

В. А. Эльтерман¹, А. В. Бороздин^{1, 2}, Э. Г. Вовкотруб¹,
П. Ю. Шевелин¹, Л. А. Елшина¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

vladimir.elterman@yandex.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-ЭТИЛ-3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ХЛОРИДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Получены спектры комбинационного рассеяния (КР) ионной жидкости состава $AlCl_3$ / 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($[EMIM]Cl$) с мольными отношениями 1; 1,5; 2. По данным спектров определено наличие ионов $[EMIM]^+$, $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$, и установлена тенденция изменения концентрации заряженных частиц в зависимости от содержания $AlCl_3$ в исследуемом электролите.

Ключевые слова: ионная жидкость, алюминий-ионный аккумулятор, спектроскопия комбинационного рассеяния.

V. A. Elterman¹, A. V. Borozdin^{1, 2}, E. G. Vovkotrub¹,
P. Yu. Shevelin¹, L. A. Yolshina¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch
of the RAS, Ekaterinburg

²Ural Federal University, Ekaterinburg

DETERMINATION OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORALUMINATE IONIC COMPOSITION BY RAMAN SPECTROSCOPY

Raman spectra of the $AlCl_3$ /1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[EMIM]Cl$) ionic liquid with a molar ratio of 1; 1.5; 2 were obtained. According to

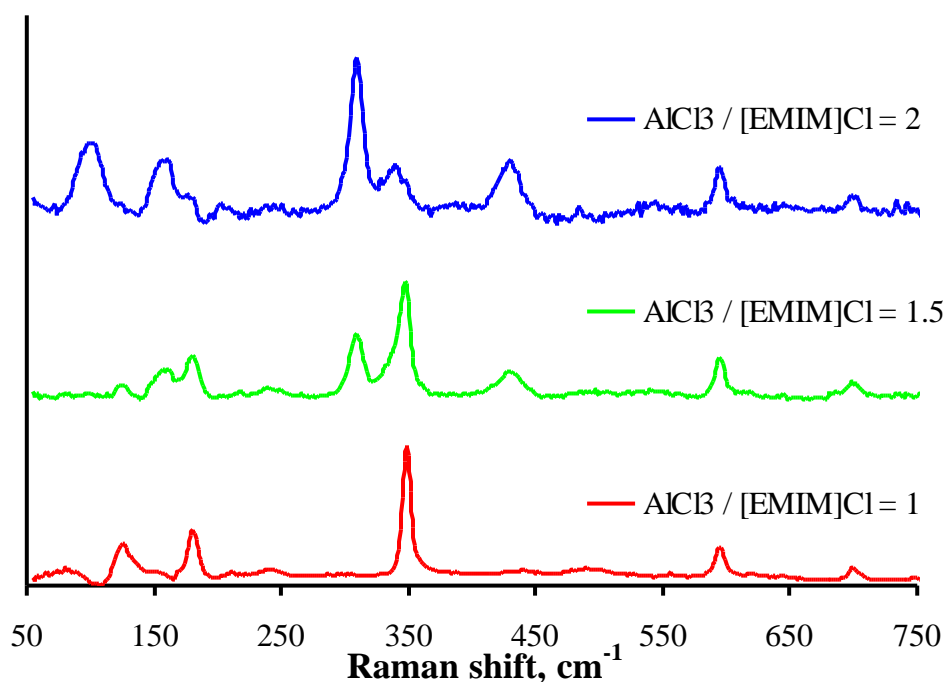
the Raman spectroscopy data the presence of [EMIM]⁺, AlCl₄⁻ and Al₂Cl₇⁻ ions were determined. It was established that the charged particles concentration depends on the AlCl₃ content in the studied electrolytes.

Keywords: *ionic liquid; aluminium-ion battery; Raman spectroscopy.*

Ионные жидкости считаются наиболее перспективными электролитами для обратимого окисления / восстановления алюминия, и, следовательно, наиболее применимы в качестве электролита в алюминий-ионных аккумуляторах. Ионные жидкости обладают высокой термической стабильностью, негорючестью, незначительной летучестью и низким давлением паров [1], что обеспечивает гораздо меньшую токсичность и более высокую безопасность, по сравнению с другими органическими электролитами. Кроме того, ионные жидкости обладают широким окном электрохимической стабильности от 4,5 до 6 В [2, 3].

При мольном отношении AlCl₃ к [EMIM]Cl больше 1, образуется кислота Льюиса, в которой кроме анионов AlCl₄⁻ присутствуют анионы Al₂Cl₇⁻. В работе [4] установлено, что наличие частицы Al₂Cl₇⁻ обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции на поверхности алюминия. Следовательно, с точки зрения применимости ионной жидкости в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора, исследование ионного состава рассматриваемого электролита стоит проводить в кислотной области концентраций AlCl₃.

Определение состава алюминий-содержащих частиц в ионных жидкостях является актуальной проблемой, которую исследователи решают с помощью применения спектроскопических методов. Спектры КР, полученные в исследуемом концентрационном диапазоне AlCl₃, представлены на рисунке.



Спектры КР ионной жидкости $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIM}]\text{Cl}$
с мольными отношениями 1, 1.5, 2

Учитывая, что при мольном отношении $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIM}]\text{Cl} = 1$ в ионной жидкости присутствуют только катионы имидазолия и хлоралюминатный анион AlCl_4^- [5], то пики на 124, 178, 348, 596 и 700 cm^{-1} , могут быть обