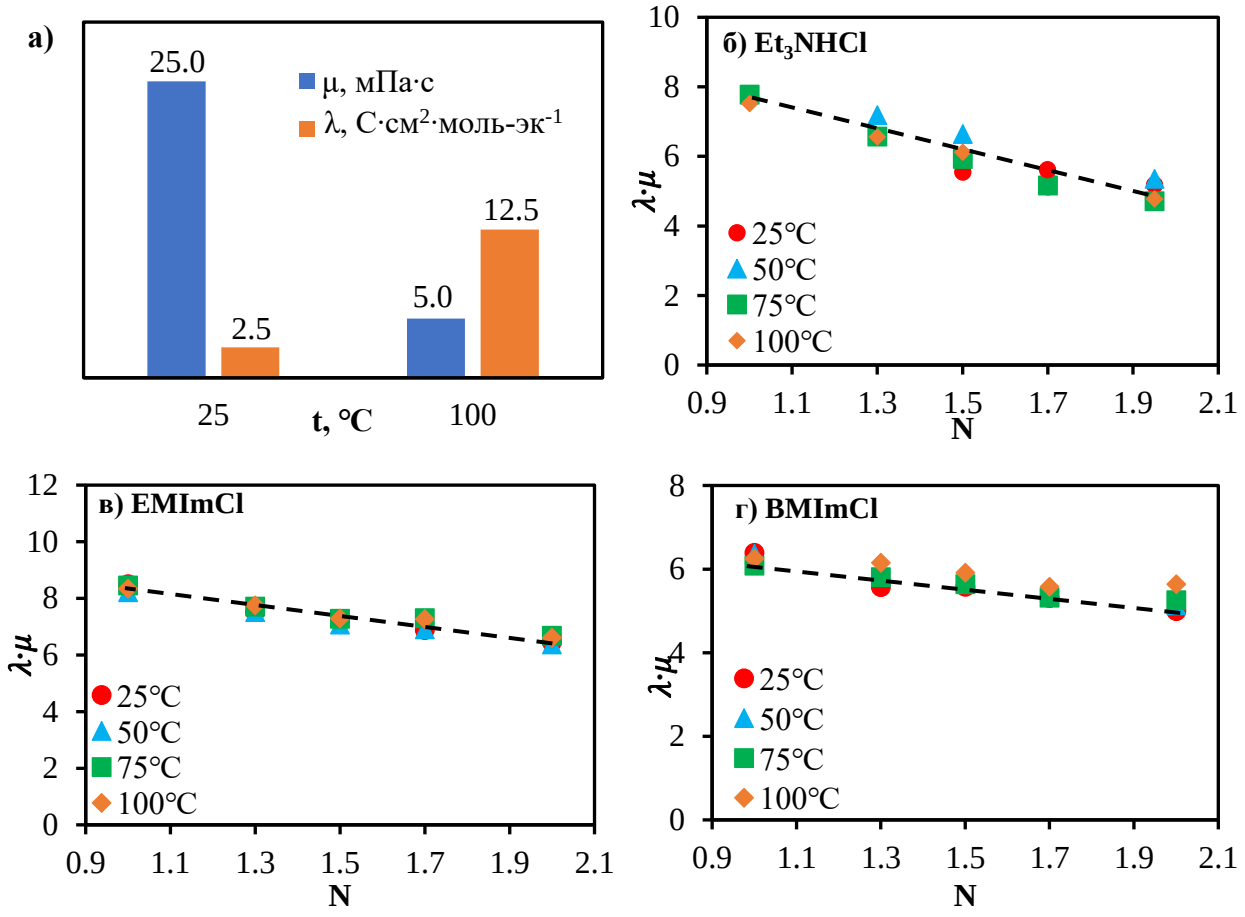


Рисунок 3.8 – а) Гистограмма, изображающая вязкость и эквивалентную электропроводность системы $AlCl_3$–BMImCl при N=1.0 и t=25°C и 100°C; Зависимости $\lambda \cdot \mu$–N для систем б) $AlCl_3$–Et_3NHCl, в) $AlCl_3$–EMImCl и г) $AlCl_3$–BMImCl, рассчитанные в температурном диапазоне t=25–100°C

Произведение $\lambda \cdot \mu$ уменьшается с увеличением концентрации $AlCl_3$. Согласно уравнению 3.11, такое поведение может быть связано с изменением ионного состава электролита за счет образования аниона $Al_2Cl_7^-$, который обладает большим эффективным радиусом по сравнению с анионом $AlCl_4^-$ (рисунок 2.2). Следовательно, отсутствие роста эквивалентной электропроводности за счет уменьшения вязкости ИЖ при увеличении N связано с формированием аниона $Al_2Cl_7^-$, имеющего больший активный радиус по сравнению с $AlCl_4^-$.

Результаты исследований показывают, что транспорт ионов в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl удовлетворительно описывается вязким движением ионов в объеме электролита. Удельная электропроводность, так же как и эквивалентная, увеличивается в ряду Et_3NHCl<BMImCl<EMImCl при температуре 25 °C. Как и предполагали в разделе 2.4, EMImCl имеет самую высокую электропроводность, а значения электропроводности Et_3NHCl и BMImCl очень близки. С точки зрения использования электролита в АИА наиболее подходящим электролитом является $AlCl_3$–EMImCl, поскольку он обладает самой высокой электропроводностью среди исследованных систем.

3.2 Числа переноса

Числа переноса ионов в кислых ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl были измерены методом Гитторфа при температуре 100 °C. Нагрев ИЖ был осуществлен в нагревательной печи, установленной внутри перчаточного бокса. При пропускании электрического тока через систему происходит изменение состава электролита в отсеках за счет миграции ионов из одной емкости в другую и протекания электрохимических реакций растворения и осаждения алюминия (уравнение 3.1 справа налево и слева направо, соответственно). Схема измерительной установки, представленной на рисунке 3.9, более подробно описана в работе [60].

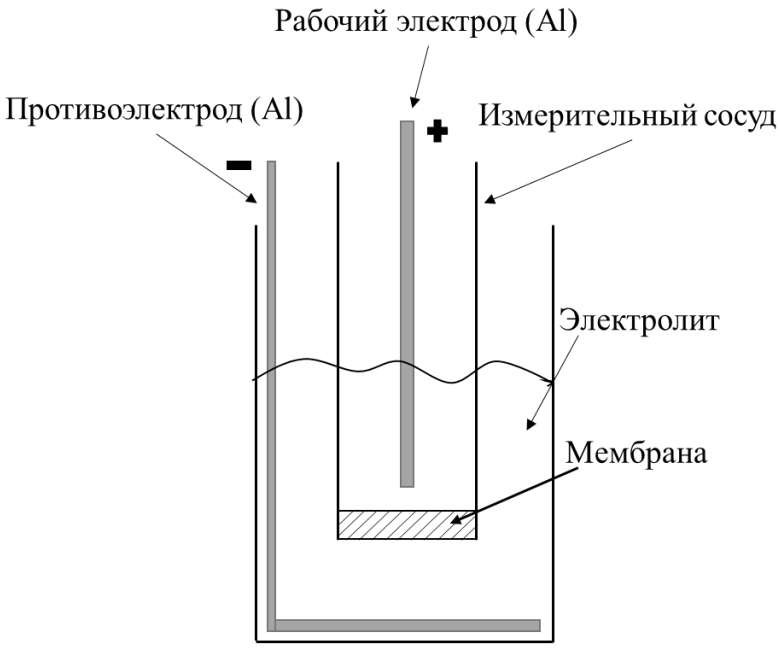


Рисунок 3.9 – Конструкция экспериментальной ячейки для измерения чисел переноса

Электрический ток задавали с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N. В качестве мембраны использовался асбест. В измерительном отсеке происходила анодная реакция. Массы рабочего алюминиевого электрода и ИЖ до и после электролиза измеряли на аналитических весах GH-202 (AND, Япония). Ионный состав системы до и после электролиза определяли по удельной электропроводности электролита и методом ГКР-спектроскопии в соответствии с ранее описанными методиками.

Концентрационный диапазон существования системы $AlCl_3$–Et_3NHCl при комнатной температуре намного уже по сравнению с $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl [67, 87], что связано с высокой температурой плавления ИЖ (рисунок 2.5). Поэтому для увеличения количества исследуемых составов ИЖ измерения проводили при температуре 100 °C, что гарантирует существование ИЖ в расплавленном состоянии в диапазоне N от 0.8 до 1.95. Как было показано ранее, повышение температуры в системе $AlCl_3$–EMImCl не влияет

на значения чисел переноса ионов, что позволяет сравнивать результаты расчета, полученные при разных температурах в разных ИЖ [60, 87].

При попытке измерения чисел переноса ионов в щелочных ИЖ наблюдалось растворение алюминиевого электрода с выделением газа (предположительно водорода) в бестоковом режиме, чего не наблюдалось в кислых ИЖ. Поэтому числа переноса были исследованы только в кислой области ИЖ в диапазоне концентраций от N=1.2 до N=1.8, так как в них не наблюдалось изменения массы алюминия и выделения газа при выдержке в течение нескольких суток в бестоковом режиме. Пределы концентраций хлорида алюминия для измерения чисел переноса были выбраны таким образом, чтобы при изменении концентрации за счет электрохимической реакции и транспорта ионов через пористую мембрану не образовывались щелочные ИЖ, и не происходило превышение растворимости хлорида алюминия, которое привело бы к выпадению осадка хлорида алюминия.

Поскольку в измерительном отсеке протекает анодная реакция растворения алюминия, то должно происходить увеличение концентрации анионов $Al_2Cl_7^-$ и уменьшение концентрации $AlCl_4^-$ согласно уравнению 3.1. Кроме того, изменение состава ИЖ может происходить за счет транспорта ионов через пористую мембрану. При протекании анодной реакции на алюминиевом электроде концентрации анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ должны увеличиваться за счет миграции ионов из катодного отсека, а концентрация катиона Et_3NH^+ должна уменьшаться. Таким образом, в анодном измерительном отсеке должно происходить увеличение мольной доли хлорида алюминия в ИЖ.

Согласно данным импедансной спектроскопии (рисунок 3.10), полученным до и после электролиза, при протекании на алюминиевом электроде анодной реакции происходит увеличение сопротивления электролита, что приводит к падению удельной электропроводности ИЖ. Согласно зависимости χ–N (рисунок 3.4), уменьшение электропроводности ИЖ вызвано увеличением мольной доли хлорида алюминия в анодном отсеке,

что согласуется с уравнением 3.1. Таким образом, результаты измерения электропроводности подтверждают теоретические представления о процессах, происходящих в ячейке с разделенными пространствами.

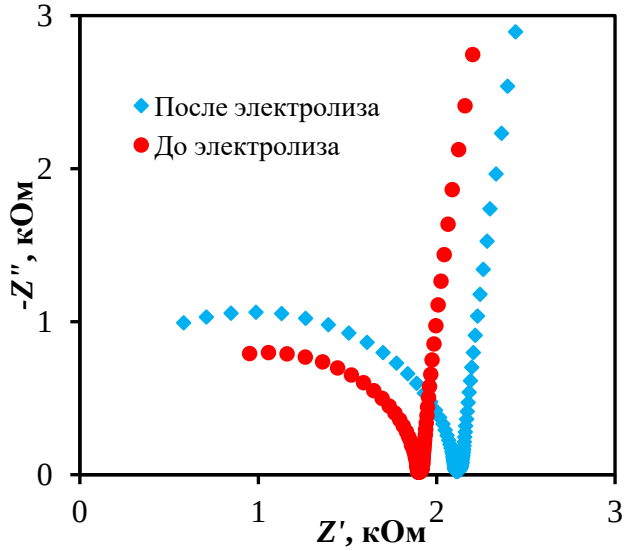


Рисунок 3.10 – Спектры импеданса исходной ИЖ при N=1.2, полученные в U-образной ячейке и ИЖ из измерительного отсека ячейки после проведения электролиза

Для подтверждения изменения состава ИЖ при пропускании тока в ячейке с разделенными пространствами были измерены ГКР-спектры ИЖ до и после электролиза в анодном пространстве (рисунок 3.11).

Спектры ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl содержат все полосы, соответствующие существованию анионов $AlCl_4^-$ (126, 181, 350 $см^{-1}$) и $Al_2Cl_7^-$ (99, 158, 310, 429 $см^{-1}$) [40, 58]. Пики при 408, 735, 835, 895 $см^{-1}$ обусловлены присутствием катиона Et_3NH^+ [65]. ГКР-спектры были нормализованы относительно пика при 735 $см^{-1}$ для Et_3NH^+. Относительные интенсивности пиков аниона $AlCl_4^-$ уменьшаются, а относительные интенсивности пиков аниона $Al_2Cl_7^-$ увеличиваются при протекании анодной реакции в измерительном отсеке. Таким образом, значения концентраций, рассчитанные по удельной электропроводности, совпадают с результатами измерения концентрации с помощью ГКР-спектроскопии.

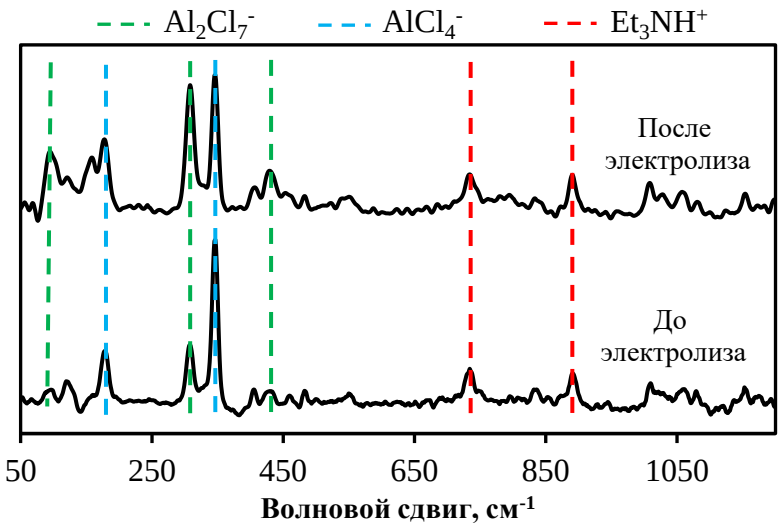


Рисунок 3.11 – ГКР-спектры ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl до и после проведения эксперимента по определению чисел переноса при N=1.2

Для определения числа переноса Et_3NH^+ были проведены расчеты изменения количества Et_3NHCl ($\Delta\nu_{Et_3NHCl}$) до и после электролиза:

$$\Delta\nu_{Et_3NHCl} = \frac{(1-x_{AlCl_3})m}{x_{AlCl_3}M_{AlCl_3} + (1-x_{AlCl_3})M_{Et_3NHCl}} - \frac{\left(1-x^0_{AlCl_3}\right)m^0}{x^0_{AlCl_3}M_{AlCl_3} + \left(1-x^0_{AlCl_3}\right)M_{Et_3NHCl}}, \quad (3.12)$$

где x_{AlCl_3} – мольная доля хлорида алюминия в ИЖ в анодном или катодном отсеке после электролиза; $x^0_{AlCl_3}$ – мольная доля хлорида алюминия до электролиза; m – масса ИЖ в измерительном отсеке после проведения электролиза, г; m^0 – масса ИЖ в измерительном отсеке до электролиза, г.

Таким образом, число переноса катиона можно рассчитать по формуле:

$$t_{Et_3NH^+} = \pm\frac{\Delta\nu_{Et_3NHCl}}{Q/F}, \quad (3.13)$$

где Q – количество электричества, Кл; F – постоянная Фарадея, Кл·моль$^{-1}$.

Число переноса анионов при этом будет равно

$$t_- = 1 - t_{Et_3NH^+}. \quad (3.14)$$

В работах [60, 98] было показано, что значения чисел переносов отдельных анионов изменяются прямо пропорционально концентрации анионов в ИЖ и могут быть вычислены по уравнениям

$$t_{AlCl_4^-} = t_- \cdot \frac{C_{AlCl_4^-}}{C_{AlCl_4^-} + C_{Al_2Cl_7^-}} \quad (3.15)$$

$$t_{Al_2Cl_7^-} = t_- \cdot \frac{C_{Al_2Cl_7^-}}{C_{AlCl_4^-} + C_{Al_2Cl_7^-}}. \quad (3.16)$$

В таблице 3.2 приведены рассчитанные значения чисел переноса при различных N в кислой области. Очевидно, что числа переноса катиона Et_3NH^+ в кислых ИЖ практически не изменяются при изменении концентрации хлорида алюминия в расплаве и в среднем составляют 0.46 ± 0.08. Сумма чисел переноса анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ (t_-) составляет 0.54 ± 0.06. Вероятно, что число переноса Et_3NH^+ не будет меняться в щелочных ИЖ, так же, как это происходит в хлоралюминатной ИЖ на основе хлорида 1-этил-3-метилимидазолия [98]. Стоит отметить, что сумма средних значений чисел переноса хлоралюминатных анионов превышает число переноса катиона Et_3NH^+ [99].

Таблица 3.2 – Числа переноса катиона Et_3NH^+ и анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в кислых ИЖ на основе гидрохлорида триэтиламина

N	t_{R^+}	t_-	t_{AlCl4^-}	t_{Al2Cl7^-}
1.24	0.54	0.46	0.35	0.11
1.34	0.48	0.52	0.34	0.18
1.38	0.43	0.57	0.35	0.22
1.45	0.42	0.58	0.32	0.26
1.47	0.47	0.53	0.28	0.25
1.57	0.47	0.53	0.23	0.30
1.65	0.50	0.5	0.17	0.33
1.78	0.54	0.46	0.10	0.36
1.80	0.41	0.59	0.12	0.47

Числа переноса ионов определяются соотношением эквивалентной электропроводности отдельного иона к общей эквивалентной электропроводности (уравнение 3.17-3.18).

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.17)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.18)$$

Предполагая, что процесс переноса электричества может быть описан вязким движением ионов через электролит, можно подставить уравнение 3.9 в уравнения 3.17 и 3.18:

$$t_+ = (\frac{r_-}{r_+ + r_-}) \quad (3.19)$$

$$t_- = (\frac{r_+}{r_+ + r_-}) \quad (3.20)$$

В таком случае числа переноса могут быть определены как отношения активных радиусов носителей заряда. Увеличение содержания $AlCl_3$ должно приводить к уменьшению чисел переноса анионов, так как активный радиус иона $Al_2Cl_7^-$ больше, чем радиус $AlCl_4^-$. Однако числа переносов анионов в системах $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl не зависят от концентрации $AlCl_3$, что соответствует результатам расчета эквивалентной электропроводности и указывает на близкие величины подвижностей анионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$.

В ИЖ на основе хлоридов 1,3-диалкилимидазолия числа переноса катиона должны уменьшаться с увеличением длины углеводородного радикала из-за увеличения активного радиуса молекулы, однако, числа переноса катионов в $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl равны, поскольку катионы имеют схожую структуру. Значения чисел переноса катионов в $AlCl_3$–Et_3NHCl меньше, чем значения чисел переноса в имидазолиевых системах, что может быть связано с более развитой структурой молекул триэтиламина по сравнению с молекулами EMImCl и BMImCl (рисунок 2.13).

3.3 Диффузия ионов $Al_2Cl_7^-$

Хронопотенциометрическим методом проведены исследования процесса диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ в широком температурном диапазоне от 30 до 150 ℃ и концентрациях N = 1.1-2.0. В качестве рабочего электрода использовали торцевой электрод, выполненный в виде стержня диаметром 3 мм из алюминия марки A5N (99.999%, Русал), запечатанный в кварцевую трубку для предотвращения контакта электролита с боковой стороной электрода. Электродом сравнения выступал идентичный алюминиевый стержень. Противоэлектрод, выполненный в виде алюминиевой пластины из той же марки алюминия, располагался вдоль периметра измерительной ячейки. Все исследования проводили внутри перчаточного бокса UniLab MBraun (O_2 < 0.1 ppm, H_2O < 0.1 ppm). Для измерений использовали потенциостат-гальваностат Autolab 302N. Ток для измерения хронопотенциограмм был подобран так, чтобы переходное время при измерении не превышало 20 с для предотвращения возникновения конвекции в ячейке. Измерения при повышенной температуре проводили с помощью печи, расположенной внутри бокса. Контроль температуры проводили идентично методу, описанному в главе 2. Для каждой концентрации и температуры проводили не менее 10 измерений при различных плотностях тока. После каждого измерения производили удаление осадка алюминия с электрода с помощью шлифовальной бумаги для поддержания постоянной площади поверхности электрода.

На рисунке 3.12 представлена типичная хронопотенциограмма, полученная на границе Al| $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.4. На экспериментальной хронопотенциограмме в момент включения наблюдается резкий скачек потенциала связанный с зародышеобразованием на поверхности электрода [113]. После чего на электроде протекает процесс электрохимического восстановления иона $Al_2Cl_7^-$. При достижении переходного времени (τ) происходит обеднение приэлектродного слоя по электрохимически активным

ионам $Al_2Cl_7^-$, что сопровождается резким ростом потенциала. Подобные хронопотенциограммы также были получены для хлоралюминатных ИЖ на основе EMImCl и BMImCl [74, 102, 103, 114]. Переходное время (τ) определяли с помощью графического метода Рейнмута, как показано на рисунке 3.12 [115].

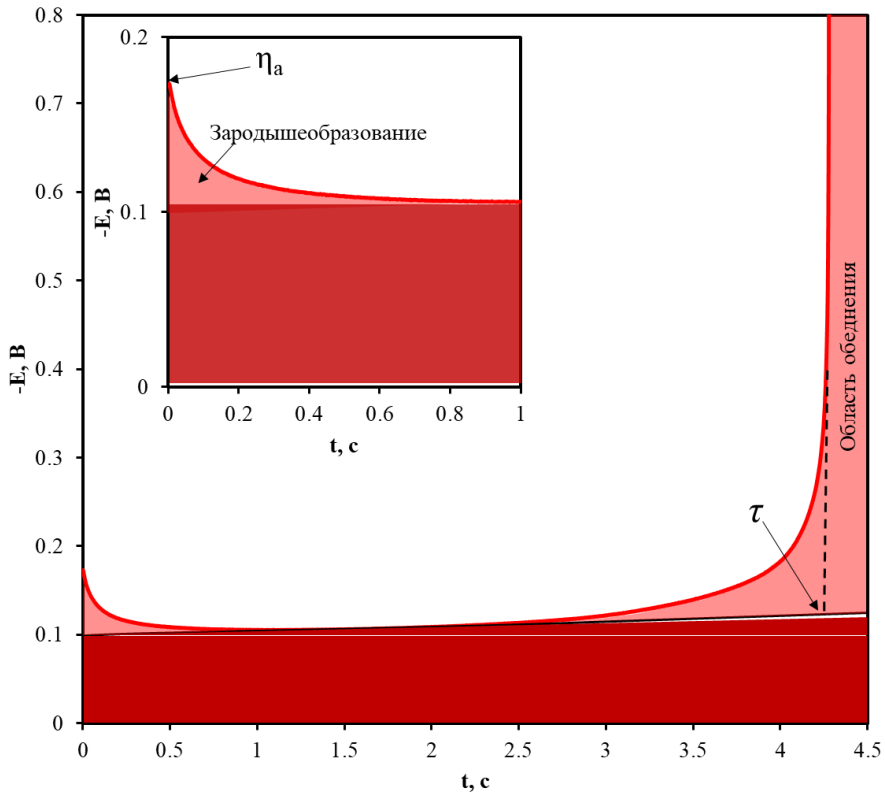


Рисунок 3.12 – Хронопотенциограмма, полученная на границе Al| $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.4 и температуре 30 °C; η_a – перенапряжение зародышеобразования.

На основании полученных значений τ были построены зависимости $i\cdot\sqrt{\tau}$–i для концентрационного диапазона N = 1.3–1.95 (рисунок 3.13).

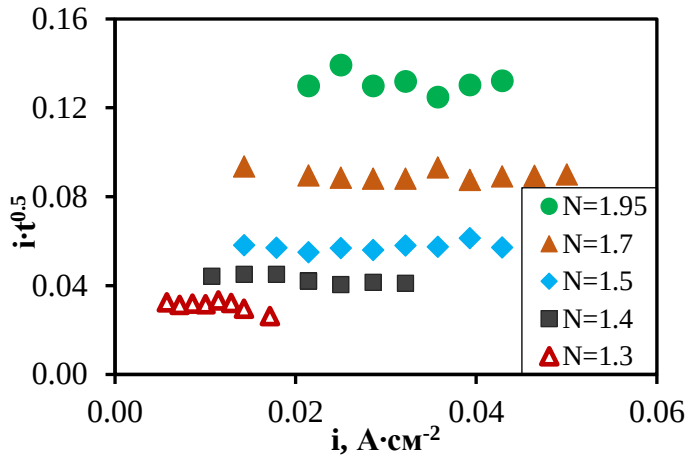


Рисунок 3.13 – Зависимости i·√τ–i для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl в концентрационном диапазоне N = 1.3-1.95 при температуре 30 °C

Значения i·√τ не зависят от задаваемой плотности тока во всем концентрационном диапазоне, следовательно, процесс восстановления иона $Al_2Cl_7^-$ протекает по механизму линейной полубесконечной диффузии [116]. Произведение i·√τ увеличивается с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ в расплаве. Для расчета коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ использовали уравнение Санда:

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} n F D_{Al_2Cl_7^-}^{0.5} C_{Al_2Cl_7^-}}{2}, \quad (3.21)$$

где i – задаваемая плотность тока, А·см$^{-2}$; τ – переходное время, с; n – количество электронов, участвующих в реакции (уравнение 3.1), равное 0.75 [113]; F – постоянная Фарадея, А·с·моль$^{-1}$; $D_{Al_2Cl_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, см^2·с$^{-1}$; $C_{Al_2Cl_7^-}$ – молярная концентрация иона, моль·см$^{-3}$ (рисунок 2.11). Полученные значения коэффициентов диффузии представлены в таблице 3.3 и в приложении 4. Абсолютная погрешность в среднем составила 0.09·10^{-7}см^2·с$^{-1}$. Величины коэффициентов диффузии прямо пропорционально повышаются с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ в расплаве, что может быть связано с уменьшением вязкости ИЖ (рисунок 2.15) [117].

Таблица 3.3 – Значение концентрации иона $Al_2Cl_7^-$, рассчитанные коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl

N	$C_{Al_2Cl_7^-}$, ммоль·см$^{-3}$	$D_{Al_2Cl_7^-}\cdot 10^7$ см^2·с$^{-1}$
1.3	1.2	1.71
1.4	1.5	1.94
1.5	1.9	2.39
1.7	2.5	3.37
1.95	3.1	4.50

Возникновение концентрационной зависимости коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ не типично для хлоралюминатных ионных жидкостей, поскольку ранее нами было показано, что $D_{Al_2Cl_7^-}$ не зависит от концентрации хлорида алюминия для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl [102, 103].

Были проведены исследования температурной зависимости коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ во всех трех исследуемых системах в температурном диапазоне от 30 до 140 °С и концентрациях N=1.3, 1.5, 1.7 для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и N=1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.95 для $AlCl_3$–Et_3NHCl [118-120]. Экспериментальные хронопотенциограммы имеют идентичный вид для всех систем во всем температурном диапазоне. Характерные хронопотенциограммы представлены на рисунке 3.14.

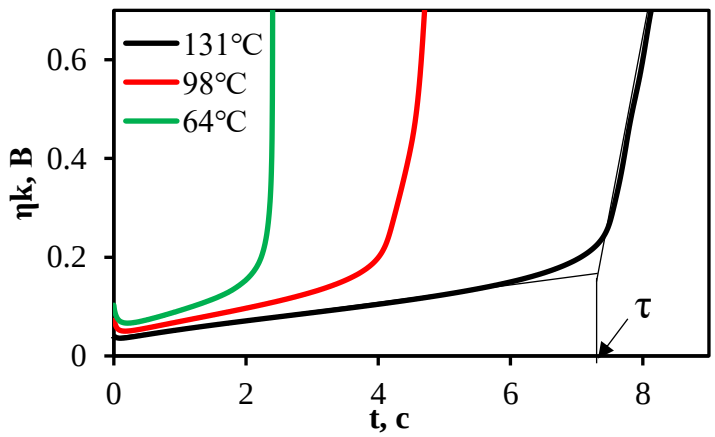


Рисунок 3.14 – Экспериментальные хронопотенциограммы, полученные на границе Al| $AlCl_3$-Et_3NHCl при N=1.3 и i=52 мА·см$^{-2}$ и температурах T = 64-131°C

На рисунке 3.15 представлены зависимости i·√τ для всех трех исследуемых систем.

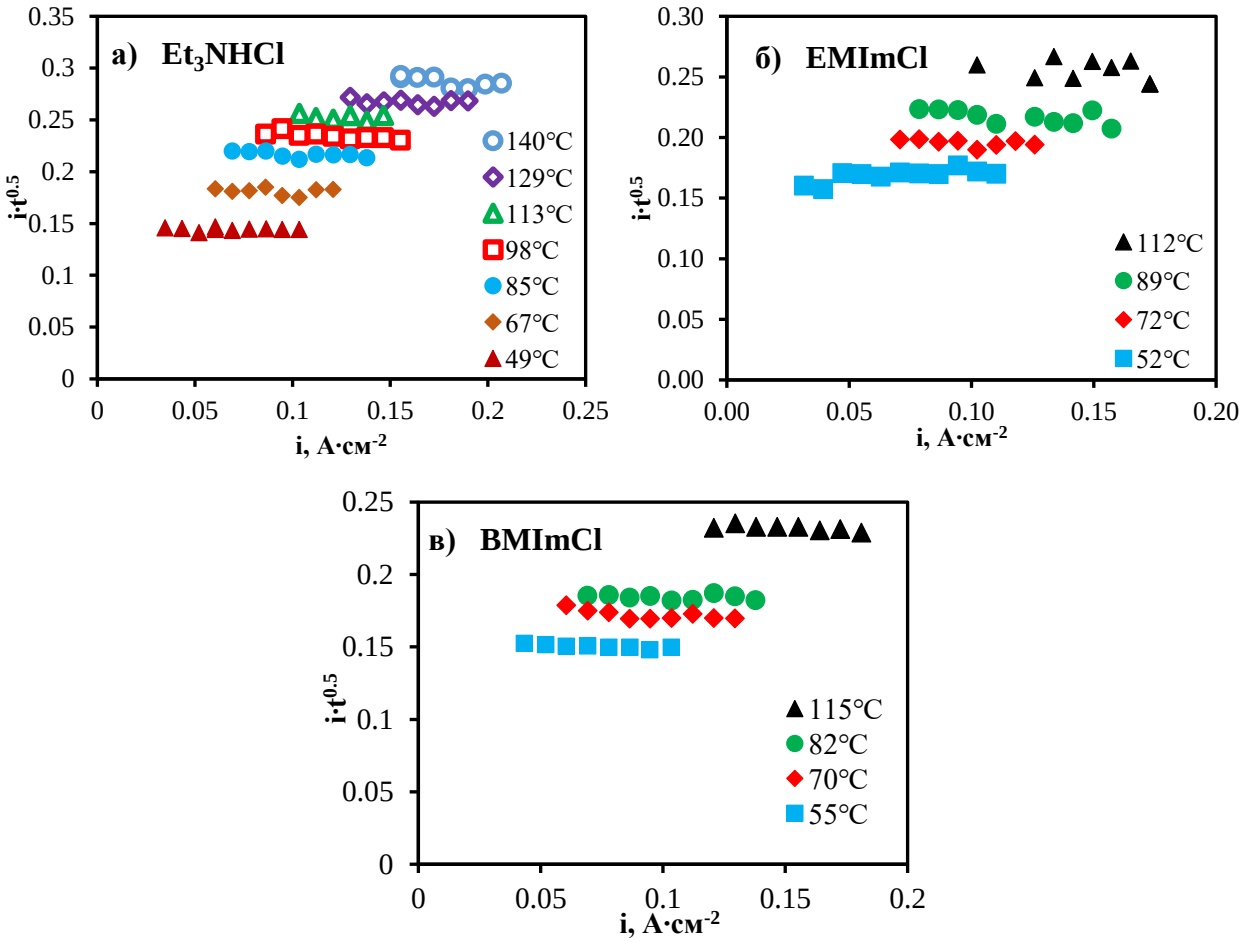


Рисунок 3.15 – Зависимости i·√τ- i для систем $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl при N=1.7, полученные при разных температурах

Зависимости i·√τ-i имеют линейный вид во всем температурном и концентрационном диапазоне во всех системах. Абсолютные величины i·√τ увеличиваются с ростом температуры. Отклонение от линейности не наблюдается для всех систем, следовательно, восстановление иона $Al_2Cl_7^-$ протекает по механизму линейной полубесконечной диффузии и может быть рассчитано по уравнению Санда (уравнение 3.21). На рисунке 3.16 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии для всех трех систем в аррениусовских координатах.

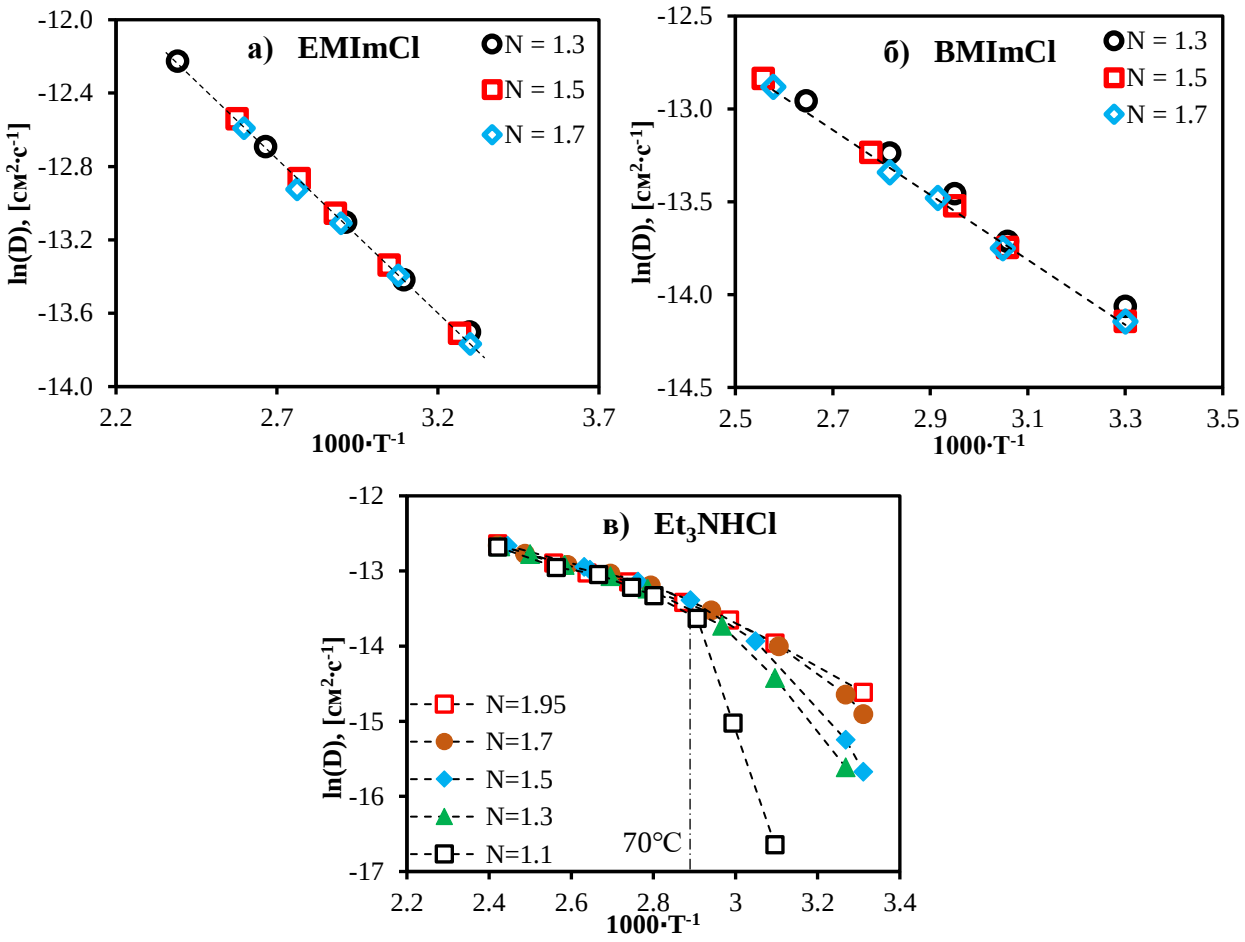


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии в аррениусовских координатах, полученные в системах (а) $AlCl_3$–EMImCl, (б) $AlCl_3$–BMImCl и (в) $AlCl_3$–Et_3NHCl

Температурные зависимости коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ в аррениусовских координатах для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl имеют линейный вид во всем концентрационном диапазоне и могут быть описаны уравнением Аррениуса для расчета энергии активации (уравнение 3.22), кроме того, коэффициенты диффузии не зависят от концентрации $AlCl_3$ при фиксированной температуре:

$$\ln\left(D_{Al_2Cl_7^-}\right) = ln(B) - \frac{E_a^D}{R \cdot T}, \qquad (3.22)$$

где E_a^D – энергия активации процесса, кДж·моль$^{-1}$; B – предэкспоненциальный множитель. Энергия активации диффузии $Al_2Cl_7^-$ для имидазолиевых систем не зависит от концентрации хлорида алюминия в ИЖ и в среднем составляет

13.6±0.9 кДж·моль$^{-1}$ и 14.5±0.4 кДж·моль$^{-1}$ для $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, соответственно.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl имеют линейный вид только при температуре выше 70 °C. При этом коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ при t>70 °C не зависят от концентрации при фиксированной температуре. Однако при температуре ниже 70 °C наблюдается отклонение от линейной зависимости и угол кривой уменьшается с увеличением концентрации хлорида алюминия в ИЖ. Такое поведение характерно для стеклообразных веществ, что было показано в работах [67, 85]. Из линейного участка при t>70 °C по уравнению Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ для всех пяти исследованных концентраций системы $AlCl_3$–Et_3NHCl. Результаты расчетов показали, что энергия активации диффузии в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl не зависит от концентрации $AlCl_3$ так же, как и в ИЖ $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, и составляет 13.4±0.5 кДж·моль$^{-1}$. Энергия активации коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl близка к значениям, полученным в ИЖ $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl. Вероятнее всего, изменение угла наклона аррениусовских зависимостей коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ должно наблюдаться для более легкоплавких систем на основе имидазолия при более низких температурах.

Кроме диффузии, при наложении электрического поля в электролите происходит процесс миграции ионов. Поэтому для измерения коэффициентов диффузии хронопотенциометрическим методом используют системы с большим количеством фонового электролита, обладающего высокой электропроводностью и компенсирующий миграцию ионов. ИЖ имеют высокую концентрацию ионов (рисунок 2.11). Но в исследуемых ИЖ состав с N=1.1 имеет самую низкую концентрацию электроактивных ионов в расплаве и самое маленькое число переноса иона $Al_2Cl_7^-$ 0.054 для $AlCl_3$-Et_3NHCl и 0.029 для $AlCl_3$-EMImCl и $AlCl_3$-BMImCl [102, 103]. Следовательно, вклад миграции в коэффициенты диффузии будет очень мал и им можно пренебречь.

При увеличении концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ вклад миграционного члена должен увеличиваться и в случае с хлоралюминатными ИЖ приводить к уменьшению значений коэффициентов диффузии, поскольку знак заряда иона совпадает со знаком заряда электрода. Однако коэффициенты диффузии при комнатной температуре, напротив, увеличиваются с ростом концентрации хлорида алюминия в ИЖ $AlCl_3$-Et_3NHCl и не изменяются в системах $AlCl_3$-EMImCl и $AlCl_3$-BMImCl. Следовательно, вклад миграции в результаты измерения коэффициентов диффузии очень мал и им можно пренебречь.

На рисунке 3.17 представлена диаграмма, где сравниваются коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, полученные в системах $AlCl_3$–EMImCl (N=2.0), $AlCl_3$–BMImCl (N=2.0) и $AlCl_3$–Et_3NHCl (N=1.95) при разных температурах. Выбор состава ИЖ обусловлен тем, что при данной концентрации система $AlCl_3$–Et_3NHCl имеет самые высокие значения коэффициентов диффузии при комнатной температуре. В имидазолиевых системах изменение коэффициентов диффузии в зависимости от концентрации отсутствует. Коэффициенты диффузии при комнатной температуре увеличиваются в ряду Et_3NHCl<BMImCl<EMImCl. Система $AlCl_3$–EMImCl имеет самые высокие коэффициенты диффузии во всем температурном диапазоне. При повышении температуры коэффициенты диффузии для систем $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl становятся равны. Схожие зависимости также наблюдаются и для электропроводности исследуемых систем (рисунок 3.5).

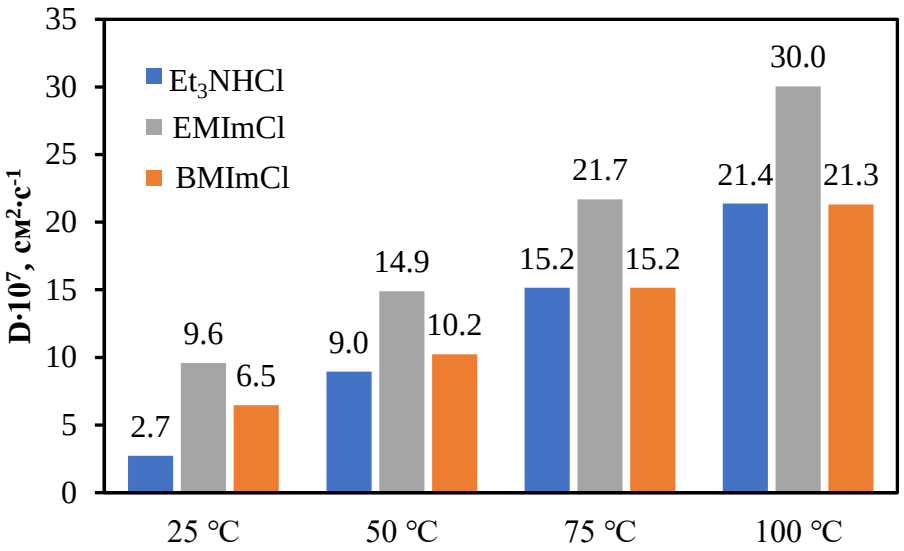


Рисунок 3.17 – Диаграмма коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при разных температурах и N=2.0

Таким образом, на основании результатов измерения коэффициентов диффузии $Al_2Cl_7^-$ ИЖ $AlCl_3$–EMImCl является наиболее подходящим электролитом для АИА по сравнению с другими исследуемыми ИЖ.

Коэффициенты диффузии иона связаны с его эквивалентной электропроводностью уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$\lambda_i = \frac{ze^2N_a}{kT} D_i, \tag{3.23}$$

где k – постоянная Больцмана $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$: N_a – постоянная Авогадро $6.02 \cdot 10^{23}$. Тогда общая эквивалентная электропроводность системы будет равна [112]

$$\lambda = \frac{ze^2N_a}{kT} (D_+ + D_-). \tag{3.24}$$

По уравнению 3.24 можно определить теоретические значения эквивалентной электропроводности системы, и по соотношению теоретических и экспериментальных значений эквивалентной электропроводности оценить степень ионизации системы [112, 121, 122]. Однако для этого необходимо знать коэффициенты диффузии всех

компонентов системы. Коэффициенты диффузии катионов $EMIm^+$ и $BMIm^+$ были измерены в работах [82, 104] методом ЯМР и составляют $14.4 \cdot 10^{-7}$ и $8.1 \cdot 10^{-7}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ для $EMIm^+$ и $BMIm^+$, соответственно. Значения коэффициентов диффузии ионов $AlCl_4^-$ и Et_3N^+ в литературе отсутствуют. Поэтому оценку теоретической эквивалентной электропроводности проводили только для ИЖ $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl с N=2.0, содержащих только катионы $EMIm^+$ и $BMIm^+$ и анион $Al_2Cl_7^-$. Теоретические значения эквивалентной электропроводности составили 9.19 и 5.33 $См \cdot см^2 \cdot$моль-экв$^{-1}$ для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl, соответственно. При этом экспериментальные значения эквивалентной электропроводности для заданных условий составляют 4.42 и 2.66 для $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, соответственно. Вероятнее всего разница между теоретическими и экспериментальными значениями эквивалентных электропроводностей связана с формированием олигомерных структур или глобул [67, 85], которые не участвуют в процессе переноса электрического тока. Степень ионизации исследуемых электролитов составила 0.48 и 0.49 для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [82].

На основании результатов измерения коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ ИЖ $AlCl_3$–EMImCl является наиболее подходящим электролитом для АИА по сравнению с другими исследуемыми ИЖ благодаря более высоким значениям $D_{Al_2Cl_7^-}$.

Выводы к третьей главе

Электропроводность ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl изменяется в переделах от 60.45 до 6.67 $мСм \cdot см^{-1}$ в температурном диапазоне от -40 до 100°С при N=0.7-1.95. Концентрационные зависимости электропроводности имеют максимум при N=1.0 во всем температурном диапазоне. Из температурной зависимости электропроводности были определены температуры фазового перехода системы, которые согласуются с данными, полученными методом ДСК.

Энергия активации удельной электропроводности уменьшается от 22.76 до 16.73 кДж·моль$^{-1}$ в щелочной области концентраций до достижения мольного соотношения N=1.0, после чего перестает изменяться. Число переноса катиона, измеренные методом Гитторфа, равно 0.46, а сумма чисел переноса анионов – 0.54. Установлено, что число переноса катиона и сумма чисел переноса анионов в ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl не зависят от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ.

Методом хронопотенциометрии проведены исследования влияния концентрации $AlCl_3$ и температуры на коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ в системах $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl. Результаты исследования показали, что коэффициент диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ увеличивается с ростом концентрации $AlCl_3$ для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl, что, вероятнее всего, связано с уменьшением вязкости системы при увеличении N. Температурные зависимости коэффициентов диффузии для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl имеют линейный вид в аррениусовских координатах во всем температурном диапазоне, при этом энергия активации коэффициентов диффузии составила 13.6±0.9 кДж·моль$^{-1}$ и 14.5±0.4 кДж·моль$^{-1}$, соответственно. На температурных зависимостях коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ для системы $AlCl_3$–Et_3NHCl при t <70 °C наблюдается отклонение от линейности в аррениусовских координатах, что, вероятнее всего, связано со стеклообразными свойствами данной системы. Однако при t>70 °C функция имеет линейный вид, а энергия активации коэффициентов диффузии близка к значениям, полученным в имидазолиевых системах, и составила 13.4±0.5 кДж·моль$^{-1}$.

По результатам проведенных измерений и на основе литературных данных были рассчитаны эквивалентные электропроводности для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl. Полученные зависимости эквивалентной электропроводности имеют схожий вид. Результаты расчетов показали, что уменьшение удельной электропроводности систем в кислотной области концентраций вызвано уменьшением количества носителей заряда на

единицу объема. Также было показано, что электропроводность удовлетворительно описывается моделью вязкого движения ионов в ИЖ. На основании измеренных коэффициентов диффузии были рассчитаны теоретические значения эквивалентной электропроводности систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl при N=2.0, которые показали, что система не полностью диссоциирована на ионы, а частично находится в виде олигомерных цепей или глобул. Степень ионизации составила 0.48 и 0.49 для $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, соответственно.

На основании исследования транспортных свойств наиболее подходящим электролитом для АИА является ИЖ $AlCl_3$–EMImCl, так как она обладает самой высокой электропроводностью и обеспечивает наиболее быстрый диффузионный транспорт ионов $Al_2Cl_7^-$ по сравнению с другими исследованными системами.

Глава 4. Электрохимическое поведение алюминия в хлоралюминатных ионных жидкостях

Электрохимические процессы, протекающие на поверхности алюминиевого электрода, непосредственно влияют на характеристики АИА. В литературе уделяется большое внимание исследованию катодного восстановления алюминия [56, 123-127], в том числе получению алюминиевых покрытий из широкого ряда ионных жидкостей на различных подложках [74, 103, 101, 128-131]. В работах [102, 103] было показано, что процесс катодного восстановления алюминия из хлоралюминатных ИЖ протекает по механизму смешанной кинетики, и на поляризационных кривых при больших перенапряжениях имеются участки предельного тока. Исследования, проведенные методом хронопотенциометрии в системах $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, показали, что предельный ток связан с диффузией ионов $Al_2Cl_7^-$ к поверхности электрода. При изучении электрохимического поведения алюминия в данных системах с различными концентрациями $AlCl_3$ установлено, что потенциал полуволны сдвигается в область больших катодных перенапряжений при увеличении концентрации $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ. Такое поведение характерно для электродных процессов, осложненных предшествующей химической реакцией [102, 103]. Однако экспериментально подтвердить наличие продуктов химической реакции на поверхности электрода или в объеме электролита не удавалось.

При анодном растворении алюминия в электролитах на основе $AlCl_3$ наблюдается пассивация [57, 132-139]. В системе $AlCl_3$–EMImCl алюминий пассивируется в концентрационном диапазоне N=1.1-2.0 [138]. Однако измерения были проведены на вращающемся дисковом электроде, поэтому, вследствие возникновения конвективных потоков, полученные результаты потенциала пассивации и плотности тока в области пассивного растворения не могут быть применены для статичного электрода. Также была изучена пассивация алюминия в ИЖ $AlCl_3$–BMImCl при N=2.0, однако не было

исследовано влияние концентрации на пассивацию алюминия [132]. Кроме того, природа возникновения пассивного слоя на поверхности алюминия в хлоралюминатных ИЖ не установлена. На сегодняшний день существует два предположения относительно механизма пассивации. Согласно первому, пассивация электрода вызвана затвердеванием электролита на границе раздела электрод/электролит [70, 136]. Ботчер Р. и др. показали возможность затвердевания электролита на границе раздела Al|$AlCl_3$–EMImCl при локальном изменении концентрации электролита. Согласно второму предположению, на поверхности электрода появляется слой твердого $AlCl_3$, приводящий к блокировке рабочей поверхности электрода [57, 138]. Однако для подтверждения какого-либо из предложенных механизмов пассивации необходимо комплексное исследование процесса анодного растворения алюминия в хлоралюминатных ИЖ.

Исследованию электродных процессов на границе алюминия с ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl уделено гораздо меньше внимания по сравнению с имидазолиевыми системами. Показана возможность осаждения алюминия из ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl, при этом процесс осаждения при маленьких перенапряжениях осложнен зародышеобразованием [64]. Влияние концентрации хлорида алюминия в ИЖ на восстановление хлоралюминатных анионов в литературе не раскрыто. Анодное растворение алюминия в $AlCl_3$–Et_3NHCl ранее не изучалось.

Стоит отметить, что процесс переноса заряда на границе Al|хлоралюминатная ИЖ мало изучен. В нескольких работах были проведены расчеты коэффициентов переноса и плотности токов обмена для системы $AlCl_3$–EMImCl по уравнению Тафеля [114, 138]. Коэффициенты переноса, полученные в разных работах, имеют близкие значения и в среднем составляют 0.18, тогда как плотности тока обмена отличаются друг от друга более чем в 10 раз (i_0 = 0.87 мА·см$^{-2}$ [114] и 0.02 мА·см$^{-2}$ [138]). Вероятнее всего это связано с тем, что токи обмена по уравнению Тафеля могут быть корректно рассчитаны только если лимитирующей стадией электрохимической реакции,

является процесс переноса заряда. Однако в хлоралюминатных ИЖ при малых перенапряжениях значительный вклад в перенапряжение на алюминиевом электроде вносит процесс зародышеобразования, а при больших перенапряжениях начинает преобладать процесс диффузии $Al_2Cl_7^-$. Исследования процесса переноса заряда проводились для единичных концентраций и не имеют системного характера. Процесс переноса заряда в системах $AlCl_3$–Et_3NHCl и $AlCl_3$–BMImCl не изучался.

Более того, до сих пор не до конца ясен механизм электрохимических реакций, протекающих на алюминиевом электроде. На сегодняшний день предполагается, что процесс электрохимического осаждения и растворения алюминия из хлоралюминатных ИЖ протекает согласно уравнению 3.1 [90, 139, 140]. Однако элементарный акт, включающий одновременное высвобождение или поглощение более чем одного электрона, считается крайне маловероятным с точки зрения теории абсолютной скорости переноса электронов Маркуса [141], поскольку энергия активации такого процесса составляет более 400 кДж·моль$^{-1}$ [114, 124]. Поэтому в работах [114, 124] было выдвинуто предположение, что электрохимические реакции включают в себя 4 стадии. Процесс катодного восстановления описывается уравнениями:

$$Al_2Cl_7^- + \bar{e} \rightarrow AlCl_3^- + AlCl_4^- \quad (4.1)$$

$$AlCl_3^- + \bar{e} \rightarrow AlCl_2^- + Cl^- \quad (4.2)$$

$$AlCl_2^- + \bar{e} \rightarrow AlCl^- + Cl^- \quad (4.3)$$

$$AlCl^- \rightarrow Al + Cl^- \quad (4.4)$$

Тогда как процесс анодного растворения записывается как

$$Al + Cl^- \rightarrow AlCl + \bar{e} \quad (4.5)$$

$$AlCl + Cl^- \rightarrow AlCl_2 + \bar{e} \quad (4.6)$$

$$AlCl_2 + Cl^- \rightarrow AlCl_3 + \bar{e} \quad (4.7)$$

$$AlCl_3 + AlCl_4^- \rightarrow Al_2Cl_7^- \quad (4.8)$$

Расчеты, проведенные по методу теории функционала плотности, показали, что лимитирующей стадией процесса переноса заряда являются реакции 4.4 и 4.8, энергия активации которых составляет 31 кДж·моль$^{-1}$ [124].

Для более глубокого понимания процессов, протекающих на границе Al|хлоарюминатная ИЖ, может быть использован метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) in-situ (непосредственно в процессе электролиза). ГКР-спектроскопия in-situ обладает большими перспективами для изучения механизма электрохимических реакций. Во-первых, в качестве подложек для усиления ГКР сигнала используются металлы, выступающие в роли электродов в электрохимических реакциях [142]. Во-вторых, в работе [143] было показано, что при отдалении от поверхности подложки более чем на 20 нм эффект усиления сигнала полностью исчезает. Следовательно, наличие ГКР усиления позволяет нам предположить, что съемка сигнала производилась на расстоянии не более 20 нм от поверхности электрода. Однако на алюминиевом электроде подобные исследования в хлоралюминатных ИЖ не проводились.

4.1 Поляризационные характеристики алюминия в хлоралюминатных ионных жидкостях

Стационарные поляризационные кривые получали методом электролиза в потенциостатическом режиме при температуре 30 °C. Измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, описанной в разделе 3.3, с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N. Все исследования проводили в перчаточном боксе UniLab MBraun. Хроноамперограммы были получены при потенциалах от 25 до 700 мВ в анодной области и от -25 до -600 мВ в катодной области с шагом 25 мВ. Измерения проводили до установления стационарного тока в системе. После каждого измерения рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой для удаления продуктов реакции и поддержания постоянной площади поверхности электрода.

Сопротивление ИЖ определяли с помощью импедансной спектроскопии. Результаты импедансной спектроскопии интерпретировали с

использованием модели Эршлера-Рэндлса [144]. Более подробно спектры импеданса будут рассмотрены в разделе 4.3.

Экспериментальные хроноамперограммы, полученные при катодной поляризации, можно разделить на 2 группы в зависимости от величины перенапряжения (рисунок 4.1 а) [65]. Для обеих групп характерен резкий подъем тока при включении и последующий спад, что связано зарядкой двойного электрического слоя и падением концентрации ионов $Al_2Cl_7^-$ вблизи электрода. Затем хроноамперограммы первой группы, полученные при низких катодных перенапряжениях, выходят на стационарный ток. На хроноамперограммах второй группы, полученных при высоких катодных (η > 300 мВ) перенапряжениях, за резким падением тока следует его подъем без достижения стационарного состояния. Увеличение плотности тока при высоких катодных перенапряжениях связано с образованием осадка алюминия с развитой площадью поверхности, что было показано для $AlCl_3$–EMImCl [102] и $AlCl_3$–BMImCl [103]. Для построения стационарных поляризационных кривых использовались хроноамперограммы, на которых ток достигает стационарных значений (группа 1). Экспериментальные стационарные катодные поляризационные кривые, полученные на границе Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl при N=1.3, 1.5, 1.8, 1.95, приведены на рисунке 4.1 б.

Диапазон концентраций был выбран, исходя из температур плавления ИЖ. Поляризационные кривые имеют s-образный вид с ярко выраженным выходом на предельный ток, что характерно для процессов, протекающих по механизму смешанной кинетики. Плотность предельного тока ($i_{лим}$) увеличивается с ростом содержания хлорида алюминия в расплаве от 1.88 мА·см$^{-2}$ для N=1.3 до 9.40 мА·см$^{-2}$ для N=1.95. Потенциал полуволны смещается в сторону более отрицательных значений с ростом содержания $AlCl_3$ (от -40 до -162 мВ для N=1.3 и N=1.95, соответственно). Сдвиг потенциала в сторону более высоких катодных перенапряжений можно интерпретировать с помощью модели предшествующей химической реакции

[145]. В таком случае процесс катодного восстановления можно описать уравнениями:

$$Al_2Cl_7^- \leftrightarrow AlCl_3 + AlCl_4^- \quad (4.9)$$

$$4AlCl_3 + 3e^- \leftrightarrow Al + 3AlCl_4^- \quad (4.10)$$

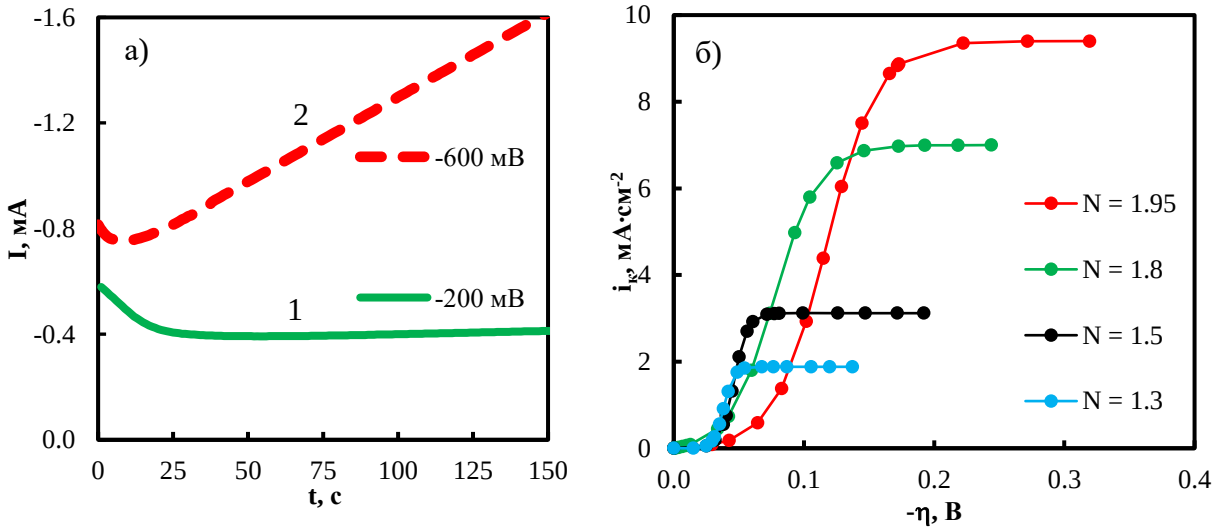


Рисунок 4.1 – а) Хроноамперограммы, полученные на границе Al | $AlCl_3$–Et_3NHCl (N=1.5) при различных катодных перенапряжениях; б) экспериментальные стационарные катодные поляризационные кривые, полученные на границе Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl, для N от 1.3 до 1.95 при 30 °C

Исходя из предположения о наличии предшествующей химической реакции на зависимостях $i\cdot\sqrt{\tau}$–i (рисунок 3.13 и 3.15), при измерении коэффициентов диффузии хронопотенциометрическим методом должно наблюдаться отклонение от линейности при малых токах, вызванное протеканием предшествующей химической реакции [145]. Однако отклонения зависимостей $i\cdot\sqrt{\tau}$–i от линейности не наблюдается во всем концентрационном и температурном диапазонах. Следовательно, предшествующая химическая реакция либо отсутствует, либо ее скорость сопоставима со скоростью диффузии. Аналогичные по форме поляризационные кривые и хронопотенциометрические зависимости были получены нами ранее для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl [102, 103].

В таблице 4.1 представлены значения предельной плотности диффузионного тока для ИЖ $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl. Можно заметить, что предельная плотность тока увеличивается в ряду Et_3NHCl<BMImCl<EMImCl, что связано с ростом коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ за счет уменьшения вязкости ИЖ, что было показано в разделах 2.3 и 3.3.

Таблица 4.1 – Предельные диффузионные плотности тока для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при разных N и 30 °C

N	$i_{лим}$, мА·см$^{-2}$		
	EMImCl	BMImCl	Et_3NHCl
1.1	1.7	1.0	-
1.3	5.0	4.5	1.5
1.5	8.6	8.0	3.0
1.7	13.0	11.2	-
1.8	-	-	6.7
1.95	-	-	9.0
2	25.0	18.4	-

Получены экспериментальные хроноамперограммы в области анодных перенапряжений для трех исследуемых систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при 30 °C в широком концентрационном диапазоне [65, 119, 120]. Характерные хроноамперограммы для каждой из ИЖ представлены на рисунке 4.2 а, в, д. На основании полученных хроноамперограмм построены стационарные поляризационные кривые анодного растворения алюминия (рисунок 4.2 б, г, е). Как можно заметить, экспериментальные временные зависимости тока имеют идентичный вид для всех исследуемых систем. Хроноамперограммы можно разделить на две группы (рисунки 4.2 а, в, д). Первая группа (синяя кривая), получена при приложенном перенапряжении ниже потенциала пассивации ($\eta_{пасс}$). В момент включения наблюдается резкое падение тока, которое можно объяснить большим вкладом емкостного тока

при малых временах. В первой группе стационарный ток достигается в течение 100 секунд после поляризации рабочего электрода. Кроме того, величина стационарной плотности тока в этой группе перенапряжений увеличивается с ростом приложенного потенциала, что видно на стационарных поляризационных кривых. Хроноамперограммы второй группы, полученные при перенапряжениях выше $\eta_{пасс}$, имеют 3 участка (рисунки 4.2 а, в, д). В первой области также наблюдается резкий скачок тока в момент включения. Данный участок кривой связан с процессом активного растворения алюминия, и скорость электрохимической реакции определяется скоростью переноса заряда через границу электрод/электролит (уравнение 4.10 справа налево). Во второй области также наблюдается снижение тока. Вероятнее всего, это связано с процессом образования пассивной пленки на поверхности алюминия, то есть с протеканием конкурирующих процессов образования и растворения молекулярного трихлорида алюминия (уравнение 4.9 справа налево). При этом время, необходимое для образования пассивного слоя на поверхности электрода, уменьшается с увеличением перенапряжения. На третьем участке достигается стационарное состояние системы за счет выравнивания скоростей образования и растворения пассивной солевой пленки на поверхности алюминия. Ток на третьем участке не зависит от величины приложенного перенапряжения.

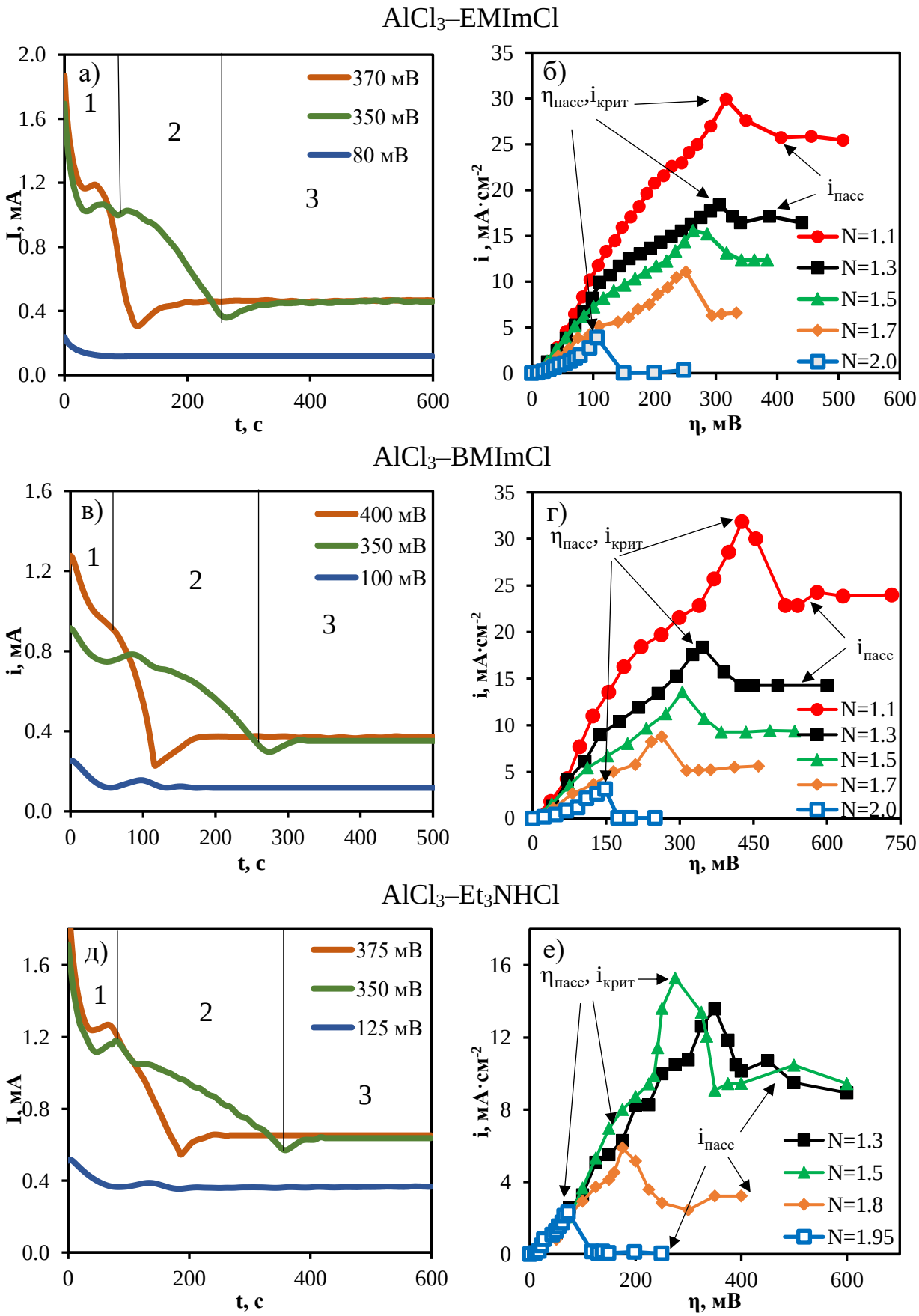


Рисунок 4.2 – Анодные хроноамперограммы и стационарные поляризационные кривые, полученные на границе Al|(а,б)$AlCl_3$–EMImCl, (в,г)$AlCl_3$–BMImCl и (д,е)$AlCl_3$–Et_3NHCl при 30 °С

Форма поляризационных кривых для всех трех систем имеет вид, характерный для электродных процессов, осложненных пассивацией, что наиболее наглядно проявляется при больших содержаниях хлорида алюминия в расплаве. При этом до перенапряжения пассивации $\eta_{пасс}$ на электроде протекает процесс активного растворения алюминия, а при достижении его поляризационные кривые переходят в область пассивного растворения. Потенциал пассивации смещается в катодную область с ростом концентрации $AlCl_3$ (таблица 4.1). При этом критическая плотность тока пассивации ($i_{крит}$) и плотность тока в области пассивного растворения ($i_{пасс}$) монотонно уменьшаются с ростом N (таблица 4.2). Можно предположить, что процесс пассивации вызван образованием слоя из хлорида алюминия, частично или полностью блокирующего процесс растворения алюминия. Это предположение удовлетворительно интерпретируется с использованием модели последующей химической реакции согласно уравнениям 4.9 и 4.10 (справа налево).

Таблица 4.2 – Потенциалы пассивации и критические плотности тока для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных N при 30 °C

N	$\eta_{пасс}$, мВ			$i_{крит}$, мА·см$^{-2}$		
	EMImCl	BMImCl	Et_3NHCl	EMImCl	BMImCl	Et_3NHCl
1.1	317	427	-	30.0	32.0	-
1.3	306	346	350	18.4	18.4	13.6
1.5	263	305	275	15.6	13.6	15.3
1.7	251	263	-	11.0	8.8	-
1.8	-	-	175	-	-	5.9
1.95	-	-	72	-	-	2.3
2	106	148	-	3.9	3.1	-

Критическая плотность тока и плотность тока в области пассивного растворения, полученные при исследовании процесса растворения алюминия

в системе $AlCl_3$–EMImCl на вращающемся дисковом электроде [138], значительно выше в сравнении с результатами, полученными нами в статическом режиме. Можно сделать вывод, что процесс анодного растворения алюминия контролируется процессом диффузии. Уменьшение плотности тока в области пассивного растворения с увеличением концентрации $AlCl_3$ вызвано уменьшением скорости диффузии иона $AlCl_4^-$ к поверхности электрода или диффузии ионов $Al_2Cl_7^-$ с поверхности электрода. Плотность тока в области пассивного растворения алюминия уменьшается в ряду EMImCl>BMImCl>Et_3NHCl. Это связано с уменьшением скорости диффузии ионов к поверхности электрода из-за увеличивающейся вязкости ИЖ (рисунок 2.16). В системе $AlCl_3$–Et_3NHCl при N=1.3 плотность тока ниже, чем при N=1.5, что не наблюдалось для других исследованных в данной работе систем. Такое поведение может быть вызвано температурой проведения эксперимента (30 ℃), близкой к температуре кристаллизации системы (25 ℃ при N=1.3).

Для изучения морфологии поверхности после электрохимического растворения алюминия в $AlCl_3$–Et_3NHCl при N = 1.5 использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ). Фотографии поверхности до и после анодного растворения получали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Перед получением изображений образцы вынимали из ячейки, промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе. На рисунке 4.3 представлены микрофотографии поверхности алюминиевого электрода до и после электролиза в течение 24 часов при плотности тока 8 мА·см$^{-2}$ и температуре 30 ℃. Растворение алюминия в $AlCl_3$–Et_3NHCl сопровождается образованием язв. Язвы имеют кубическую форму, что соответствует гранецентрированной решетке алюминия. Для систем $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl наблюдается аналогичное поведение при растворении алюминия.

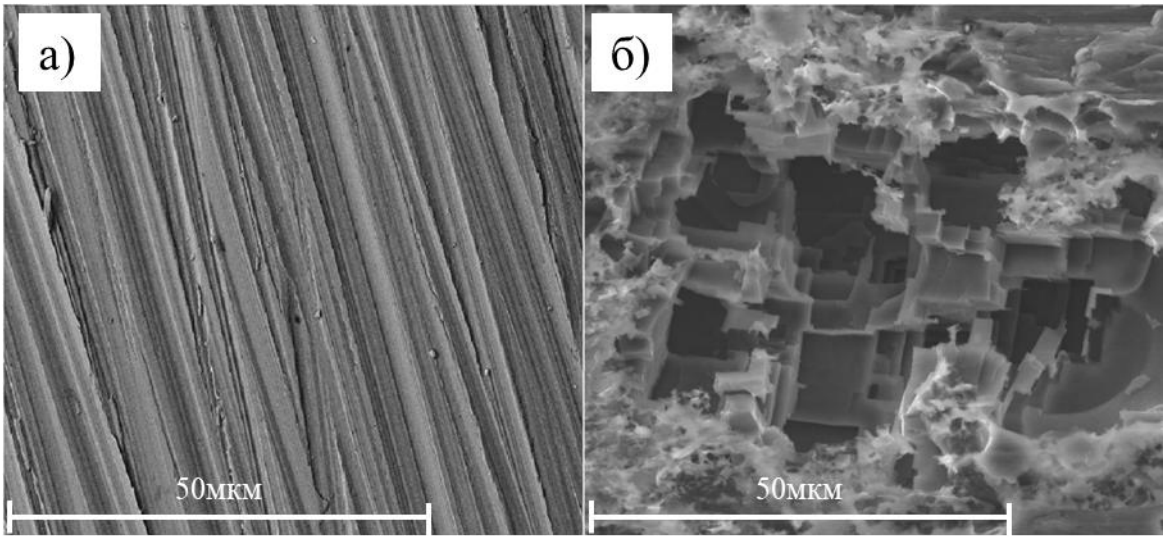


Рисунок 4.3 – РЭМ изображения поверхности электрода, а) до и б) после гальваностатического растворения алюминия в $AlCl_3$–Et_3NHCl с N=1.5 в течение 24 часов при плотности тока 8 мА·см$^{-2}$

4.2 Механизм электрохимических реакций на границе Al|хлоралюминатная ионная жидкость

Для изучения влияния приложенного потенциала на концентрацию ионов в приэлектродном слое использовался метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) in-situ. Эксперименты проводились по методике, описанной в главе 1. Ячейка была изготовлена из кварца (рисунок 4.4). Рабочим электродом, электродом сравнения и противоэлектродом служил чистый Al марки A5N (99.999%, Русал). Рабочий электрод был покрыт эпоксидной смолой за исключением небольшой части бокового края, обращенного к передней части ячейки (S= 0,02 см^2), на поверхности которой проводились измерения спектров комбинационного рассеяния света. Для предотвращения контакта чувствительных к влаге хлоралюминатных ИЖ с окружающей средой ячейки заполняли электролитом внутри перчаточного бокса, после чего герметизировали и выносили из бокса для проведения измерений. Потенциал задавали с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-45X (Электрохимические приборы, Россия). Измерения проводили в катодной области потенциалов от 0 до -600 мВ и в анодной

области потенциалов от 0 до 700 мВ с шагом в 50 мВ. Спектры комбинационного рассеяния света измеряли после выхода тока на стационарное значение при комнатной температуре.

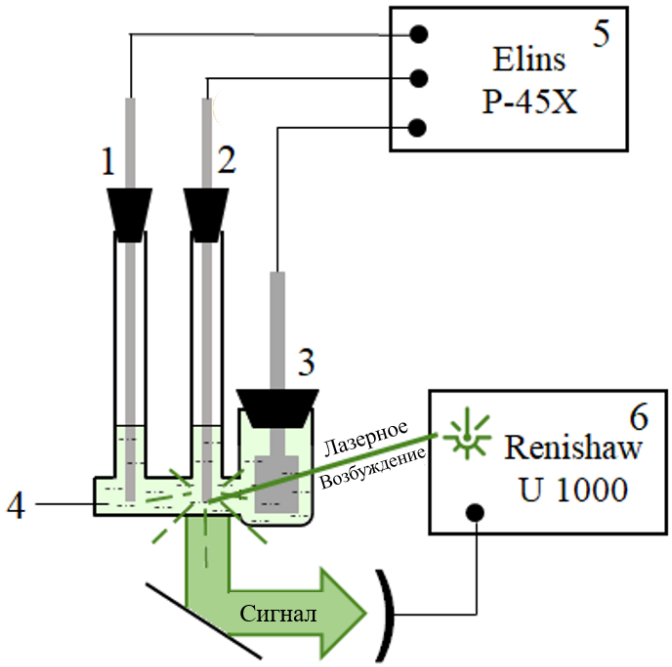


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема установки для проведения исследований изменения концентрации электролита в приэлектродном слое при наложении потенциала методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния in-situ 1 – электрод сравнения; 2 – рабочий электрод; 3 – противоэлектрод; 4 – электролит; 5 – потенциостат-гальваностат Elins P-45X; 6 – микроскоп-спектрометр Renishaw U1000

Согласно уравнениям 4.9 и 4.10 в процессе протекания анодного тока через ячейку должно происходить накопление продуктов реакции ($Al_2Cl_7^-$) и расходование исходного вещества ($AlCl_4^-$). Поэтому для получения более ярко выраженной зависимости концентраций от перенапряжения были выбраны ИЖ с N=1.1 для $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и N=1.5 для $AlCl_3$–Et_3NHCl, так как при этих концентрациях содержание в электролите $AlCl_4^-$ максимально, а концентрация $Al_2Cl_7^-$ минимальна. Также при данных концентрациях наблюдаются самые высокие величины анодных токов

(рисунок 4.2). Экспериментальные ГКР-спектры в анодной области потенциалов представлены на рисунке 4.5 а, в, д. Все представленные в работе спектры были нормализованы относительно пиков при 626, 598 и 731 $см^{-1}$, соответствующих катионам $EMIm^+$, $BMIm^+$ и Et_3NH^+, соответственно, исходя из предположения, что катионы не участвуют в электрохимической реакции, и их интенсивность не меняется при наложении потенциала.

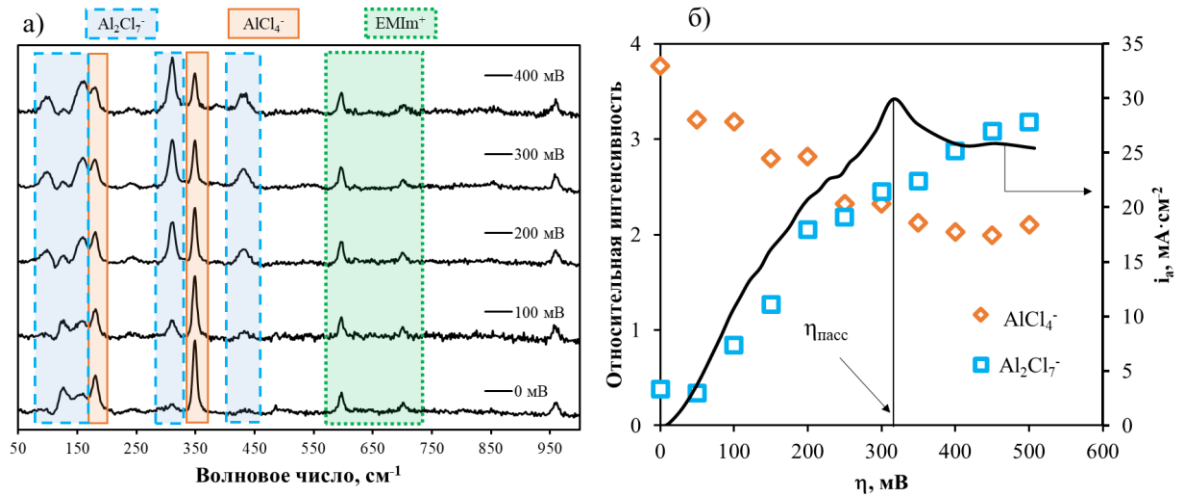
При наложении анодного потенциала на рабочий электрод для всех исследуемых составов электролита наблюдается значительное изменение интенсивности пиков, относящихся к ионам $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$, что наиболее ярко выражено для пиков на 310 и 350 $см^{-1}$ [119, 120]. Появления новых пиков обнаружено не было, что указывает на отсутствие промежуточных продуктов реакции. На рисунках 4.5 б, г, е приведены графики относительной интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) и $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) в зависимости от перенапряжения, а также анодные стационарные поляризационные кривые. Можно заметить, что во всех исследуемых системах увеличение приложенного анодного потенциала приводит к монотонному увеличению концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ в приэлектродном слое, тогда как концентрация иона $AlCl_4^-$ монотонно снижается, что хорошо согласуется с уравнениями 4.9 и 4.10. При достижении потенциала пассивации относительные интенсивности пиков соответствующих анионов престают изменяться, и дальнейшее увеличение перенапряжения никак не влияет на их интенсивность. Результаты, полученные методом ГКР-спектроскопии, согласуются со стационарными поляризационными кривыми, полученными в предыдущем разделе, что подтверждает концентрационную природу поляризационных кривых. На основании сравнительного анализа данных анодных стационарных поляризационных кривых и ГКР-спектроскопии можно предположить, что концентрации анионов в приэлектродном слое не изменяются в области пассивного растворения Al.

Согласно исследованиям, проведенным в работе [34], выход за рамки существования жидкой фазы по концентрационной шкале приводит к

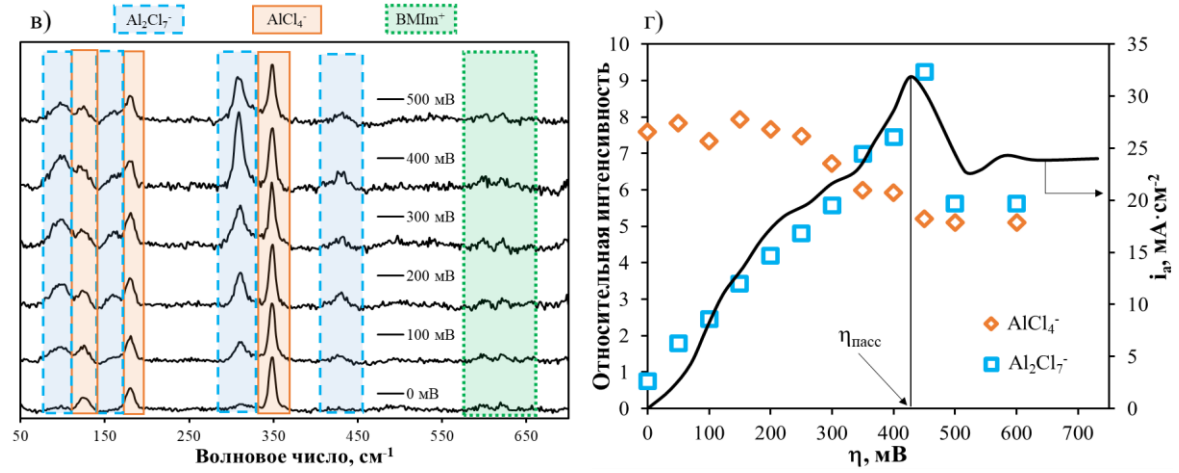
затвердеванию электролита, что активирует процесс пассивации. Следовательно, концентрация $Al_2Cl_7^-$ в приэлектродном слое должна быть больше двух (N>2.0), поскольку только при данной концентрации происходит затвердевание электролита при комнатной температуре [67]. Также при превышении N=2.0 в электролите должно происходить формирование иона $Al_3Cl_{10}^-$ с характерным пиком на 377 $см^{-1}$ [57, 66]. В первой главе было показано, что интенсивность пиков ионов в электролите на ГКР-спектрах прямо пропорциональна концентрации этих ионов. Судя по интенсивностям пиков, измеренных в области пассивного растворения, N для систем EMImCl, BMImCl и Et_3NHCl равны N=1.7, N=1.5 и N=1.8, соответственно. Данные значения N во всех исследуемых ИЖ меньше N=2.0. Следовательно, процесс пассивации алюминия в хлоралюминатных ИЖ при N<2.0 не связан с процессом затвердевания электролита на границе электрод/электролит. Появление пиков, связанных с присутствием иона $Al_3Cl_{10}^-$ на ГКР спектрах, также не наблюдалось (Рисунок 4.5).

Для определения природы возникновения пассивного слоя на поверхности алюминия при высоких потенциалах нами были проведены исследования методом ГКР-спектроскопии in-situ при высоких концентрациях $AlCl_3$ в расплаве при N=2.0 для EMImCl и BMImCl и при N=1.95 для Et_3NHCl. Характерные спектры, полученные в системе $AlCl_3$–EMImCl до электролиза и при длительном электролизе в пассивной области растворения, представлены на рисунке 4.6.

$AlCl_3$–EMImCl, N=1.1



$AlCl_3$–BMImCl, N=1.1



$AlCl_3$–Et_3NHCl, N=1.5

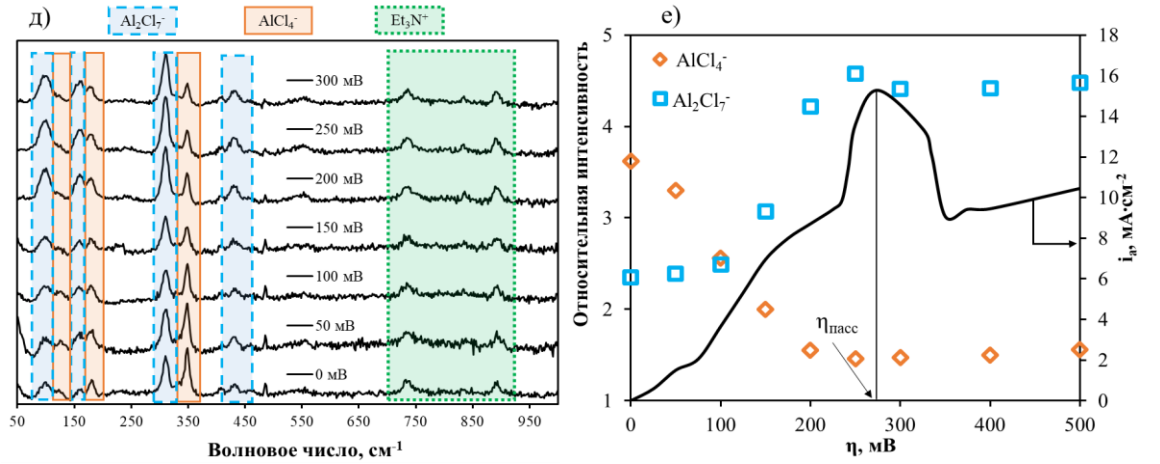


Рисунок 4.5 –ГКР-спектры, полученные в (а) $AlCl_3$–EMImCl, (в) $AlCl_3$–BMImCl и (д) $AlCl_3$–Et_3NHCl при анодной поляризации, и зависимости относительной интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 см$^{-1}$), $AlCl_4^-$ (350 см$^{-1}$) и плотности анодного тока от приложенного потенциала для систем (б) $AlCl_3$–EMImCl, (г) $AlCl_3$–BMImCl и (е) $AlCl_3$–Et_3NHCl

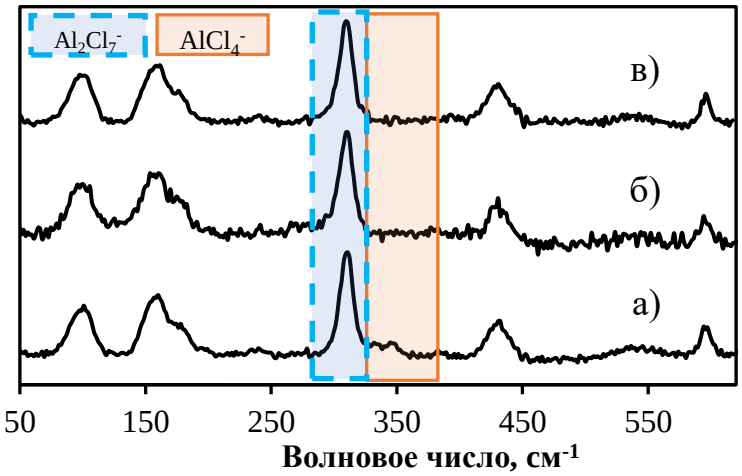


Рисунок 4.6 – ГКР-спектры, полученные в системе $AlCl_3$–EMImCl при N=2 (а) до наложения потенциала, (б) сразу после наложения потенциала и (в) через 4 часа электролиза

При наложении анодного потенциала на алюминиевый электрод происходит полное исчезновение пиков, связанных с ионом $AlCl_4^-$. Однако появление пиков, связанных с ионом $Al_3Cl_{10}^-$, не наблюдается даже при длительном электролизе в течение 4 часов. Аналогичное поведение наблюдалось и для систем BMImCl и Et_3NHCl. Следовательно, как причина пассивации, затвердевание электролита маловероятно даже при высоких концентрациях $AlCl_3$.

При длительном электролизе алюминия в исследуемых системах при N=2.0 для EMImCl и BMImCl и при N=1.95 для Et_3NHCl нами было обнаружено появление белого осадка на поверхности электрода, вероятнее всего, связанное с образованием $AlCl_3$. Состав полученных в ходе анодного растворения алюминия осадков исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Полученные осадки помещали в специальные кюветы для проведения РФА. Измерения проводили на дифрактометре D-MAX-2200V (Rigaku, Япония) с графитовым кристаллом (монохроматное CuKα-излучение) в диапазоне 2Ѳ 20–81° (рисунок 4.7 а). РФА показал присутствие соединения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, которое ранее было установлено и в работах [57, 132]. Однако хлоралюминатные ИЖ очень гигроскопичны и гидролизуются в атмосфере

воздуха с образованием соединения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Поэтому дополнительно были получены РФА-спектры предварительно вынесенного из бокса электролита, которые также показали присутствие соединения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Следовательно, использование данного метода не указывает на образование $AlCl_3$ на поверхности электрода в процессе анодного растворения.

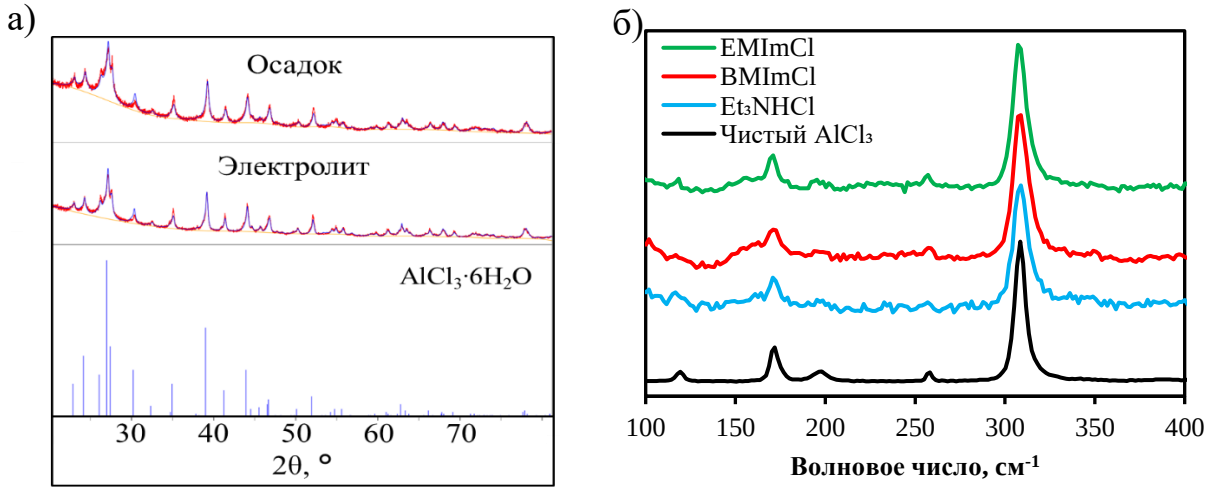


Рисунок 4.7 – а) РФА спектры полученного осадка и гидролизованного электролита; б) КР-спектры осадков, полученных из $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl и чистого $AlCl_3$

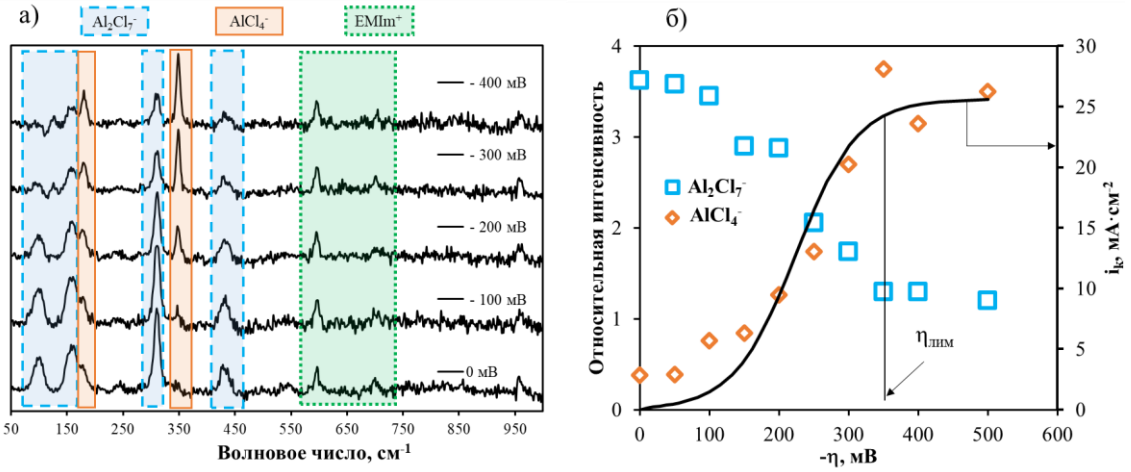
В связи с этим нами были проведены дополнительные измерения полученного осадка методом КР-спектроскопии в герметичных ячейках для предотвращения контакта полученного осадка с водой, а также чистого $AlCl_3$, использованного для приготовления электролита (рисунок 4.7 б). На спектрах осадка, полученного из $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при N=2.0 и N=1.95, соответственно, присутствуют все пики, характерные для образования соединения $AlCl_3$. Следовательно, можно сделать вывод, что пассивация алюминиевого электрода в хлоралюминатных ИЖ вызвана образованием недиссоциированного молекулярного $AlCl_3$, блокирующего его поверхность.

Были проведены исследования влияния катодного потенциала на концентрационный профиль вблизи алюминиевого электрода. На рисунке 4.8

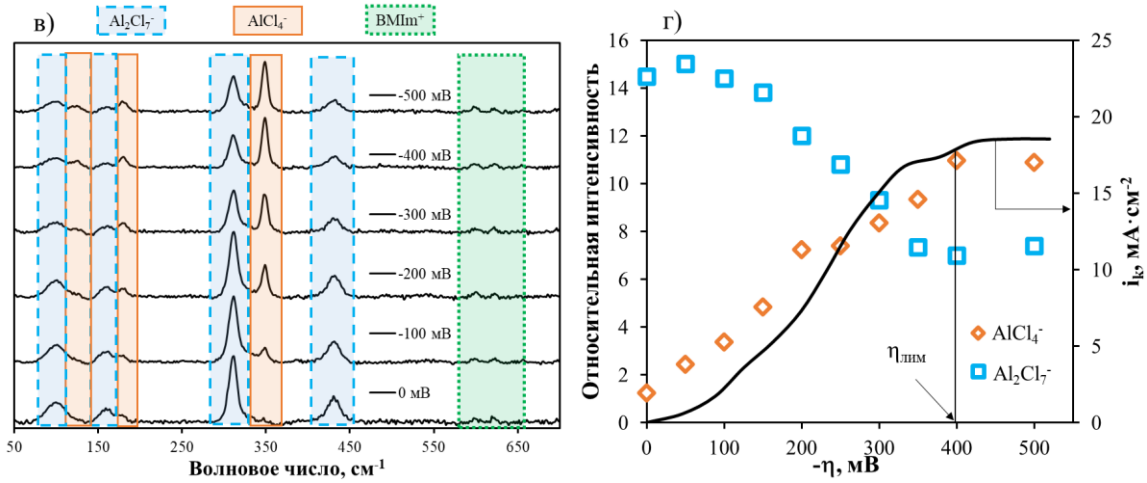
а, в, д представлены ГКР-спектры, полученные в системах Al|$AlCl_3$–EMImCl, Al|$AlCl_3$–BMImCl и Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl при катодной поляризации рабочего электрода.

Согласно уравнениям 4.9 и 4.10 при катодной поляризации алюминия должен наблюдаться обратный анодному процесс расходование анионов $Al_2Cl_7^-$ и накопление анионов $AlCl_4^-$. Поэтому для проведения измерений были выбраны концентрации с максимальным содержанием $Al_2Cl_7^-$, а именно, N=2.0 для ИЖ на основе EMImCl, BMImCl и N=1.95 для Et_3NHCl. Наложение катодного потенциала приводит к изменению интенсивностей пиков, относящихся к ионам $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$. Появления новых пиков не наблюдается. На рисунке 4.8 б, г, е. представлен график относительной интенсивности пиков $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) и $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$) и катодной плотности тока в зависимости от катодного перенапряжения в ИЖ. Рост перенапряжения на электроде сопровождается монотонным ростом интенсивности пика $AlCl_4^-$ и уменьшением интенсивности пика $Al_2Cl_7^-$ при перенапряжениях ниже, чем перенапряжение, при котором достигается предельная плотность тока ($\eta_{лим}$). При $|\eta|>|\eta_{лим}|$ интенсивности пиков $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ не изменяются. Зависимости относительной интенсивности пика $AlCl_4^-$ коррелируют с формой катодных стационарных поляризационных кривых как функции приложенного потенциала. Можно предположить, что концентрация ионов вблизи электрода не изменяется при достижении предельного тока. Согласно предположению о предшествующей химической реакции, на ГКР-спектрах в ходе катодного процесса должно наблюдаться появление пиков, соответствующих $AlCl_3$. Однако пики $AlCl_3$ не проявляются в области катодного перенапряжения. Скорее всего, это связано с тем, что содержание $AlCl_3$ в электролите является незначительным по сравнению с содержанием хлоралюминатных ионов. Кроме того, основной пик $AlCl_3$ на 307 $см^{-1}$, имеющий наибольшую интенсивность, очень близок к пику при 310 $см^{-1}$, соответствующему иону $Al_2Cl_7^-$, что делает затруднительным разделение этих пиков друг от друга.

$AlCl_3$–EMImCl, N=2.0



$AlCl_3$–BMImCl, N=2.0



$AlCl_3$–Et_3NHCl N=1.95

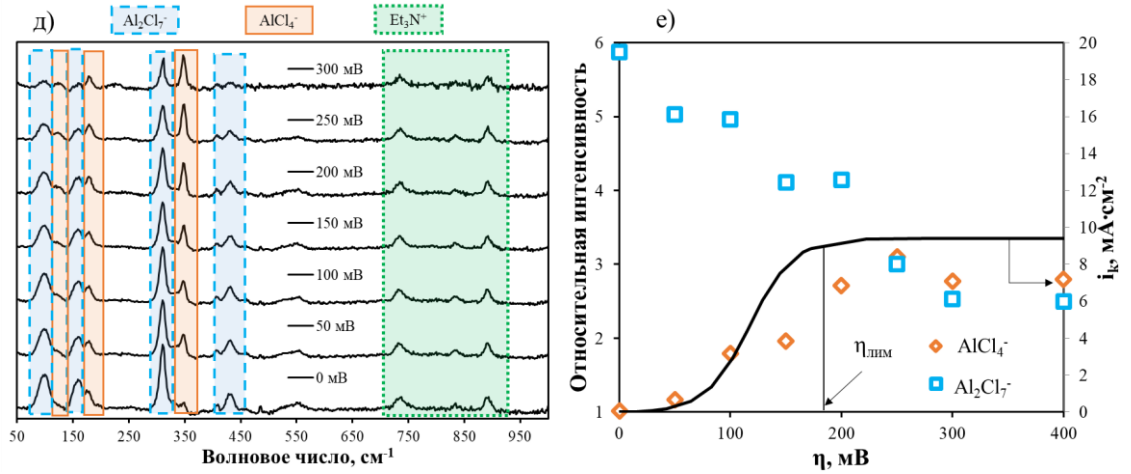


Рисунок 4.8 – ГКР-спектры, полученные в (а)$AlCl_3$–EMImCl, (в)$AlCl_3$–BMImCl и (д)$AlCl_3$–Et_3NHCl при катодной поляризации и зависимости относительной интенсивности пиков $Al_2Cl_7^-$ (310 $см^{-1}$), $AlCl_4^-$ (350 $см^{-1}$) и плотности катодного тока от приложенного потенциала для ИЖ на основе (б)EMImCl, (г)BMImCl и (е)Et_3NHCl

Также, исходя из предположения о стадийном переносе электронов в процессе восстановления/окисления алюминия, описанных ранее (уравнения 4.1-4.8), на ГКР спектрах должны появляться пики, соответствующие промежуточным продуктам реакции, такие как $AlCl_2$, AlCl. Однако появления новых пиков, которые можно было бы отнести к данными соединениям, ни в катодной, ни в анодной области потенциалов не наблюдалось во всех исследованных ИЖ. Это может быть связано с очень малыми временами существования промежуточных продуктов, что приводит к низким концентрациям этих ионов в приэлектродном слое.

Таким образом, с помощью in-situ ГКР-спектроскопии экспериментально установлено влияние катодного и анодного перенапряжения на концентрацию ионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ в приэлектродном слое, а также образование плохо проводящего твердого слоя $AlCl_3$ в процессе анодного растворения алюминия.

4.3 Перенос заряда на границе Al|хлоралюминатная ионная жидкость

Для изучения процесса переноса заряда в широком температурном и концентрационном диапазонах на границе Al|, исследуемая ИЖ использовали метод импедансной спектроскопии. Перед измерением на рабочий электрод и электрод сравнения электролизом осаждали тонкий слой алюминия из электролита, в котором проводились измерения плотности токов обмена в потенциостатическом режиме, для исключения влияния оксидной пленки на поверхности алюминия на получаемые результаты. После нанесения покрытия электрод выдерживали до установления равновесного потенциала (0 В относительно алюминиевого электрода сравнения). Измерения проводили в частотном диапазоне от 1 Гц до 100 кГц с амплитудой 5 мВ. Для каждой концентрации и температуры проводили не менее 10 измерений. Измерения при повышенной температуре проводили в нагревательной печи, установленной внутри перчаточного бокса. Обработку полученных спектров

импеданса проводили методом подбора параметров эквивалентной схемы с использованием программного обеспечения Z-View (Scribner, США).

На рисунке 4.9 представлены экспериментальные спектры импеданса, полученные для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных значениях N [65, 119, 120].

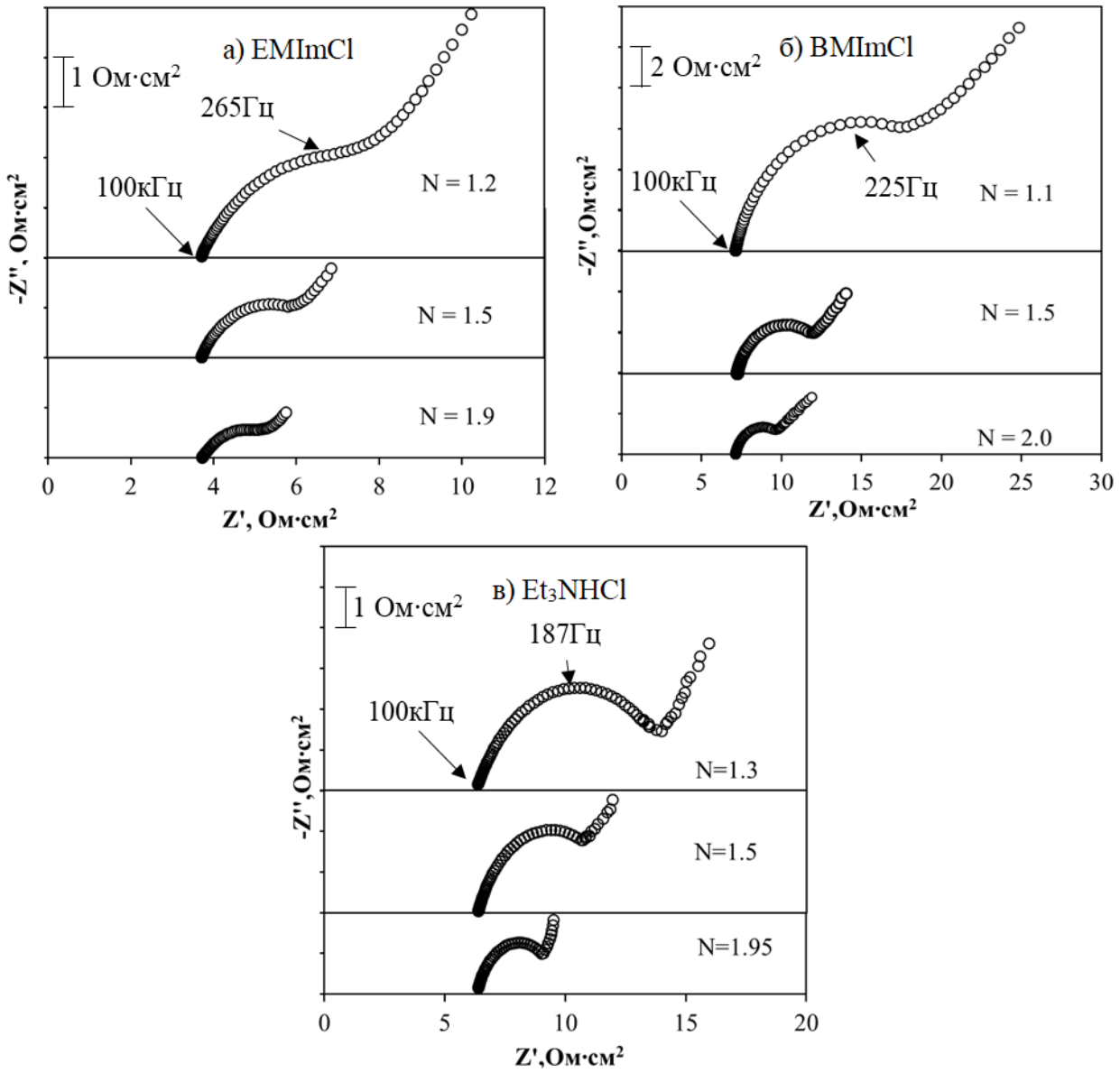


Рисунок 4.9 – Спектры импеданса, полученные на границе (а) Al|$AlCl_3$–EMImCl, (б) Al|$AlCl_3$–BMImCl и (в) Al|$AlCl_3$–Et_3NHCl при 30°C

Спектры импеданса в трех исследованных системах в высокочастотной области имеет одну дугу окружности во всем концентрационном диапазоне, которая при низких частотах переходит в прямую линию. Диаметр дуги уменьшается с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$. Предполагая, что полуокружность связана с процессом переноса заряда через границу, полученные экспериментальные спектры обрабатывали с использованием модели Эршлера-Рэндлса, представленной на рисунке 4.10 [144].

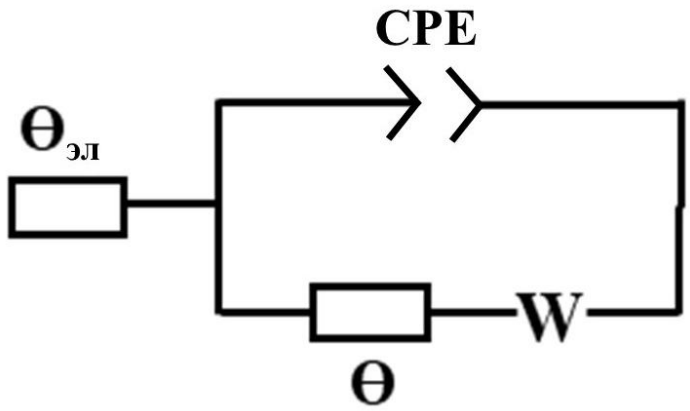


Рисунок 4.10 – Модель Эршлера-Рэндлса, где CPE – элемент постоянной фазы; $\theta_{эл}$ – омическое сопротивление электролита; W – элемент Варбурга; θ – сопротивление переноса заряда

Согласно модели Эршлера-Рэндлса, высокочастотное пересечение полуокружности с осью абсцисс соответствует омическому сопротивлению системы $\theta_{эл}$. Второе пересечение полуокружности соответствует сопротивлению переноса заряда через границу электрод/электролит θ. Прямая в низкочастотной области описывается диффузионным импедансом Варбурга W. Изучение диффузионной части спектров импеданса не входит в рамки данной работы. Из полученных результатов сопротивления переноса заряда по уравнению 4.11 были рассчитаны плотности токов обмена.

$$i_0 = \frac{RT}{nF\theta S} \qquad (4.11)$$

где i_0 – плотность тока обмена А·см$^{-2}$; S – площадь электрода см^2. Рассчитанные значения плотности тока обмена и погрешности их определения представлены в таблице 4.3. Увеличение концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ приводит к закономерному увеличению плотности токов обмена во всех исследованных системах (таблица 4.3). Значения токов обмена, полученных в ИЖ с разными органическими катионами, близки друг к другу. Результаты измерения токов обмена при различных концентрациях хлорида алюминия согласуются с уравнением 4.12, описывающим взаимосвязь между плотностью тока обмена и концентрацией электроактивных ионов [112]:

$$i_0 = n \cdot F \cdot k_s \cdot \mathrm{a}_{Ox}^{(1-\alpha)} \cdot \mathrm{a}_{Red}^{(\alpha)}, \quad (4.12)$$

где k_s – константа скорости электрохимической реакции см·с$^{-1}$; α – коэффициент переноса; a_{Ox}, a_{Red} – активность окисленной и восстановленной формы.

Предполагая, что активность окисленной формы равна концентрации $Al_2Cl_7^-$, активность восстановленной формы (металлического алюминия) равна 1, можно рассчитать константу скорости электрохимической реакции и коэффициент переноса по уравнению 4.13, полученному логарифмированием уравнения 4.12:

$$\ln(i_0) = \ln(n \cdot F \cdot k_s) + (1-\alpha) \cdot \ln(C_{Al_2Cl_7^-}). \quad (4.13)$$

Зависимости $\ln(i_0)$–$\ln\left(C_{Al_2Cl_7^-}\right)$ для трех ИЖ (Рисунок 4.11) имеют линейный вид. Коэффициенты переноса и константы скорости электрохимической реакции равны в пределах погрешности для всех исследованных систем (таблица 4.3).

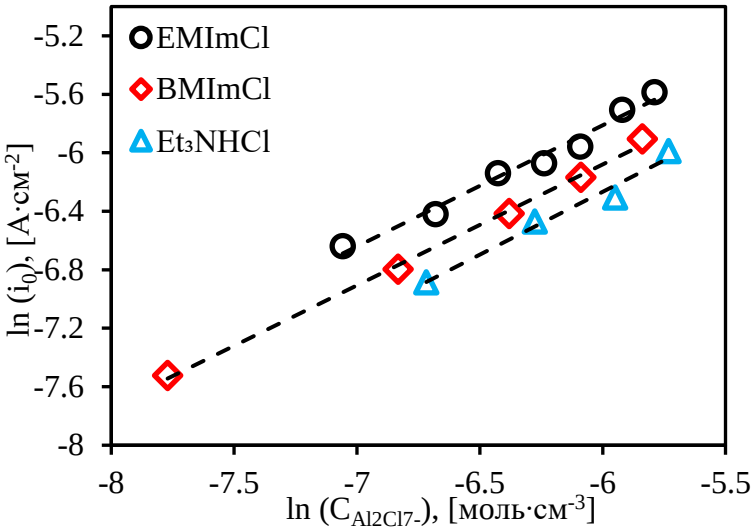


Рисунок 4.11 – Зависимость $\ln(i_0)$–$\ln(C_{Al_2Cl_7^-})$ для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при 30°C

Были проведены исследования влияния температуры на процесс переноса заряда через границу Al | исследуемая ИЖ при N = 1.3, 1.5 и 1.7 для EMImCl и BMImCl и N = 1.4, 1.5 и 1.95 для Et_3NHCl методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне от 30 до 145 °C. Типичные спектры импеданса с компенсированным омическим сопротивлением представлены на рисунке 4.12(а). Величина сопротивления переноса заряда θ уменьшается, а величина плотности тока обмена i_0 увеличивается с ростом температуры во всех исследованных системах.

Температурные зависимости константы скорости электрохимической реакции в аррениусовских координатах, представленные на рисунке 4.12 (б-г), имеют линейный вид во всех системах. Кроме того, константы скорости процесса переноса заряда не зависят от концентрации электроактивных ионов при фиксированной температуре. Энергии активации константы скорости реакции (E_a^{ks}), рассчитанные по уравнению Аррениуса (аналогичное уравнению 3.6), в среднем составили 34.1±1.3 кДж·моль$^{-1}$ для EMImCl, 36.5±0.9 кДж·моль$^{-1}$ для BMImCl и 30.8±1.0 кДж·моль$^{-1}$ для Et_3NHCl, соответственно. Значения энергии активации переноса заряда через границу электрод/электролит очень близки к теоретическим значениям энергии

активации переноса первого электрона, рассчитанным по теории функциональной плотности в работе [124], из чего можно сделать вывод, что процесс переноса заряда в хлоралюминатных ИЖ лимитируется процессом переноса только первого электрона.

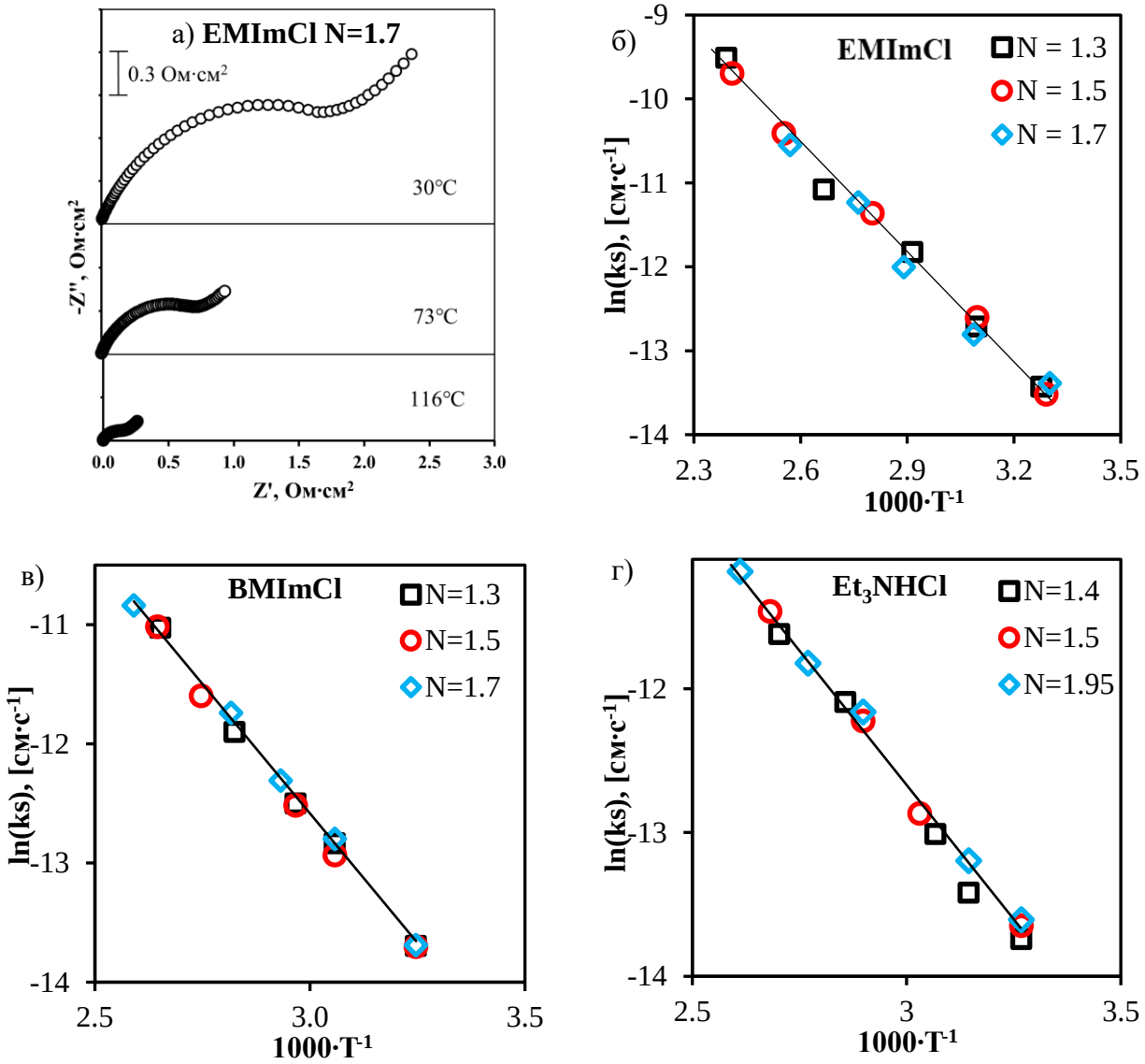


Рисунок 4.12 – (а) Спектры импеданса, полученные на границе Al|$AlCl_3$–EMImCl N=1.7 при различных температурах; температурные зависимости константы скорости электрохимической реакции для ИЖ на основе (б) EMImCl, (в) BMImCl и (г)Et_3NHCl в аррениусовских координатах

Таблица 4.3 – Плотность тока обмена (i_0) на границе Al| $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl при 30 ℃, рассчитанная при различных N, константа скорости электрохимической реакции (k_s) и коэффициенты переноса (а) при 30 ℃, а также энергии активации k_s рассчитанные для отдельных концентраций

N	i_0, мА·см$^{-2}$	k_s· 10^6, см·с$^{-1}$	а	E_a, кДж·моль$^{-1}$
EMImCl				
1.2	1.31±0.15	1.7±0.4	0.17± 0.04	
1.3	1.63±0.25			34.1±1.3
1.4	2.16±0.20			
1.5	2.31±0.37			33.2±1.6
1.6	2.59±0.35			
1.7	3.33±0.37			35.1±1.4
1.9	3.76±0.26			
BMImCl				
1.1	0.54±0.03	1.1±0.3	0.18± 0.02	
1.3	1.12±0.11			36.8±1.0
1.5	1.64±0.10			36.1±1.0
1.7	2.10±0.13			36.7±0.8
2.0	2.73±0.17			
Et_3NHCl				
1.3	1.02±0.14	1.1±0.2	0.14± 0.03	30.2±1.2
1.5	1.55±0.19			30.7±0.9
1.75	1.83±0.16			31.4±1.0
1.95	2.51±0.33			

Кинетические параметры процесса переноса заряда, полученные методом импедансной спектроскопии, близки друг к другу во всех исследованных ИЖ. Можно предположить, что процесс переноса заряда на границе Al| хлоралюминатная ИЖ протекает по одному и тому же механизму вне зависимости от катионного состава системы, поскольку во всех исследованных ИЖ при N= 1.1 – 2.0 основным электроактивным ионом является $Al_2Cl_7^-$, определяющий скорость протекания электрохимической реакции.

4.4 Определение оптимального состава электролита алюминий-ионного аккумулятора

Результаты исследования электрохимического поведения алюминия в хлоралюминатных ИЖ показали, что концентрация $AlCl_3$ в значительной степени влияет на предельную скорость окисления/восстановления алюминия. Разряд АИА сопровождается анодной реакцией растворения алюминия на алюминиевом электроде (уравнение 3.1), скорость которой ограничена величиной критической плотности тока пассивации ($i_{крит}$), в то время как процесс заряда сопровождается катодной реакцией восстановления ионов $Al_2Cl_7^-$, скорость которой лимитируется величиной предельной катодной плотности тока ($i_{лим}$). Поэтому для определения оптимального состава электролита, обеспечивающего максимальную эффективность работы алюминиевого анода в АИА, были проанализированы концентрационные зависимости $i_{крит}$ и $i_{лим}$, для систем $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl (рисунок 4.13). Использование электролитов с низкими значениями N означает, что максимальная скорость разряда будет выше максимальной скорости заряда, а при высоких значениях N – наоборот. Поэтому оптимальным составом для циклирования в симметричном режиме можно считать концентрацию, при которой предельные скорости окисления/восстановления алюминия будут равны.

Исходя из этого предположения, оптимальными составами являются N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 $AlCl_3$–Et_3NHCl, которые смогут обеспечить предельный зарядно/разрядный ток в 12.14, 10.5, и 6.5 мА·см$^{-2}$, соответственно. Кроме того, все системы с вышеприведенными концентрациями N имеют температуру плавления ниже -30 °C, что может позволить эксплуатировать АИА при низких температурах. Однако в зависимости от цели применения АИА подбор концентрации ИЖ осуществляют в соответствии с условиями эксплуатации. Например, от стартерных батарей требуется выдавать высокий ток разряда за короткое

время. Для таких целей больше подходит ИЖ с меньшими значениями N, так как значения $i_{крит}$ увеличиваются с уменьшением N. ИЖ с большими значениями N следует использовать, когда важна быстрая зарядка аккумулятора, так как значения $i_{лим}$ увеличиваются с ростом N.

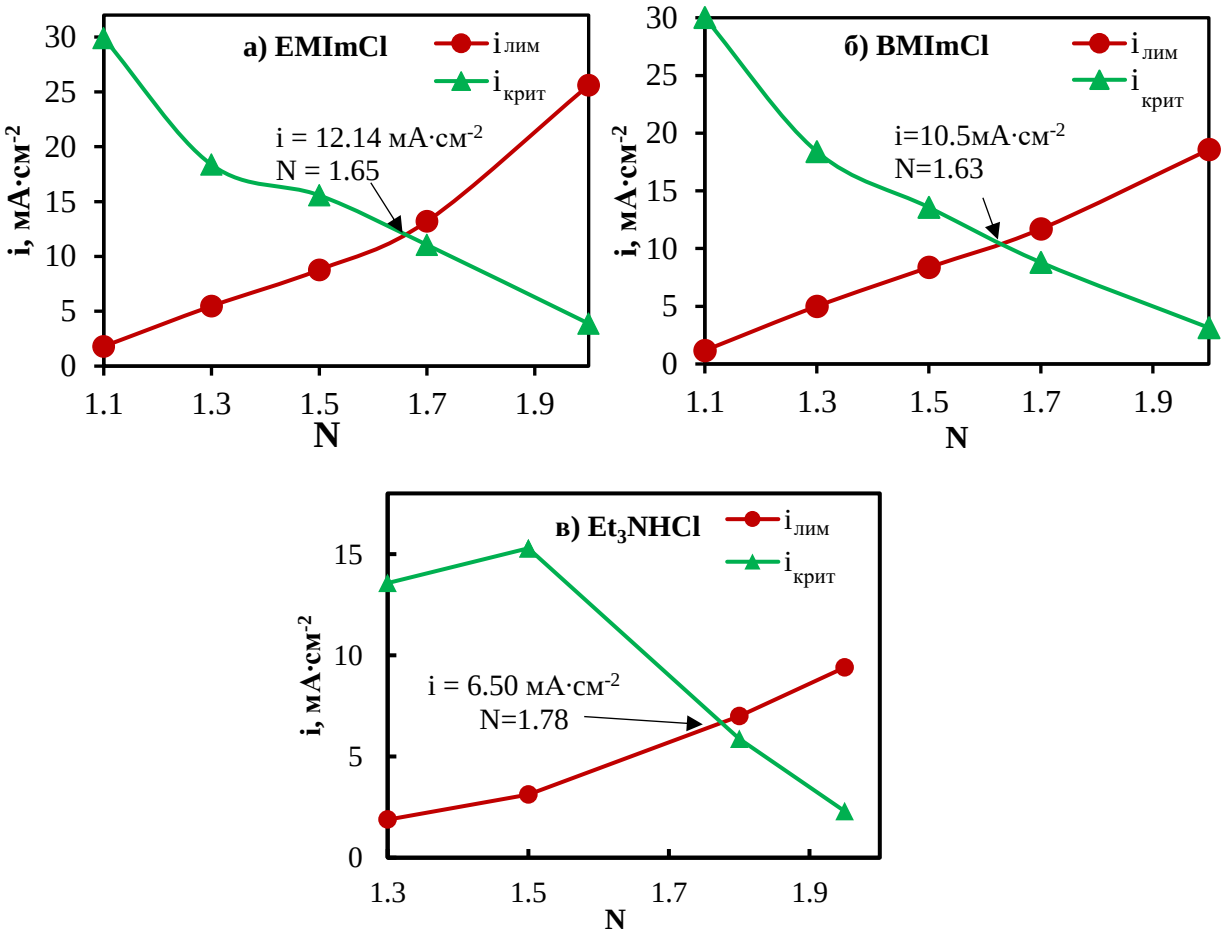


Рисунок 4.13 – Зависимости предельной катодной плотности тока и критической анодной плотности тока от концентрации для ИЖ с (а) EMImCl, (б) BMImCl и (в) Et_3NHCl при 30°C

Выводы к четвертой главе

В главе показано, что процесс катодного восстановления алюминия в системах $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl протекает по механизму смешанной кинетики с ярко выраженным выходом на предельный ток, при этом предельная плотность тока увеличивается с ростом

концентрации хлорида алюминия в расплаве. Потенциал полуволны сдвигается в область катодных перенапряжений, что может быть связано с предшествующей химической реакцией образования $AlCl_3$. В анодной области потенциалов во всех исследованных системах наблюдается пассивация алюминиевого электрода. Потенциал пассивации и критическая плотность тока уменьшаются с увеличением концентрации $AlCl_3$ в расплаве вне зависимости от природы органического катиона.

Для более глубокого понимания процессов, протекающих на границе Al| исследуемая ИЖ, были проведены исследования влияния потенциала, приложенного к алюминиевому электроду, на ионный состав электролита в приэлектродном слое методом ГКР-спектроскопии in-situ. При наложении катодного потенциала в электролите наблюдается увеличение концентрации иона $AlCl_4^-$ и уменьшение концентрации иона $Al_2Cl_7^-$. В анодной области потенциалов наблюдается обратная зависимость изменения интенсивности пиков. При увеличении анодного потенциала происходит уменьшение концентрации $AlCl_4^-$ и увеличение концентрации $Al_2Cl_7^-$. Появления новых пиков при анодной и катодной поляризации электрода не наблюдалось. Полученные зависимости концентрации от приложенного потенциала согласуются с поляризационными кривыми. Также было экспериментально показано, что пассивация алюминиевого электрода во всех исследованных системах вызвана образованием $AlCl_3$ на поверхности электрода. На основании сравнительного анализа результатов, полученных методом ГКР-спектроскопии in-situ и стационарных поляризационных кривых, предложен механизм окисления/восстановления алюминия, включающий в себя последующую/предшествующую химическую реакцию образования $AlCl_3$.

Для изучения процесса переноса заряда через границу Al|исследуемая ИЖ был выбран метод импедансной спектроскопии. Спектры импеданса имеют только одну полуокружность в высокочастотной области, связанную с процессом переноса заряда через границу. Диаметр полуокружности уменьшается при увеличении концентрации $Al_2Cl_7^-$ в ИЖ. Из

концентрационной зависимости плотности токов были рассчитаны коэффициенты переноса и константы скорости электрохимической реакции. Значения констант скорости электрохимической реакции и коэффициентов переноса равны в пределах погрешности для всех трех систем и составляют $\alpha = 0.16 \pm 0.04$, $k_s = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$ см·с$^{-1}$. Константы скорости электрохимической реакции и коэффициенты переноса, полученные во всех трех исследованных системах равны в пределах погрешности. Вероятнее всего, это связано с тем, что электродные процессы во всех исследованных системах протекают по одному и тому же механизму и не зависят от природы органического катиона. Были определены энергии активации константы скорости электрохимической реакции, равные 34.1±1.3 кДж·моль$^{-1}$ для EMImCl, 36.5±0.9 кДж·моль$^{-1}$ для BMImCl и 30.8±1.0 кДж·моль$^{-1}$ для Et_3NHCl, соответственно. Полученные значения энергии активации очень близки к значениям, рассчитанным по теории функциональной плотности [124].

На основании проведенных электрохимических исследований выбраны оптимальные составы электролитов для АИА N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 $AlCl_3$–Et_3NHCl.

Глава 5. Испытания лабораторного макета алюминий-ионного аккумулятора

Первый алюминий-ионный аккумулятор был запатентован в 1973 году Холлеком и Гинером [146]. В качестве электролита в нем использовался эвтектический расплав $AlCl_3$–KCl с мольной долей хлорида алюминия 0.67 [146]. Однако высокая рабочая температура (≈200°C) и выделение газообразного хлора в процессе эксплуатации не позволили ему получить широкого применения. В 1980-х годах в качестве электролитов было предложено использовать хлоралюминатные ИЖ, которые позволили снизить рабочую температуру АИА до комнатной.

В качестве катодных материалов в АИА используются соединения, такие как оксиды переходных металлов [147-157], сульфиды переходных металлов [158-162], хлориды переходных металлов [163-166], различные полимерные соединения [167-171], и углеродные материалы [172-182]. Однако катодные материалы на основе переходных металлов и полимеров демонстрируют низкую емкость около 60 мА·ч·г$^{-1}$ (на грамм катодного материала), небольшое разрядное напряжение ≈ 1 В и низкую циклируемость 10-100 циклов [146]. Поэтому наибольшее распространение получили катодные материалы на основе углерода, а именно, графена, поскольку он позволяет достичь разрядного напряжения в 1.8 В, емкости в 120 мА·ч·г$^{-1}$, циклируемости в 250 000 циклов без потери емкости и кулоновской эффективностью в 98% [172]. Кроме того, графеновые катоды позволяют проводить зарядку АИА при огромных плотностях тока в 2.5 А·г$^{-2}$, при потере емкости 20% [172]. В работе [183, 184] было проведено исследование механизма работы углеродного катода в АИА, которое показало, что в ходе зарядки/разрядки на углеродном электроде протекает процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов $AlCl_4^-$ (уравнение 5.1) в структуру углеродного материала. Вследствие интеркаляции хлоралюминатного аниона

происходит образование соединения $C_n[AlCl_4]$ и высвобождается один электрон:

$$C_n[AlCl_4] + \bar{e} \leftrightarrow C_n + AlCl_4^-. \quad (5.1)$$

В литературе представлено большое количество работ, исследующих влияние катодных материалов на работу АИА [146, 185]. Однако в работах, представленных в литературе, недостаточное внимание уделяется влиянию состава электролита на электрохимические характеристики АИА. Хотя, как было показано ранее, состав электролита в значительной степени определяет электрохимическое поведение алюминия в данных системах. Также неизвестно влияние состава электролита на электрохимические свойства катодного материала.

В данном исследовании проведены электрохимические испытания лабораторного макета АИА с использованием трех наиболее распространенных электролитов $AlCl_3$–EMImCl, $AlCl_3$–BMImCl и $AlCl_3$–Et_3NHCl с N=1.65, 1.63 и 1.78, соответственно, для изучения влияния катионного состава на работу АИА, а также определения оптимального состава электролита для работы АИА. Концентрации были подобраны, исходя из исследования электрохимического поведения алюминия в ИЖ, проведенного в главе 4. В качестве катодного материала во всех исследованиях использовался графит, нанесенный на молибденовый токоподвод.

5.1 Сборка лабораторного макета алюминий-ионного аккумулятора

Была проведена сборка трех лабораторных макетов АИА по ламинатной технологии. В качестве анода использовалась алюминиевая фольга марки A5N. Рабочая площадь поверхности электрода составляла 1 $см^2$. Катод был изготовлен путем нанесения суспензии графита (CRC Industries Europe BVBA, Бельгия) на молибденовый токоподвод площадью 1 $см^2$. После нанесения

суспензии электрод отжигали при температуре 300℃ для удаления растворителя. Масса активного катодного материала составляла 7.8 мг.

После подготовки катодов проводили сборку экспериментальных ячеек внутри перчаточного бокса, после чего её заполняли электролитом. Каждую ячейку заполняли электролитом объемом 3 мл. После заполнения ячейки выдерживали в течение 5 минут в вакуумной камере для удаления аргона и герметизировали. Принципиальная схема измерительной ячейки представлена на рисунке 5.1.

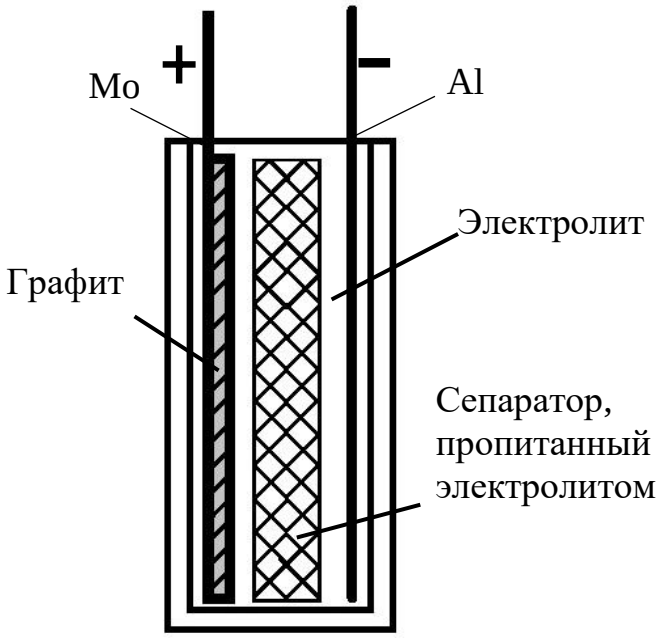


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема конструкции лабораторного макета АИА

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) получали в диапазоне потенциалов от 2.5 до 0.4 В при скорости развертки 5 мВ·с$^{-1}$. Гальваностатическое циклирование ячеек проводили от 2.3 до 0.4 В. Плотность тока на алюминиевом электроде составили 0.78, 1.56, 3.12 и 6.24 мА·см$^{-2}$, что соответствует плотности тока 100, 200, 400 и 800 мА на грамм углерода или 1С, 2С, 4С и 8С (где С – скорость зарядки аккумулятора током, равным емкости аккумулятора. Зарядка скоростью 1С происходит за 1 час).

Верхнее значения плотности тока было выбрано, исходя из предельных плотностей тока системы, определенных в разделе 4.5. Аттестацию катодного материала до и после циклирования ячеек проводили с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), методов рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

5.2 Электрохимические характеристики алюминий-ионного аккумулятора

На рисунке 5.2 представлены экспериментальные циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные в электрохимических ячейках с определенными оптимальными составами электролитов (N=1.65 для $AlCl_3$–EMImCl, N=1.63 для $AlCl_3$–BMImCl и N=1.78 $AlCl_3$–Et_3NHCl). По оси ординат указаны плотности тока, отнесенные к площади алюминиевого электрода. ЦВА имеют по одному пику в анодной и катодной области потенциалов, связанные с процессом интеркаляции и деинтеркаляции хлоралюминатных ионов в структуру углерода [139]. Положение пика в анодной области совпадает для трех различных электролитов и составляет примерно 2.32 В. Пиковая плотность тока в системе на основе Et_3NHCl выше, чем у EMImCl, BMImCl, что скорее всего связано с большей концентрацией хлорида алюминия в системе Et_3NHCl [63]. В катодной области потенциалов наблюдается один широкий пик во всех трех исследуемых жидкостях. Положение катодного пика совпадает у систем Et_3NHCl и EMImCl и составляет 1.37 В, тогда как положение пика у системы BMImCl смещено в анодную область и составляет 1.66 В. Пиковое значение плотности тока, также как и в анодной области, уменьшается в ряду Et_3NHCl, EMImCl, BMImCl. Схожий вид ЦВА для трех различных систем, свидетельствует о том, что электродные процессы протекают по одному и тому же механизму (уравнения

5.1 и 3.1). Однако разница в плотностях токов может указывать на влияние концентрации анионов $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ [186].

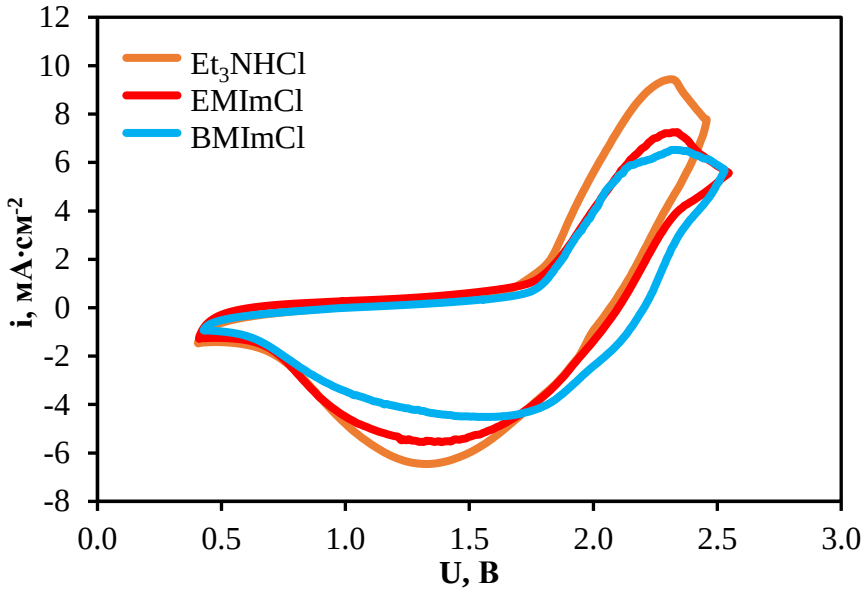


Рисунок 5.2 – Циклические вольтамперограммы алюминий-ионного аккумулятора с ИЖ на основе EMImCl N=1.65, BMImCl N=1.63 и Et_3NHCl N=1.78 при скорости развертки 5 мВ·$с^{-1}$ при 30°С

На рисунке 5.3 представлены зарядно/разрядные кривые АИА 1-го, 2-го, 5-го, 10-го, 50-го и 100-го циклов при скорости заряда/разряда 1С. Ёмкость на всех графиках указана относительно массы угольного катода. Форма зарядно/разрядных кривых не изменяется в зависимости от номера цикла и катионного состава электролита. Емкость аккумулятора увеличивается с номером цикла, особенно в процессе первых 10 циклов. Увеличение емкости вызвано процессом формирования каналов интеркаляции/деинтеркаляции анионов в структуре углеродного катода [139].

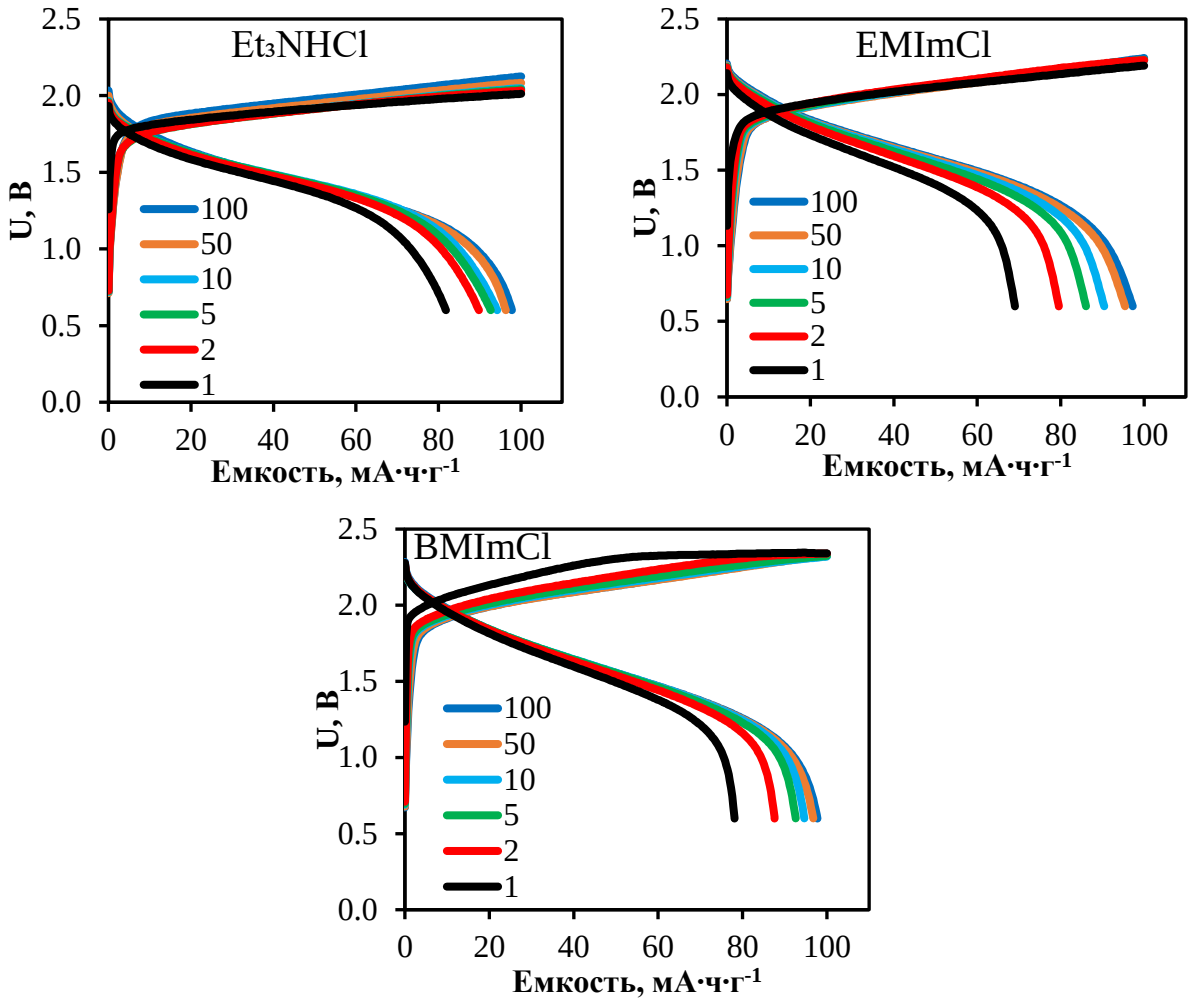


Рисунок 5.3 – Заряд/разрядные кривые, полученные на 1, 2, 5, 10, 50, 100 цикле в алюминий-ионном аккумуляторе с электролитами на основе EMImCl N=1.65, BMImCl N=1.63 и Et_3NHCl N=1.78 при токе 1C

Зарядно-разрядные кривые, полученные в различных электролитах при скоростях заряда/разряда от 1C до 8C, представлены на рисунке 5.4. Зарядные кривые (красные) при плотности тока заряда 1C имеют четкое зарядное плато от 1.9 до 2.3 В, что хорошо согласуется с положением анодного пика на полученных ЦВА (рисунок 5.2). Время достижения предела заряда уменьшается с увеличением зарядного тока, что связано с увеличением омического падения напряжения и увеличением поляризационного сопротивления.

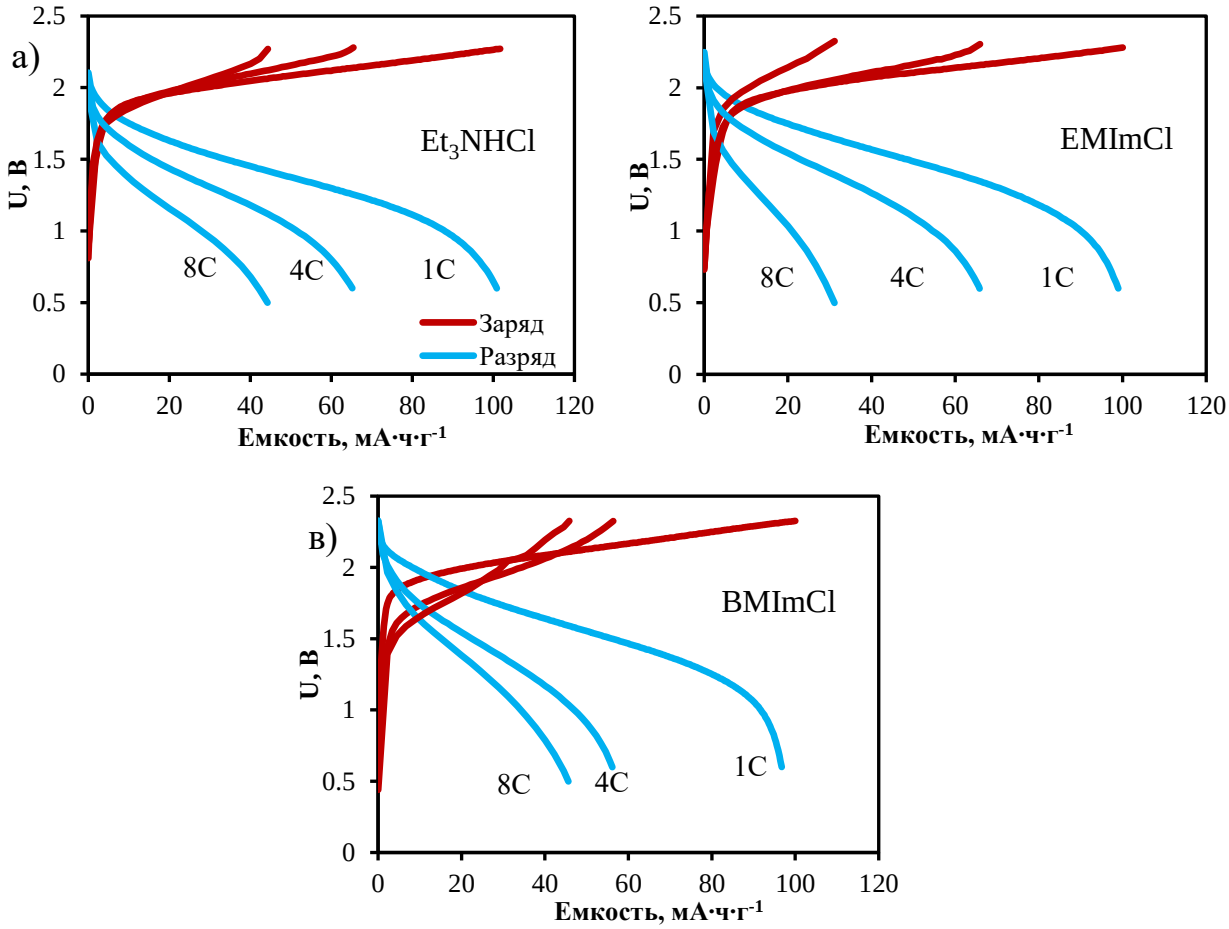


Рисунок 5.4 – Зарядно/разрядные кривые, полученные в алюминий-ионном аккумуляторе с электролитами на основе (а) Et_3NHCl N=1.78, (б) EMImCl N=1.65 (в) BMImCl N=1.63 при различных скоростях заряда/разряда

Разрядные кривые АИА имеют плато напряжения с пределом примерно 1.0 В для всех трех систем в исследованном диапазоне разрядных токов, что согласуется с результатами ЦВА. Пределы плато разряда составляют 1.7, 1.9 и 2.2 В при скорости разряда 1С для систем с Et_3NHCl, EMImCl и BMImCl, соответственно. Емкость АИА снижается при увеличении тока заряда/разряда, что хорошо видно на зависимостях емкости катода и кулоновской эффективности (отношение зарядной емкости к разрядной) от номера цикла, представленной на рисунке 5.5.

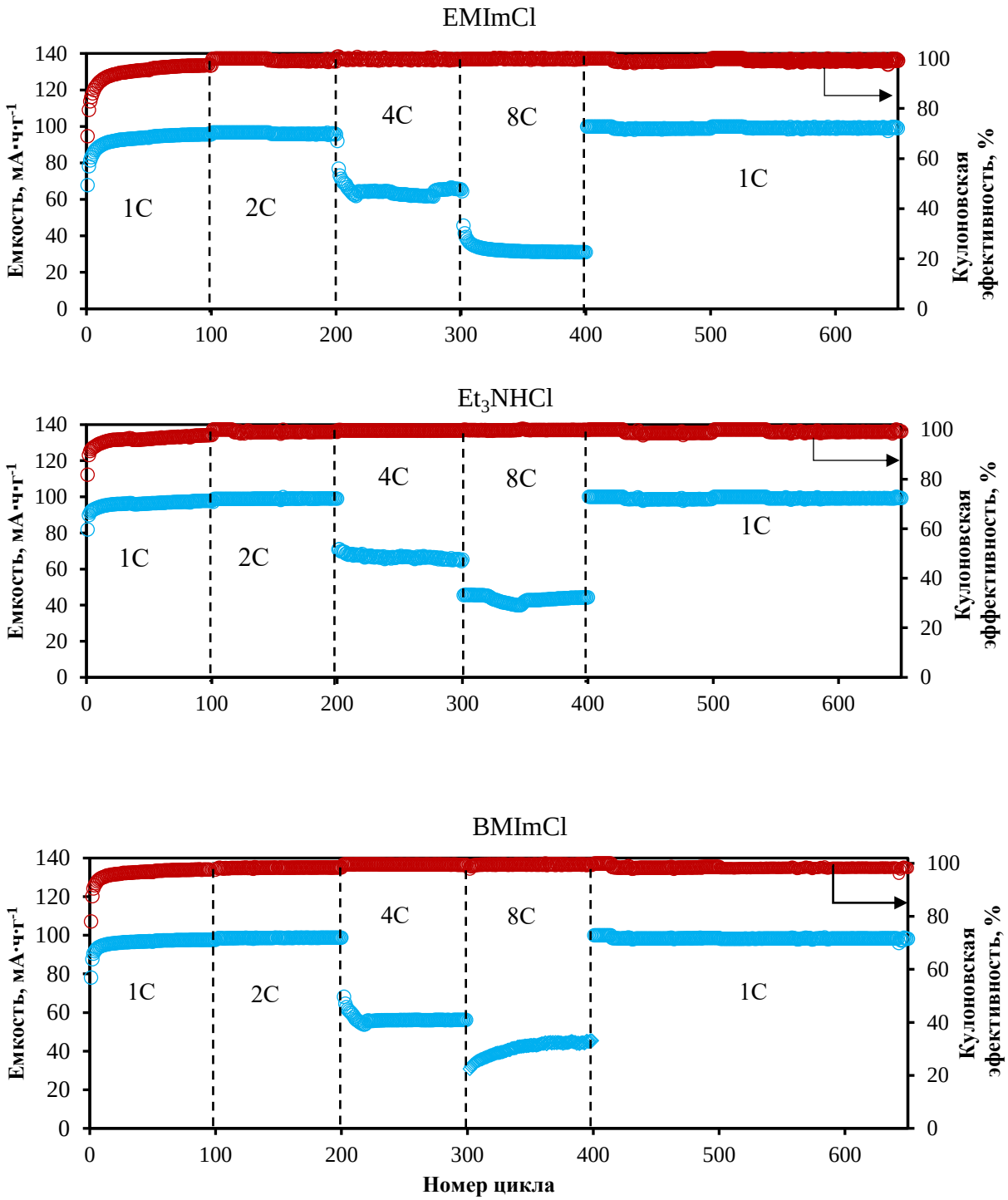


Рисунок 5.5 – Зависимости емкости и кулоновской эффективности лабораторных макетов АИА от номера цикла заряда/разряда

Емкость исследованных ячеек на первом цикле составила 67 мА·ч·г$^{-1}$ для системы с EMImCl и 80 мА·ч·г$^{-1}$ для систем BMImCl и Et_3NHCl с кулоновской эффективностью 70% и 82%, соответственно. При дальнейшем циклировании со скоростью 1C емкость и кулоновская эффективность ячеек увеличивается

до 97 мА·ч·г$^{-1}$ и до 97-98 %, соответственно, для всех исследованных систем. Изменение емкости, вероятнее всего, связано с изменением структуры углеродного материала и увеличением площади реакционной поверхности катода [139, 187]. Увеличение кулоновской эффективности при циклировании может быть объяснено удержанием в структуре графита интеркалированных анионов $AlCl_4^-$ [188]. При увеличении скорости заряда в 2 раза емкость ячеек и кулоновская эффективность почти не изменяются. При скорости заряда 4С емкость ячеек заметно снижается для всех исследованных систем на 36%, 34% и 44% для EMImCl, BMImCl и Et_3NHCl, соответственно. Дальнейшее увеличение скорости заряда/разряда до 8С приводит к еще большим потерям емкости до 70% BMImCl и Et_3NHCl для и 57 % для EMImCl. Снижение емкости при увеличении тока циклирования связано с увеличением вклада омического падения напряжения и перенапряжений на границах алюминиевого и углеродного электрода с электролитом в общее напряжение АИА. После циклирования токами 2С, 4С и 8С было проведено циклирование АИА скоростью в 1С. При этом емкость ячеек становится равной 97 мА·ч·г$^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии деградации катодного материала после 300 циклов при высоких скоростях заряда/разряда. Кулоновская эффективность ячеек сохраняется в пределах 98-100 % в течение всех 650 циклов заряда/разряда. Энергетическая эффективность (отношении энергии, затраченной на заряд и на разряд Вт·ч) АИА была рассчитана в зависимости от тока для трех исследуемых систем (таблица 5.1). Значения энергетической эффективности для АИА с EMImCl и BMImCl близки и уменьшаются от 75.1 до 53.3 % при увеличении тока от 1С до 8С. Самую низкую энергетическую эффективность имеет АИА с Et_3NHCl, что связано с самым низким разрядным плато напряжения. Все макеты АИА с выбранными составами ИЖ показали близкие значения емкости в течение 650 циклов заряда/разряда.

Таблица 5.1 – Энергетическая эффективность алюминий-ионных аккумуляторов с различными электролитами при токах заряда/разряда от 1С до 8С

Ток заряда/разряда	Энергетическая эффективность, %		
	EMImCl	BMImCl	Et_3NHCl
1С	75.1	72.1	70.0
2С	70.2	68.5	65.5
4С	62.9	63.6	58.8
8С	53.3	56.3	47.8

На рисунке 5.6 представлены спектры импеданса с вычетом сопротивления электролита ($\theta_{эл}$), полученные для АИА с $AlCl_3$–Et_3NHCl до и после циклирования в течение 650 циклов, и эквивалентная электрическая схема. Полуокружность в высокочастотной области связана с сопротивлением переноса заряда (θ) и емкостью двойного электрического слоя (CPE). Элемент электрической схемы W относится к диффузионному импедансу Варбурга [144]. Подобные спектры импеданса также были получены нами и для систем с EMImCl и BMImCl. Сопротивление переноса заряда для всех исследуемых систем после гальваностатического циклирования уменьшается ≈ в 150 раз. Такое значительное уменьшение сопротивления может быть обусловлено увеличением площади контакта катодного материала с ИЖ за счет изменения структуры катода, вызванное процессами интеркаляции/деинтеркаляции анионов $AlCl_4^-$ в графит.

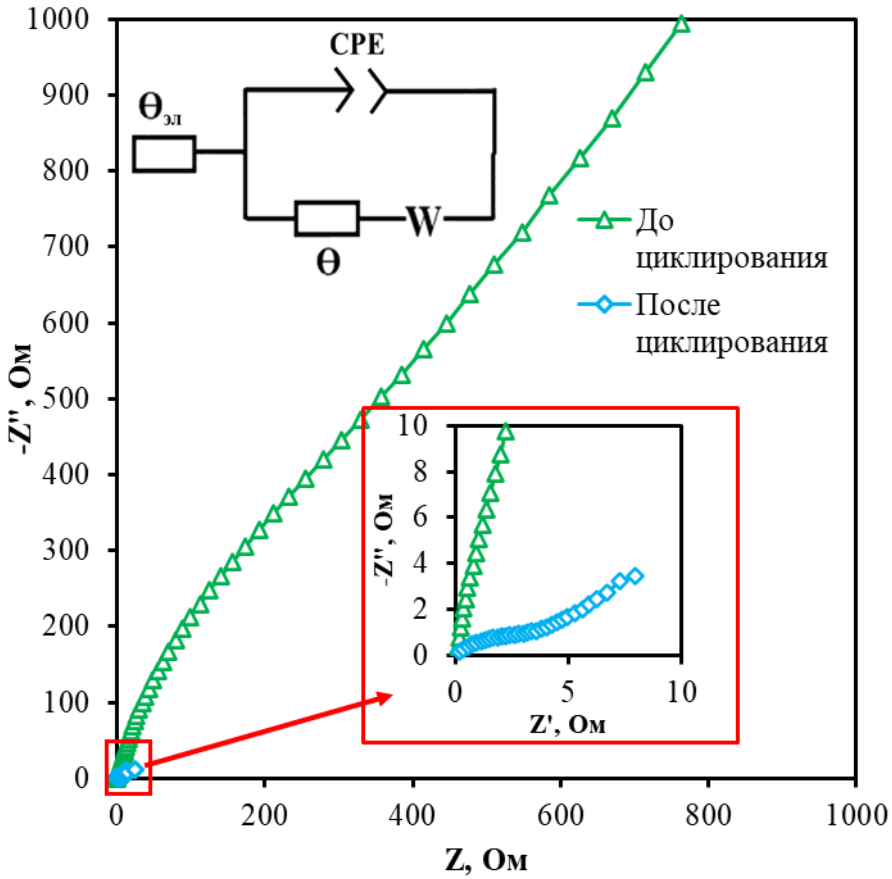


Рисунок 5.6 – Спектры импеданса, полученные в АИА с электролитом Et_3NHCl N=1.78 до циклирования и после 650 циклов

Для изучения изменения структуры углеродного электрода в ходе циклирования АИА были получены спектры РФА углеродного катода до и после гальваностатического циклирования (Рисунок 5.7). На рентгенограмме исходного графита можно наблюдать все характерные для этого материала линии. На рентгенограммах углерода после циклирования положение пиков графита не претерпели изменений. Однако, наблюдается появление пиков, связанных с наличием соединения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. В работе [189] интеркаляция анионов была подтверждена присутствием пиков $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ на рентгенограммах катода после циклирования. Однако в разделе 4.3 показано, что данное соединение образуется при гидролизе ИЖ. Поэтому по данным РФА нельзя однозначно сказать об изменении структуры графита и интеркаляции $AlCl_4^-$.

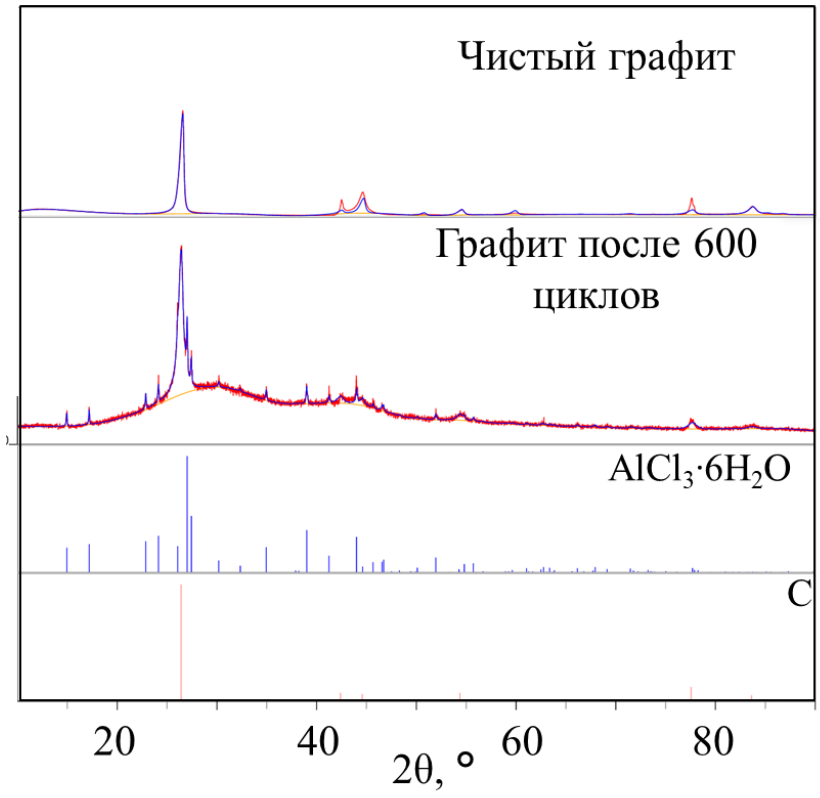


Рисунок 5.7 – РФА спектры исходного углерода и углерода после 650 циклов заряда/разряда

Изменение структуры углеродного катода при циклировании было исследовано методом КР-спектроскопии, так как он является одним из наиболее чувствительных методов по определению аллотропных модификаций углеродных материалов. На рисунке 5.8 представлены КР-спектры графита до и после гальваностатического циклирования. Спектр, полученный на исходном графите, имеет характерный для него вид [190]. Интенсивность линии G на 1578.6 $см^{-1}$ примерно в 4 раза выше интенсивности линии D на 1343 $см^{-1}$, что говорит о малом количестве дефектов в структуре исходного графита. Присутствие несимметричного пика 2D на 2715.9 $см^{-1}$ является характерным для графита. Однако КР спектры катодного материала после циклирования во всех трех исследуемых системах имеют идентичный вид и значительно отличаются от спектра исходного графита. Помимо полос D и G высокой интенсивности на 1352.6 $см^{-1}$ и 1580.0 $см^{-1}$ появляется интенсивный пик 2D на 2700.9 $см^{-1}$. Соотношение интенсивностей полос I_{2D}/I_G,

служащее критерием количества слоев в графене, близко к 1, что свидетельствует об образовании двуслойного графена [191] при циклировании АИА. Кроме того, зарегистрированные вблизи 2D-пика линии D+D'' и D+D', индуцированные процессом двойного фононного резонанса также указывают на формирование двуслойного графена [191].

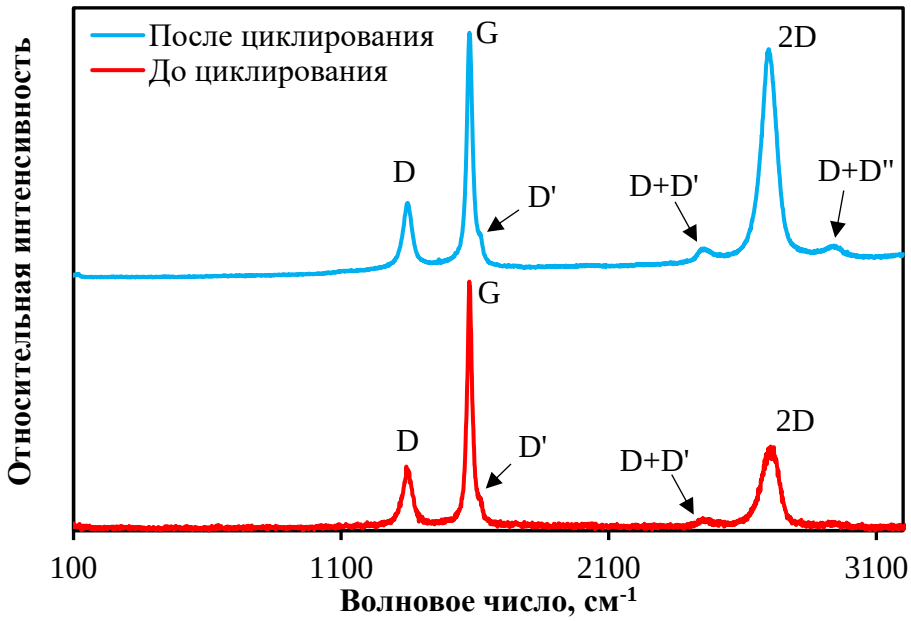


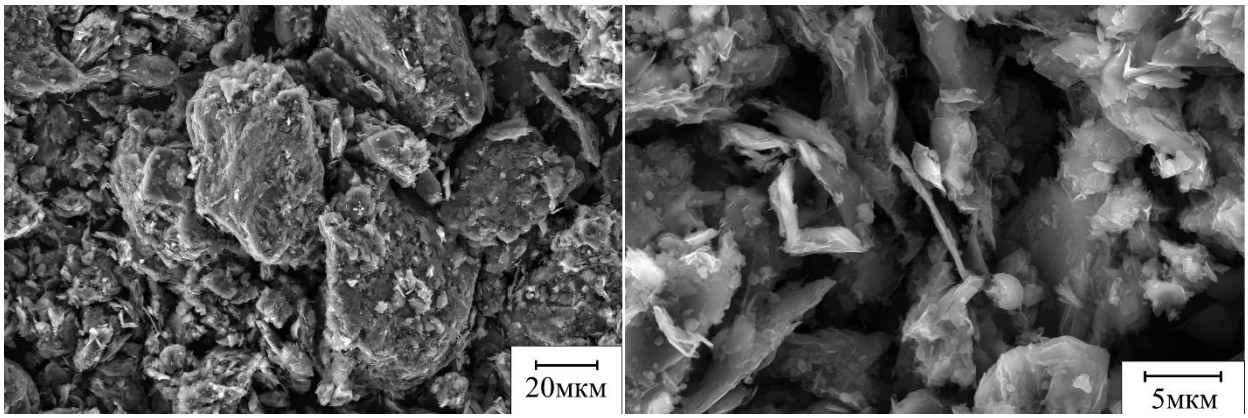
Рисунок 5.8 – КР-спектры углерода до и после циклирования ячеек АИА с электролитом на основе Et_3NHCl при N=1.78

Очевидно, что при циклировании макета АИА имеет место электрохимическая эксфолиация графита [192, 193], которая наблюдалась ранее в различных неорганических и органических электролитах. В процессе обратимой интеркаляции/деинтеркаляции хлоралюминатных анионов увеличиваются межплоскостные расстояния в структуре графита. При этом образуются промежуточные графен-интеркалированные соединения (ГИС) и происходит последующее деструктивное расслоение слоев ГИС с образованием листов графена.

На рисунке 5.9 представлены изображения углеродного катода до и после циклирования АИА, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) при увеличении 2000 и 10000. Исходный графитовый

порошок представляет из себя частицы разных размеров. На РЭМ изображениях катодной массы после циклирования можно наблюдать расслоение графитовых частиц и образование графена, которое было доказано методом КР-спектроскопии.

До циклирования



После циклирования

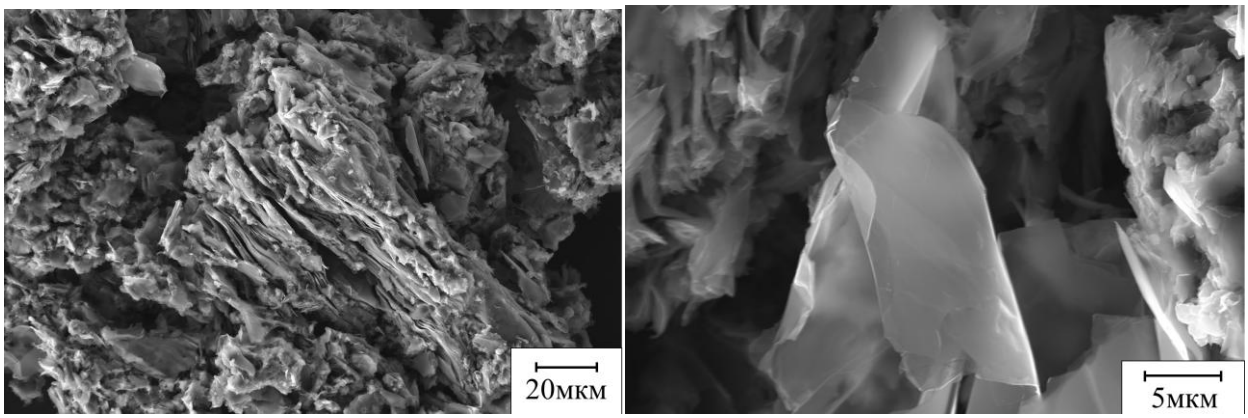
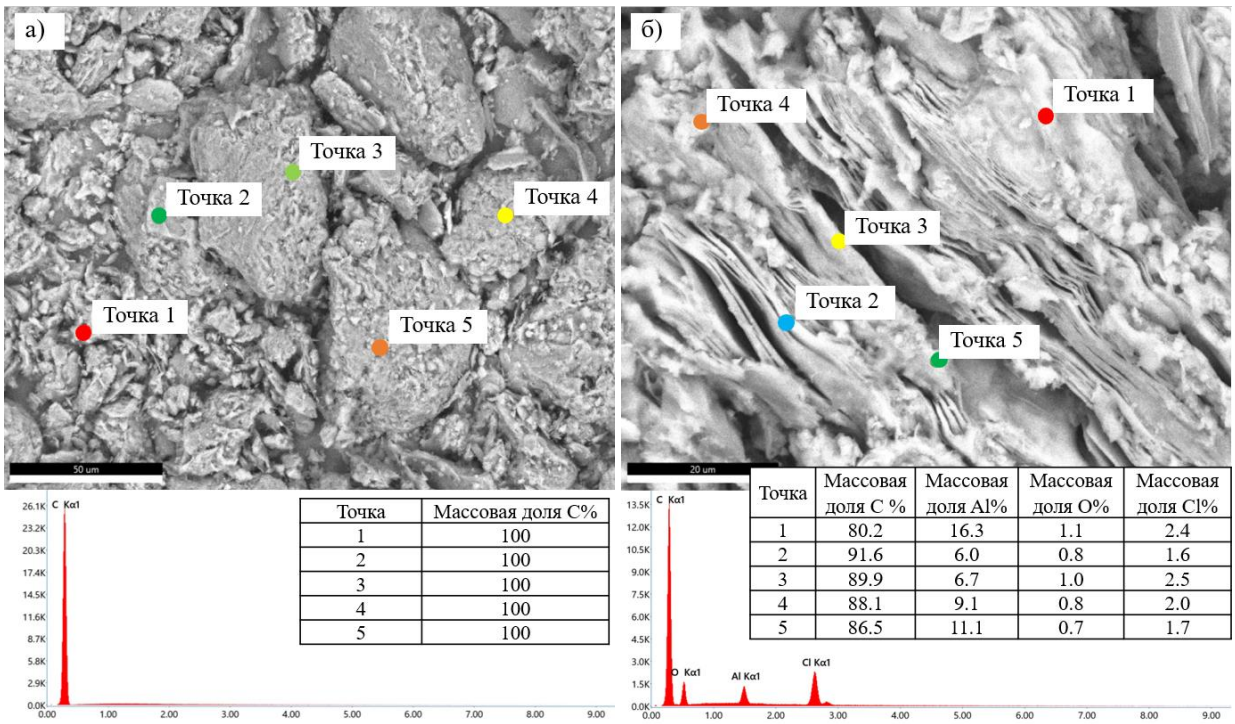


Рисунок 5.9 – Микрофотографии углеродного катода, полученные до и после циклирования АИА с электролитом на основе Et_3NHCl при N=1.78, с увеличением в 2000 и 10000 раз

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 5.10) показали, что после циклировании АИА в элементный состав катодной массы также входят Al и Cl, что связано с протеканием процессов интеркаляции/деинтеркаляции анионов в структуру графита.



Точка	Массовая доля C%
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100

Точка	Массовая доля C %	Массовая доля Al%	Массовая доля O%	Массовая доля Cl%
1	80.2	16.3	1.1	2.4
2	91.6	6.0	0.8	1.6
3	89.9	6.7	1.0	2.5
4	88.1	9.1	0.8	2.0
5	86.5	11.1	0.7	1.7

Рисунок 5.10 – Энергодисперсионные рентгеновские спектры углерода до циклирования и после циклирования АИА

На основании данных циклирования макетов АИА был получен график Рагона [172], представленный на рисунке 5.11. Значения удельной энергии и удельной мощности углеродного катода были получены без учета масс других компонентов АИА, таких как анод, электролит, сепаратор, токовый коллектор положительного электрода и корпус. При токах циклирования от 1С до 8С, удельная энергия и мощность углеродного катода сопоставима с производительностью литий-ионных батарей. Однако такой подход является очень грубой оценкой удельных характеристик АИА. Поэтому расчет плотности энергии и мощности макета АИА не раскрывает достижимого на практике положения АИА на графике Рагона.

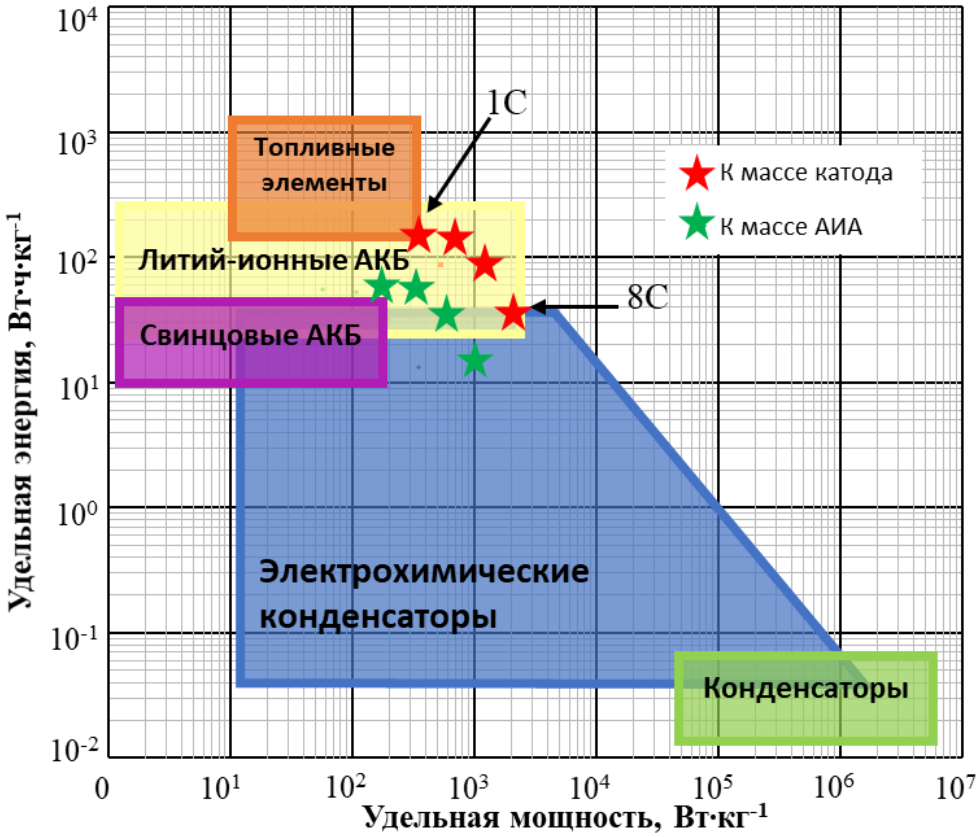


Рисунок 5.11 – График Рагона [172] звездочками обозначены результаты, полученные в данной работе

Для оценки плотности энергии и мощности АИА необходимо знать оптимальное соотношение масс компонентов аккумулятора. На основании литературных данных была проведена оценка характеристик АИА с оптимальными массами компонентов. В работе [172] представлены данные о массовом соотношении компонентов АИА, по результатам которой 59 % массы от всей конструкции АИА составляет ИЖ $AlCl_3$–EMImCl. В недавно опубликованной работе [194] H. Huang et al. сообщили об оптимальном отношении активной катодной массы графита к массе электролита, равном 1.85:1. На рисунке 5.12 представлены соотношения масс компонентов АИА, основанные на результатах оценки масс всех компонентов устройства с учетом поправки на результаты работ [172, 194].

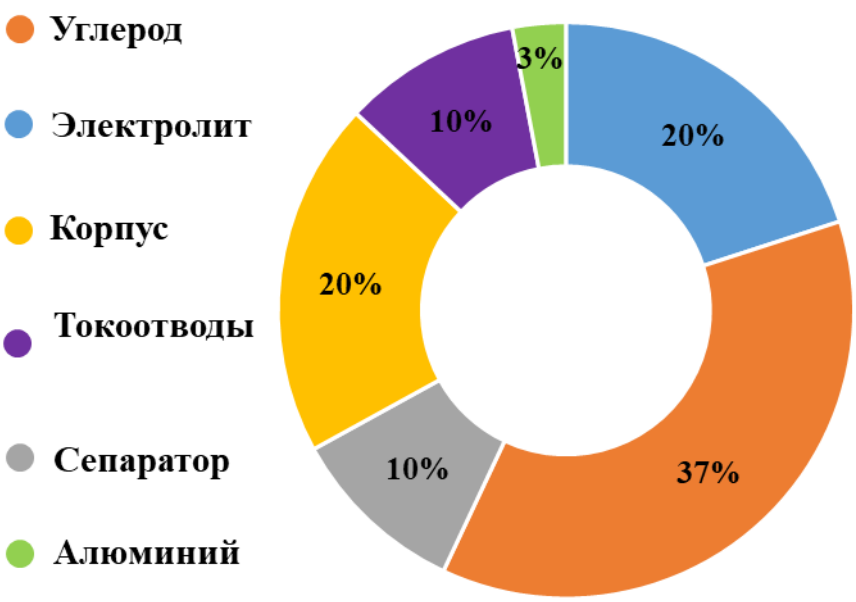


Рисунок 5.12 – Соотношение масс компонентов АИА, рассчитанные на основе работ [172, 194]

Масса ИЖ составила всего 20 %, а активный катодный материал составляет наибольшую долю от массы всего устройства, равную 37 %. На графике Рагона представлено изменение удельной энергии и удельной мощности АИА в зависимости от величины тока заряда. При плотности тока 1C, 2C и 4C удельные характеристики АИА сопоставимы с литий-ионными аккумуляторами. Удельные характеристики АИА при токе разряда 8C соответствуют характеристикам электрохимических конденсаторов. Таким образом, АИА может сочетать в себе способность Li-ионных аккумуляторов накапливать большое количество энергии и способность электрохимических конденсаторов обеспечивать кратковременную передачу энергии высокой мощности.

На основании полученных данных можно предположить, что изменение катионного состава электролита не имеет значительного влияния на характеристики АИА, такие как емкость и циклируемость. Напряжение зарядного/разрядного плато в системе $AlCl_3$–Et_3NHCl чуть ниже значений,

полученных в системах $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl, что приводит к более низким показателям энергетической эффективности. Кроме того, механизм реакции, протекающей на углеродном катоде, не зависит от катионного состава системы. Расчет удельных характеристик аккумулятора показал, что АИА обладает удельной плотностью энергии, сопоставимой с литиевыми системами, и при этом способен выдавать плотности тока, близкие к значениям электрохимических конденсаторов.

Выводы к пятой главе

В качестве электролита АИА использованы хлоралюминатные ИЖ на основе хлорида 1-этил-3-метилимидазолия, хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и гидрохлорида триэтиламина с N равным 1.65, 1.63, 1.78, соответственно. Результаты исследования лабораторных макетов АИА показали, что изменение катионного состава ИЖ не приводит к значительным изменениям характеристик АИА. В течение первых 100 циклов наблюдается увеличение емкости ячеек с графитовым катодом и ИЖ на основе EMImCl, BMImCl и Et_3NHCl до 97 мА·ч·г$^{-1}$ при 1С. На основании данных ЦВА, импеданса, КР-спектроскопии и РЭМ установлено, что рост емкости макетов АИА на первых циклах обусловлен образованием двухслойного графена при интеркаляции и деинтеркаляции $AlCl_4^-$. Исследуемые ячейки показали высокую стабильность в течении 650 циклов без потери емкости. Высокие токи циклирования не приводят к деградации катодного материала, о чем свидетельствуют данные гальваностатического электролиза и ЦВА. На основании разрядных кривых были оценены плотность энергии и мощность АИА с учетом оптимального соотношения масс компонентов аккумулятора. Анализ графика Рагона показал, что АИА может сочетать в себе функции Li-ионного аккумуляторов, способных запасать большое количество энергии, и электрохимических конденсаторов, способных обеспечить кратковременную передачу энергии высокой мощности.

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 °C 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 °C). 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.

Список литературы

1. Троицкий И.А. Металлургия алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. – М.: Металлургия, 1997. – 392 с.
2. Ratvik A. P. Aluminium production process: from Hall–Héroult to modern smelters / A. P. Ratvik, R. Mollaabbasi, H. Alamdari // ChemTexts. – 2022. – V. 8. – P. 10
3. Jafarian M. Electrodeposition of aluminum from molten $AlCl_3$–NaCl–KCl mixture / M. Jafarian, M. Mahjani, F. Gobal, I. Danaee // Journal of Applied Electrochemistry. – 2006. – V. 36. – P. 1169-1173.
4. Ishibashi N. Electrodeposition of aluminium from the NBS type bath using tetrahydrofuran-benzene mixed solvent / N. Ishibashi, M. Yoshio // Electrochimica Acta. – 1972. – V. 17. – P. 1343-1352.
5. Daenen T. Room temperature electrodeposition of aluminium / T. Daenen, J. V. D. Berg, G. V. Dijk // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 1985. – V. 63. – P. 104-107.
6. Shavkunov S. P. Electrode processes during aluminum electrodeposition in aromatic solvents / S. P. Shavkunov, T. L. Strugova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2003. – V. 39. – P. 642-649.
7. Capuano G. A. Electrodeposition of aluminum from alkyl benzene electrolytes / G. A. Capuano, W. G. Davenport // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – V. 118. – P. 1688.
8. Wilkes J. S. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis / J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey // Inorganic Chemistry. – 1982. – V. 21. – P. 1263-1264.
9. Scheffler T. B. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of $[MoCl_6]^{2-}$ and $[MoCl_6]^{3-}$ / T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage // Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 22. – P. 2099-2100.

10. Laher T. M. Copper (I) and copper (II) chloro complexes in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid / T. M. Laher, C. L. Hussey // Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 22. – P. 3247-3251.

11. Scheffler T. B. Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid / T. B. Scheffler, C. L. Hussey // Inorganic Chemistry. – 1984. – V. 23. – P. 1926-1932.

12. Appleby D. Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes / D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp // Nature. – 1986. – V. 323. – P. 614–616.

13. Dent A. J. The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (III) ionic liquids, as determined by EXAFS / A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1990. – V. 4. – P. 315-316.

14. Hallett J. P. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 / J. P. Hallett, T. Welton // Chemical Review. – 2011. – V. 111. – P. 3508-3576.

15. Wasserscheid P. Ionic liquids-new «solutions» for transition metal catalysis / P. Wasserscheid, W. Keim // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – V. 39. – P. 3772-3789.

16. Buzzeo M. C. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry – a review / M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton // ChemPhysChem. – 2004. – V. 5. – P. 1106-1120.

17. Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton – Weinheim: Wiley, 2007. – 721 p.

18. Lipsztajn M. Increased electrochemical window in ambient temperature neutral ionic liquids / M. Lipsztajn, R.A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. - 1983. - V. 130. - P. 1968–1969.

19. Galiński M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak // Electrochimica Acta. - 2006. - V. 51. - P. 5567–5580.

20. Wang H. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries / H. Wang, S. Gu; Y. Bai, S. Chen, N. Zhu, C. Wu, F. Wu // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 22677-22686.

21. Ngo H.L. Thermal properties of imidazolium ionic liquids / H.L. Ngo, K. Lecompte, L. Hargens, A.B. Mcewen // Thermochim. Acta. - 2000. - V. 357-358. - P. 97–102.

22. Sakaebe H. N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13–TFSI) – novel electrolyte base for li battery / H. Sakaebe, H. Matsumoto // Electrochemistry Communications. – 2003. V. 5. – P. 594-598.

23. Forsyth S. N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes / S. Forsyth, J. Golding, D. R. MacFarlane, M. Forsyth // Electrochimica Acta. – 2001. – V. 46. – P. 1753-1757.

24. Golding J. N-methyl-N-alkylpyrrolidinium hexafluorophosphate salts: novel molten salts and plastic crystal phases / J. Golding, N. Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins, J. Huang // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13. – P. 558-564.

25. Noda A. Pulsed-gradient spin−echo 1H and 19F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids / A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – P. 4603-4610.

26. Noda A. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts / A. Noda, M. Watanabe // Electrochimica Acta. – 2000. – V. 45. – P. 1265-1270.

27. Bonhôte P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts / P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // Inorganic Chemistry. – 1996. – V. 35. – P. 1168-1178.

28. Carda–Broch S. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid / S. Carda–Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2003. – V. 375. – P. 191-199.

29. Fuller J. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts / J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1994. – V. 3. – P. 299.

30. Dzyuba S. V. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids / S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch // ChemPhysChem. – 2002. – V. 3. – P. 161-166.

31. MacFarlane D. R. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion / D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon // Chemical Communications. – 2001. – V. 16. – P. 1430-1431.

32. Nishida T. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte / T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto // Journal of Fluorine Chemistry. – 2003. – V. 120. – P. 135-141.

33. Matsumoto H. Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions / H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki // Chemical Communications. – 2002. – V. 16. – P. 1726-1727.

34. Matsumoto H. Room temperature molten salts based on tetraalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki // Chemistry Letters. – 2001. – V. 30. – P. 182-183.

35. Zein el abedin S. Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids / S. Zein el abedin, E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter et al. // ChemPhysChem. - 2006. - V. 7. - P. 1535–1543.

36. Vaughan J. Electrodeposition of aluminum from aluminum chloride–trihexyl(tetradecyl) phosphonium chloride / J. Vaughan, D. Dreisinger // J. Electrochem. Soc. - 2008. - V. 155. - P. D68.

37. Wang G. An efficient rechargeable aluminium–amine battery working under quaternization chemistry / G. Wang, E. Dmitrieva, B. Kohn, U. Scheler et al // Angew. Chemie Int. Ed. - 2022. - V. 61. - P. e202116194.

38. Dieter K. M. Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts / K. M. Dieter, C. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang, J. S. Wilkes // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110. – P. 2722-2726.

39. Gale R. J. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures / R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung // Inorganic Chemistry. – 1978. – V. 17. – P. 2728-2729.

40. Takahashi S. Molecular orbital calculations and Raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates / S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, M.-L. Saboungi // Inorganic Chemistry. – 1995. – V. 34. P – 2990-2993.

41. Heerman L. Potentiometric study of the solvent equilibria in AlCl3-N-n-butylpyridinium chloride melts / L. Heerman // Inorganic Chemistry. – 1985. – V. 24. – P. 4704-4707.

42. Matsumoto T. Determination of the aluminum-27 spin-lattic relaxation rate and the relative number of each chloroaluminate species in the molten 1-n-butylpyridinium chloride/aluminum chloride / T. Matsumoto, K. Ichikawa // Journal of the American Chemical Society. – 1984. – V. 106. P. 4316-4320.

43. Wilkes J. S. ^{27}Al and ^{13}C NMR studies of aluminum chloride-dialkylimidazolium chloride molten salts / J. S. Wilkes, J. S. Frye, G. F. Reynolds // Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 22. – P. 3870-3872.

44. Ferrara C. Physicochemical characterization of AlCl3–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid electrolytes for aluminum rechargeable batteries / C. Ferrara, V. Dall'Asta, V. Berbenni, E. Quartarone, P. Mustarelli // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – P. 26607-26614.

45. Itoh T. Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules / T. Itoh // Chem. Rev. - 2012. - V. 112. - P. 4541–4568.

46. Berg Raman R.W. Spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids / R.W. Berg // Monatshefte für Chemie - Chem. Mon. - 2007. - V. 138. - P. 1045–1075.

47. Pilot R. A review on surface-enhanced raman scattering / R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian et. al. // Biosensors. - 2019. - V. 9. - P. 57.

48. Dörfer T. Deep-UV surface-enhanced Raman scattering / T. Dörfer, M. Schmitt, J. Popp // J. Raman Spectrosc. - 2007. - V. 38. - P. 1379–1382.

49. Taguchi A. Deep-UV tip-enhanced Raman scattering / A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi et al. // J. Raman Spectrosc. - 2009. - V. 40. - P. 1324–1330.

50. Lay C.L. Aluminum nanostructures with strong visible-range SERS activity for versatile micropatterning of molecular security labels / C.L. Lay, C.S. Koh, J. Wang, Y.H. Lee et al. // Nanoscale. - 2018. - V. 10. - P. 575–581.

51. Shen X. Ultra-fast charging in aluminum-ion batteries: electric double layers on active anode / X. Shen, T. Sun, L. Yang, A. Krasnoslobodtsev et al. // Nat. Commun. - 2021. - V. 12. - P. 820.

52. Tian S. Aluminum nanocrystals: a sustainable substrate for quantitative SERS-based DNA detection / S. Tian, O. Neumann, M.J. Mcclain, X. Yang et al//Nano Lett. - 2017. - V. 17. - P. 5071–5077.

53. Torsi G. Raman spectra of the $AlCl_3$–NaCl system / G. Torsi, G. Mamantov // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – V. 6. – P. 553-560.

54. Oye H. A. Raman spectra of KCl–$AlCl_3$ melts and normal coordinate analysis of $Al_2Cl_7^-$ / H. A. Oye, E. Rytter // Acta Chemica Scandinavica. – 1971. – V. 25. – P. 559-576.

55. Legrand L. Raman study of aluminum chloride−dimethylsulfone solutions / L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina, F. Romain et al. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - P. 1310–1312.

56. Li M. Aluminum electrodeposition using $AlCl_3$/urea ionic liquid / M. Li, Y. Li // Int. J. Electrochem. Sci. - 2020. - V. 15. - P. 8498–8505.

57. Wang S. Anodic dissolution behavior of aluminum in $AlCl_3$/urea ionic liquid analogs / S. Wang, C. Xu, Y. Hua, X. Chen et al. // J. Mol. Liq. - 2023. - V. 373. - P. 121255.

58. Wei Z., Smith M., Smith M., Wang Y., Wang R. Effect of an organic additive in $AlCl_3$/EMIC ionic liquid electrolyte for long-cyclable Al-ion battery // Journal of Energy Storage. 2025. Vol. 126. p. 116826.

59. Elterman V. Physicochemical characteristics of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids / V. Elterman, P.Y. Shevelin, L. Yolshina, A. Borozdin // J. Mol. Liq. - 2022. - V. 364. - P. 120061.

60. Elterman V. Transport numbers in the basic 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquid / V. Elterman, P. Shevelin, L. Yolshina, E. Vovkotrub et al. // J. Mol. Liq. - 2021. - V. 335. - P. 116147.

61. Elterman V. Effects of $AlCl_3$–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid composition on transport properties / V. Elterman, P. Shevelin, L. Yolshina, E. Vovkotrub et al. // J. Mol. Liq. - 2020. - V. 320. - P. 114482.

62. Böttcher R. A Raman study on the speciation of different metal ions in an $AlCl_3$–based ionic liquid / R. Böttcher, S. Mai, N. Borisenko, A. Ispas et al // J. Electrochem. Soc. - 2023. - V. 170. - P. 072503.

63. Xu H. Low-cost $AlCl_3$/Et_3NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery/H. Xu, T. Bai, H. Chen, F. Guo et al//Energy Storage Mater. - 2019. - V. 17. - P. 38–45.

64. Gan F. Low-cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries / F. Gan, K. Chen, N. Li, Yu. Wang, Y. Shuai, X. He // Ionics. – 2019. – V. 25. – P. 4243-4249.

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

66. Gilbert B. Chloroaluminate ionic liquids: from their structural properties to their applications in process intensification / B. Gilbert, H. Olivier-

Bourbigou, F. Favre // Oil and Gas Science and Tech. – 2007. – V. 62. – P. 745-759.

67. 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 et al. // J. Phys. Chem. – 1984. – V.88. – P.2614-2621.

68. J.L. Solà cervera J.L. Recycling concept for aluminum electrodeposition from the ionic liquid system EMIM[Tf_2N]-$AlCl_3$ / J.L. Solà cervera, A. König // Chem. Eng. Technol. – 2010. –V.33. – P.1979-1988.

69. Hurley F.H. The Electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature / F.H. Hurley, T.P. Wier // J. Electrochem. Soc. – 1951. – V.98. – P.207.

70. Wang S. Anodic dissolution of aluminum in $AlCl_3$-[BzMIM]Cl ionic liquid / S. Wang, C. Xu, Y. Hua, X. Ren et al // J. Electroanal. Chem. – 2021. – V.900. – P.115715.

71. Kim K. Electrochemical investigation of quaternary ammonium/aluminum chloride ionic liquids / K. Kim, C. Lang, R. Moulton, P.A. Kohl // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V.151. – P.A1168.

72. Kick M. Solid–liquid phase diagram of the two ionic liquids EMIMCl and BMIMCl / M. Kick, P. Keil, A. König // Fluid Phase Equilibria - 2013. - V.338. - P.172-178.

73. Garcia-Mendez R. Understanding the reversible electrodeposition of aluminum in low-cost room-temperature molten salts / R. Garcia-Mendez, J. Zheng, D.C. Bock, C. Jaye et al // Cell Reports Phys. Sci. – 2023. – V.4. – P.101452.

74. Böttcher R. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl–based ionic liquids – diffusion and electrical conductivity / R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 366. – P. 137370.

75. Elterman V. A. Calculation of the molar concentrations of ions in the molten system $AlCl_3$–1-butyl-3-methylimidazolium chloride / V. A. Elterman, L. A.

Yolshina, P. Yu. Shevelin, A. V. Borozdin // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – V. 2. – P. 246-252.

76. Ochędzan-Siodłak W. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids / W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, D. Siodłak // J. Mol. Liq. – 2013. – V.177. – P.85-93.

77. 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 et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2013. – V.58. – P.32-42.

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

79. Xia S. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: Influence of organic solvents / S. Xia, X. Zhang, K. Huang, Y. Chen et al. // J. Electroanal. Chem. – 2015. – V.757. – P.167-175.

80. Dutta A.K. N,N-disulfo-1,1,3,3-tetramethylguanidinium carboxylate ionic liquids as reusable homogeneous catalysts for multicomponent synthesis of tetrahydrobenzo[a]xanthene and tetrahydrobenzo[a]acridine derivatives / A.K. Dutta, P. Gogoi, S. Saikia, R. Borah // J. Mol. Liq. – 2017. – V.225. – P.585-591.

81. Xuan X. Theoretical study on cation–anion interaction and vibrational spectra of 1-allyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids / Xuan X., Guo M., Pei Y., Zheng Y. // Spectrochimica Acta - Part A. – 2011. – V. 78. – P. 1492-1499.

82. Ng K.L. Fundamental insights into electrical and transport properties of chloroaluminate ionic liquids for aluminum-ion batteries / K.L. Ng, Z. Lu, Y. Wang, C.V. Singh et al // J. Phys. Chem. C. – 2021. – V.125. – P.15145-15154.

83. 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.

84. Cheng S.Z. Glass transition and melting behavior of poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK) / S.Z. Cheng, M.Y. Cao, B. Wunderlich // Macromolecules. – 1986. – V.19. – P.1868-1876.

85. Fannin A.A. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 1. Ion interactions by nuclear magnetic resonance spectroscopy / A.A. Fannin, L.A. King, J.A. Levisky, J.S. Wilkes // J. Phys. Chem. – 1984. – V.88. – P.2609-2614.

86. Calvar N. Thermal analysis and heat capacities of pyridinium and imidazolium ionic liquids / N. Calvar, E. Gómez, E.A. Macedo, Á. Domínguez // Thermochim. Acta – 2013. – V.565. – P.178-182.

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

88. Zhang M. Melting/freezing points of high concentrations of $AlCl_3$ in a saturated chloroaluminate ionic liquid / M. Zhang, R. Groves, R.M. Counce, J.S. Watson et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – V.124. – P.395-398.

89. Abraham M. A. Clean solvents: Alternative media for chemical reactions and processing / M. A. Abraham, L. Moens. – Washington: American Chemical Society, 2002. – P. 274.

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

91. Vila J. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids / J. Vila, P. Ginés, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L. M. Varela, O. Cabeza // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – V. 242. – P. 141-146.

92. Tucker T. G. Approaches to, and problems with, ionic liquid electrolytes for alkali metal electrochemical devices: the case of low-melting

chloroaluminate binary solutions / T. G. Tucker, C. A. Angell // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – P. 796-801.

93. Yue G. A promising method for electrodeposition of aluminium on stainless steel in ionic liquid / G. Yue, S. Zhang, Y. Zhu, X. Lu, S. Li, Z. Li // American Institute of Chemical Engineers. – 2009. – V. 55. – P. 783-796.

94. Yue G. Conductivities of $AlCl_3$/ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium / G. Yue, X. Lu, Y. Zhu, H. Wang, X. Zhang, S. Zhang // The Canadian Journal of Program Evaluation. – 2008. – V. 8. – P. 814-819.

95. Zhang Y. Temperature dependence of volumetric and dynamic properties of imidazolium-based ionic liquids / Y. Zhang, E. J. Maginn // Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – V. 122. – P. 2414-2424.

96. Vila J. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids / J. Vila, P. Ginés, J. Pico, C. Franjo et al. // Fluid Phase Equilibria – 2006. – V.242. – P.141-146.

97. Dymek C. J. Transport numbers in molten aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures / C. J. Dymek, L. A. King // Journal of The Electrochemical Society. – 1985. – V. 132. – P. 1375-1380.

98. 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. Oye // Journal of The Electrochemical Society. – 1984. – V. 131. – P. 1621-1625.

99. 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.

100. Hussey C. L. Aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids: II. Transport numbers / C. L. Hussey, J. R. Sanders // Journal of The Electrochemical Society. – 1987. – V. 134. – P. 1977-1980.

101. Robinson J. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene / J. Robinson, R.A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V.127. – P.122-128.

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

103. Elterman V. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids / V. Elterman, P.Y. Shevelin, L. Yolshina, A. Borozdin // J. Mol. Liq. – 2022. – V.351. – P.118693.

104. Carper W.R. 13C NMR relaxation and 1H diffusion (DOSY) studies of an acidic chloroaluminate melt / W.R. Carper, G.J. Mains, B.J. Piersma, S.L. Mansfield et al. // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100. – P.4724-4728.

105. Ng K.L. Fundamental insights into electrical and transport properties of chloroaluminate ionic liquids for aluminum-ion batteries / K.L. Ng, Z. Lu, Y. Wang, C.V. Singh et al. // J. Phys. Chem. C – 2021. – V.125. – P.15145-15154.

106. Lee J. Aluminum deposition and nucleation on nitrogen-incorporated tetrahedral amorphous carbon electrodes in ambient temperature chloroaluminate melts / J. Lee, B. Miller, X. Shi, R. Kalish et al. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147. – P.3370.

107. Peng Y. Nucleation study on deposition of aluminum from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and aluminum chloride ionic liquid electrolyte / Y. Peng, P. Shinde, R.G. Reddy // ECS Trans. – 2020. – V.98. – P.199-208.

108. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель, А. М. Пономарева. – Ленинград: «Химия», 1983. – 231 с.

109. Sluyters J. H. On the impedance of galvanic cells: I. Theory / J. H. Sluyters // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1960. – V. 79. – P. 1092-1100.

110. 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.

111. Lipsztajn M. On ionic association in ambient temperature chloroaluminate molten salts: analysis of electrochemical and conductance data / M. Lipsztajn, R.A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V.132. – P.1126-1130.

112. Дамаскин Б. Б. Электрохимия. Учебное пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Санкт-Петербург: «Лань», 2015. – 672 с.

113. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – Москва: «Наука», 1976. – 280 с.

114. Böttcher R. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids–kinetics of charge–transfer and the rate–determining step / R. Böttcher, S. Mai, A. Ispas, A. Bund // J. Electrochem. Soc. – 2020. – V.167. – P.102516.

115. Reinmuth W.H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects // Anal. Chem. – 1961. – V.33. – P.485-487.

116. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – Москва: «Мир», 1974. – 552 с.

117. 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.

118. 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.

119. 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.

120. 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.

121. Every H.A. Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids / H.A. Every, A.G. Bishop, D.R. Macfarlane, G. Orädd et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – V.6. – P.1758-1765.

122. Hayamizu K. Direct relations between ion diffusion constants and ionic conductivity for lithium electrolyte solutions // Electrochimica Acta – 2017. – V.254. – P.101-111.

123. Wang Y. Dendrite-free Al recycling via electrodeposition using ionic liquid electrolytes: The effects of deposition temperature and cathode surface roughness / Y. Wang, R.G. Reddy, R. Wang // J. Clean. Prod. – 2021. – V.287. – P.125043.

124. Appiah W.A. Unveiling the plating-stripping mechanism in aluminum batteries with imidazolium-based electrolytes: A hierarchical model based on experiments and ab initio simulations / W.A. Appiah, A. Stark, S. Lysgaard, J. Busk et al. // Chem. Eng. J. – 2023. – V.472. – P.144995.

125. Long Y. Suppressing Al dendrite growth towards a long-life Al-metal battery / Y. Long, H. Li, M. Ye, Z. Chen et al. // Energy Storage Mater. – 2021. – V.34. – P.194-202.

126. Peng Y. Diffusion coefficient and nucleation density studies on electrochemical deposition of aluminum from chloroaluminate ionic liquid electrolytes / Y. Peng, P.S. Shinde, R.G. Reddy // J. Electroanal. Chem. – 2021. – V.895. – P.115363.

127. 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, et al. // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 323. – P. 134806.

128. Lai P. K. Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride—n-butylpyridinium chloride melts / P. K. Lai, M. Skyllas-Kazacos // Electrochimica Acta. – 1987. – V. 32. – P. 1443-1449

129. 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.

130. Carlin R. T. Nucleation and morphology studies of aluminum deposited from an ambient-temperature chloroaluminate molten salt / R. T. Carlin, W. Crawford, M. Bersch // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – V. 139. – P. 2720-2727.

131. Pradhan D. Mechanistic study of Al electrodeposition from EMIC–$AlCl_3$ and BMIC–$AlCl_3$ electrolytes at low temperature / D. Pradhan, R. G. Reddy // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 143. – P. 564-569.

132. Qi-Fei P. Dissolution process of an aluminum anode in acidic $AlCl_3$-BMIC ionic liquid / P. Qi-Fei, , H. Yi-Xin, X. Cun-Ying et al. // Acta Physico-chimica Sin. – 2013. – V.29. – P.946-952.

133. Nunomura J. Anodic dissolution behavior of al alloys containing Al_6Fe or β-AlFeSi in EmImCl–$AlCl_3$ electrolyte during electrorefining / J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima et al. // J. Electrochem. Soc. – 2023. – V.170. – P.122501.

134. Nunomura J. Anodic dissolution during electrorefining of Al–Zn alloys in lewis acidic $AlCl_3$–EmImCl ionic liquid / J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima et al. // Electrochemistry – 2024. – V.92. – P.043018-043018.

135. Nunomura J. Anodic dissolution behavior in the electrorefining of al–cu alloys using an EmImCl–$AlCl_3$ ionic liquid / J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima et al. // J. Electrochem. Soc. – 2022. – V.169. – P.082518

136. Böttcher R. Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids / R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund // Electrochem. Commun. – 2020. – V.115. – P.106720.

137. Nunomura J. Clarification of the anodic dissolution behavior of metallurgical structures during electrorefining of Al-Mn alloys in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-$AlCl_3$ ionic liquid / J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima et al. // Electrochimica Acta – 2023. – V.460. – P.142601.

138. Wang C. Anodic dissolution of aluminum in the aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid / C. Wang, A. Creuziger, G. Stafford, C.L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 2016. – V.163. – P.H1186-H1194.

139. Lin M. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery / M. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu et al // Nature – 2015. – V.520. – P.324-328.

140. Appiah W.A. Towards understanding aluminum sulfur batteries with imidazolium-based electrolytes: A phenomenological model / W.A. Appiah, H. Li, J. Lampkin, J.M. García-Lastra // J. Power Sources – 2022. – V.529. – P.231254.

141. Guidelli R. Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report) / R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi et al // Pure Appl. Chem. – 2014. – V.86. – P.245-258.

142. Keeler A.J. Mechanistic insights into electrocatalytic reactions provided by SERS / A.J. Keeler, G.R. Salazar-Banda, A.E. Russell // Curr. Opin. Electrochem. – 2019. – V.17. – P.90-96.

143. Masango S.S. High-resolution distance dependence study of surface-enhanced raman scattering enabled by atomic layer deposition / S.S. Masango, R.A. Hackler, N. Large, A. Henry et al. // Nano Lett. – 2016. – V.16. – P.4251-4259.

144. Sluyters J. H. On the impedance of galvanic cells: I. Theory / J. H. Sluyters // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1960. – V. 79. – P. 1092-1100.

145. Bard A. J. Electrochemical methods: fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: «Wiley», 2001. – 833 p.

146. Zafar Z.A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress / Z.A. Zafar, S. Imtiaz, R. Razaq, S. Ji et al // J. Mater. Chem. A – 2017. – V.5. – P.5646-5660.

147. Holland A. Electrochemically treated TiO2 for enhanced performance in aqueous Al–ion batteries / A. Holland, R. Mckerracher, A. Cruden, R. Wills // Materials – 2018. – V.11. – P.2090.

148. Kazazi M. TiO2/CNT nanocomposite as an improved anode material for aqueous rechargeable aluminum batteries / M. Kazazi, Z.A. Zafar, M. Delshad, J. Cervenka et al // Solid State Ionics – 2018. – V.320. – P.64–69.

149. Holland A. An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte / A. Holland, R.D. Mckerracher, A. Cruden, R.G. Wills // J. Appl. Electrochem. – 2018. – V.48. – P.243–250.

150. Lahan H. An approach to improve the Al^{3+} ion intercalation in anatase TiO_2 nanoparticle for aqueous aluminum–ion battery / H. Lahan, S.K. Das // Ionics – 2018. – V.24. – P.1855–1860.

151. Holland A. TiO2 nanopowder as a high rate, long cycle life electrode in aqueous aluminium electrolyte / A. Holland, R. Mckerracher, A. Cruden, R. Wills // Mater. Today Energy – 2018. – V.10. – P.208–213.

152. Liu S. Aluminum storage behavior of anatase TiO_2 nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries / S. Liu, J.J. Hu, N.F. Yan, G.L. Pan et al. // Energy Environ. Sci. – 2012. – V.5. – P.9743.

153. Cai Y. Bronze–type vanadium dioxide holey nanobelts as high performing cathode material for aqueous aluminium–ion batteries / Y. Cai, S. Kumar, R. Chua, V. Verma et al. // J. Mater. Chem. A – 2020. – V.8. – P.12716–12722.

154. De P. Two–dimensional V_2O_5 nanosheets as an advanced cathode material for realizing low–cost aqueous aluminum–ion batteries / P. De, J. Halder, S. Priya, A.K. Srivastava et al. // ACS Appl. Energy Mater. – 2023. – V.6. – P.753–762.

155. Sun S. Flexible and rechargeable electrochromic aluminium–ion battery based on tungsten oxide film electrode / S. Sun, C. Tang, Y. Jiang, D. Wang et al // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2020. – V.207. – P.110332.

156. Wu C. Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery / C. Wu, S. Gu, Q. Zhang, Y. Bai et al. // Nat. Commun. – 2019. – V.10. – P.73.

157. Yan C. Architecting a stable high–energy aqueous Al–ion battery / C. Yan, C. Lv, L. Wang, W. Cui et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V.142. – P.15295–15304.

158. Koura N. A Preliminary investigation for an $Al / AlCl_3 - NaCl / FeS_2$ secondary cell / N. Koura // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V.127. – P.1529–1531.

159. Reed L.D. A rechargeable aluminum–ion battery utilizing a copper hexacyanoferrate cathode in an organic electrolyte / L.D. Reed, S.N. Ortiz, M. Xiong, E.J. Menke // Chem. Commun. – 2015. – V.51. – P.14397–14400.

160. Wang S. A novel aluminum-ion battery: $Al/AlCl_3$-[EMIm]Cl/Ni_3S_2graphene / S. Wang, Z. Yu, J. Tu, J. Wang et al. // Adv. Energy Mater. – 2016. – V.6. – P.1600137.

161. Yu Z. Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al–ion batteries / Z. Yu, Z. Kang, Z. Hu, J. Lu et al. // Chem. Commun. – 2016. – V.52. – P.10427–10430.

162. Wang S. High–performance aluminum–ion battery with CuSC microsphere composite cathode / S. Wang, S. Jiao, J. Wang, H. Chen et al. // ACS Nano – 2017. – V.11. – P.469–477.

163. Rui X. Nanostructured metal sulfides for energy storage / X. Rui, H. Tan, Q. Yan // Nanoscale – 2014. – V.6. – P.9889–9924

164. Xu X. Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges / X. Xu, W. Liu, Y. Kim, J. Cho // Nano Today – 2014. – V.9. – P.604–630.

165. Donahue F.M. Secondary aluminium–iron (III) chloride batteries with a low temperature molten salt electrolyte / F.M. Donahue, S.E. Mancini, L. Simonsen // J. Appl. Electrochem. – 1992. – V.22. – P.230–234.

166. Suto K. Electrochemical properties of Al/vanadium chloride batteries with $AlCl_3$–1–Ethyl–3–methylimidazolium chloride electrolyte / K. Suto, A. Nakata, H. Murayama, T. Hirai et al. // J. Electrochem. Soc. – 2016. – V.163. – P.A742–A747.

167. Janiszewska L. Electrochemistry of polythiophene and polybithiophene films in ambient temperature molten salts / L. Janiszewska, R.A. Osteryoung // J. Electrochem. Soc. – 1987. – V.134. – P.2787–2794.

168. Tang J. Simultaneous EPR and electrochemical measurements on polyaniline in ambient temperature molten salts / J. Tang, R.D. Allendoerfer, R.A. Osteryoung // J. Phys. Chem. – 1992. – V.96. – P.3531–3536.

169. Schoetz T. Preparation and characterization of a rechargeable battery based on poly–(3,4–ethylenedioxythiophene) and aluminum in ionic liquids / T. Schoetz, M. Ueda, A. Bund, C. Ponce de leon // J. Solid State Electrochem. – 2017. – V.21. – P.3237–3246.

170. Goldenberg L.M. Benzene polymerization in 1–ethyl–3–methylimidazolium chloride–$AlCl_3$ ionic liquid / L.M. Goldenberg, R.A. Osteryoung // Synth. Met. – 1994. – V.64. – P.63–68.

171. Hudak N.S. Chloroaluminate–doped conducting polymers as positive electrodes in rechargeable aluminum batteries / N.S. Hudak // J. Phys. Chem. C – 2014. – V.118. – P.5203–5215.

172. Elia G.A. An aluminum/graphite battery with ultra-high rate capability / G.A. Elia, N.A. Kyerematen, K. Marquardt, R. Hahn // Batter. Supercaps – 2019. – V.2. – P.83–90.

173. Rani J.V. Fluorinated natural graphite cathode for rechargeable ionic liquid based aluminum–ion battery / J.V. Rani, V. Kanakaiah, T. Dadmal, M.S. Rao et al. // J. Electrochem. Soc. – 2013. – V.160. – P.A1781–A1784.

174. Lin M. An ultrafast rechargeable aluminium–ion battery / M. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu et al. // Nature – 2015. – V.520. – P.324–328.

175. Sun H. A new aluminium–ion battery with high voltage, high safety and low cost / H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan et al. // Chem. Commun. – 2015. – V.51. – P.11892–11895.

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

177. Wu Y. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery / Y. Wu, M. Gong, M. Lin, C. Yuan et al. // Adv. Mater. – 2016. – V.28. – P.9218–9222.

178. Yang G.Y. Fabrication of tunable 3D graphene mesh network with enhanced electrical and thermal properties for high–rate aluminum–ion battery application / G.Y. Yang, L. Chen, P. Jiang, Z.Y. Guo et al. // RSC Adv. – 2016. – V.6. – P.47655–47660.

179. Yu X. Graphene nanoribbons on highly porous 3D graphene for high-capacity and ultrastable Al-ion batteries / X. Yu, B. Wang, D. Gong, Z. Xu et al. // Adv. Mater. – 2017. – V.29. – P.1604118.

180. Lee S. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries / S. Lee, J. Cho // Angew. Chemie Int. Ed. – 2015. – V.54. – P.9452–9455.

181. Jung S.C. Flexible few–layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum–ion battery / S.C. Jung, Y. Kang, D. Yoo, J.W. Choi et al. // J. Phys. Chem. C – 2016. – V.120. – P.13384–13389.

182. Wu M. Geometry and fast diffusion of $AlCl_4$ cluster intercalated in graphite / M. Wu, B. Xu, L. Chen, C. Ouyang // Electrochimica Acta – 2016. – V.195. – P.158–165.

183. Kravchyk K.V. Efficient aluminum chloride–natural graphite battery / K.V. Kravchyk, S. Wang, L. Piveteau, M.V. Kovalenko // Chem. Mater. – 2017. – V.29. – P.4484–4492.

184. Mckerracher R. Comparison of carbon materials as cathodes for the aluminium–ion battery / R. Mckerracher, A. Holland, A. Cruden, R. Wills // Carbon – 2019. – V.144. – P.333–341.

185. Ma D. Progress of advanced cathode materials of rechargeable aluminum–ion batteries / D. Ma, J. Li, H. Li, D. Yuan et al. // Energy Mater. Adv. – 2024. – V.5. – P.0088.

186. 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.

187. Wang S. A novel dual–graphite aluminum–ion battery / S. Wang, S. Jiao, W. Song, H. Chen et al. // Energy Storage Mater. – 2018. – V.12. – P.119–127.

188. Elia G.A. Insights into the reversibility of aluminum graphite batteries / G.A. Elia, I. Hasa, G. Greco, T. Diemant et al. // J. Mater. Chem. A – 2017. – V.5. – P.9682–9690.

189. Wang S. A novel dual-graphite aluminum-ion battery / S. Wang, S. Jiao, W. Song, H. Chen et al. // Energy Storage Mater. – 2018. – V.12. – P.119-127.

190. Ferrari A.C. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – P.187401.

191. Dyakov S.A. Influence of the buffer layer properties on the intensity of Raman scattering of graphene / S.A. Dyakov, T.S. Perova, C.Q. Miao, Y. Xie et al. // J. Raman Spectrosc. – 2013. – V.44. – P.803–809.

192. Zhang Y. Highly efficient dual-electrode exfoliation of graphite into high–quality graphene via square–wave alternating currents / Y. Zhang, Y. Xu, Y. Niu, W. Hou et al. // Chem. Eng. J. – 2023. – V.456. – P.140977.

193. Destiarti L. Electrolyte effect in electrochemical exfoliation of graphite / L. Destiarti, R. Riyanto, R. Roto, M. Mudasir // Mater. Chem. Phys. – 2023. – V.302. – P.127713.

194. Huang H. Exploring new strategies for improved aluminium–ion batteries through dual–anion modeling / H. Huang, Z. Yang, Z. Chen, X. Wang et al. // Appl. Energy – 2025. – V.401. – P.126768.

Приложение 1

Плотности ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных температурах и концентрациях

N=0.7		N=0.8		N=0.9		N=1.0	
t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$
22	1.152	32	1.162	43	1.177	66	1.174
23	1.15	36	1.163	46.5	1.173	67	1.173
32.5	1.145	43.5	1.156	49.5	1.169	69	1.172
40	1.139	46.5	1.156	54	1.168	74.5	1.17
45.5	1.135	54.5	1.151	62.5	1.159	79.5	1.165
54	1.131	59	1.148	70.5	1.154	87.5	1.162
57.5	1.128	66.5	1.144	75	1.15	87.5	1.16
62.5	1.124	71	1.142	83.5	1.144	92	1.158
69.5	1.121	73.5	1.136	87	1.141	98	1.151
73	1.118	82	1.13	96	1.138	100.5	1.149
78	1.112	86	1.129	100	1.135		
82	1.11	94.5	1.122				
86	1.107	102.5	1.115				
90	1.105						
98.5	1.099						
N=1.3		N=1.5		N=1.7		N=1.95	
t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$	t, °C	ρ, г·см$^{-3}$
34.5	1.234	11	1.273	0	1.31	0	1.337
41	1.233	17	1.268	7	1.304	8	1.33
45	1.224	23.5	1.263	17	1.296	16	1.323
53	1.221	29.5	1.261	23	1.292	22	1.319
58	1.214	33	1.255	28.5	1.285	28	1.313
67	1.213	41	1.251	35	1.281	33.5	1.31
70	1.204	45.5	1.247	41	1.276	40	1.302
81	1.203	52.5	1.242	44.5	1.27	44	1.299
84	1.195	59	1.235	51	1.265	51	1.291
89.5	1.194	66.5	1.23	57.5	1.262	57	1.286
97.5	1.194	71.5	1.225	64.5	1.254	63.5	1.283
101.5	1.188	78.5	1.223	70	1.251	70	1.277
		84.5	1.219	76	1.247	76	1.27
		92	1.214	82.5	1.241	83	1.265
		98	1.207	89	1.232	91.5	1.259
				95	1.229	100	1.252
				99	1.226		

Приложение 2

Вязкость ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных температурах и концентрациях

N=0.7		N=0.8		N=0.9		N=1.0	
t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с
44	55.94	32	64.6	53	18.6	80	8.71
53	39.81	45	35.81	62	14.98	87	7.33
62	30.5	56	25.56	69	12.68	92	6.7
73	22.09	70	17.1	81	9.9	100	5.66
85	15.47	84	11.92	97	7.25		
102	10.3	99	8.83				
N=1.3		N=1.5		N=1.75		N=1.95	
t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с	t, °C	μ, мПа·с
29	23.59	33	19.38	31	18.44	32	17.2
44	14.88	41	15.02	41	13.32	45	11.82
54	11.9	55	10.69	51	10.31	53	9.69
68	8.92	67	8.37	70	6.89	66	7.35
87	6.41	83	6.24	85	5.34	80	5.66
103	5.15	98	4.86	98	4.69	94	4.45

Приложение 3

Электропроводность ИЖ $AlCl_3$–Et_3NHCl при различных температурах и концентрациях

N=0.7		N=0.8		N=0.9		N=1.0		N=1.1	
t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$
21	0.38	23	3.98	24	0.96	36	0.02	-19	0.06
27	0.65	24	3.17	28	1.48	44	0.06	-9	0.11
33	3.11	33	5.91	32	2.81	47	0.11	0	0.14
34	3.25	44	8.58	33	3.17	49	0.85	4	0.25
34	0.76	53.5	11.28	34	3.51	52	0.27	10	0.23
42	2.51	64	15.72	35	3.77	56	1.24	13.5	0.47
44	5.07	77	21.33	40	12.82	57	9.50	25	1.61
49	5.67	88	26.30	44	14.22	59	19.36	31.5	3.16
52	6.85	103.5	34.86	53	18.38	60	31.40	34	3.30
62	9.76			66	24.41	64	34.29	40	9.27
79	14.82			80	33.30	70	38.21	43	19.58
94	20.84			97	43.94	71	38.69	51	24.97
						77	43.59	63	31.89
						85	49.07	77	40.87
						93	55.35	93	51.74
						100	60.62	100	56.50

N=1.3		N=1.5		N=1.7		N=1.95	
t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$	t, °C	χ, мСм·см$^{-1}$
-20	0.15	-29	0.32	-38	0.17	-30	0.65
-9.5	0.55	-20	0.66	-34	0.28	-19.5	1.25
0	1.36	-9	1.51	-29	0.45	-9.5	2.25
8.5	2.30	-5	1.91	-25	0.73	0	3.56
25	7.30	0	2.91	-19	1.09	9.5	5.18
32	13.59	4	3.69	-15.5	1.43	25	8.67
40.5	17.20	9.5	5.18	-9	2.43	34.5	11.34
49	21.10	10	6.05	-6	2.70	43	13.95
62	27.39	15	6.99	0	3.81	52	16.99
76	35.30	19.5	8.46	4	4.43	65	21.94
94	46.13	25.5	10.26	9.5	5.59	80	28.13
100	49.76	26.5	10.39	25	9.33	94	34.39
		33	12.55	34	11.83	100	36.89
		44	16.93	44	15.73		
		52	20.11	51	18.57		
		64	26.00	63	24.00		
		76	32.59	77	30.36		
		92	41.26	92	38.50		
		104	48.79	101	43.39		

Приложение 4

Коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ для систем $AlCl_3$–Et_3NHCl, $AlCl_3$–EMImCl и $AlCl_3$–BMImCl полученные при различных температурах и концентрациях

$AlCl_3$–Et_3NHCl									
N=1.1		N=1.3		N=1.5		N=1.7		N=1.95	
t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$
50	0.06	33	0.17	29	0.16	29	0.34	29	0.45
61	0.30	50	0.55	33	0.24	33	0.44	50	0.87
71	1.20	64	1.09	55	0.89	49	0.83	62	1.18
84	1.63	86	1.79	73	1.53	67	1.34	75	1.49
91	1.82	98	2.11	89	1.96	85	1.87	92	1.96
102	2.16	114	2.45	105	2.30	98	2.19	106	2.21
117	2.37	127	2.84	107	2.39	113	2.45	118	2.52
140	3.11	139	3.14	136	3.17	129	2.85	140	3.25
						140	3.18		

$AlCl_3$–EMImCl					
N=1.3		N=1.5		N=1.7	
t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$
50	1.11	55	1.61	52	0.91
70	1.51	74	2.14	72	1.20
102	2.29	88	2.58	89	1.45
145	3.64	115	3.58	112	2.02

$AlCl_3$–BMImCl					
N=1.3		N=1.5		N=1.7	
t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$	t, °C	$D\cdot10^6$,$см^2\cdot с^{-1}$
54	1.11	54	1.07	55	1.07
65	1.44	66	1.35	70	1.40
82	1.80	87	1.79	82	1.61
103	2.36	118	2.68	115	2.55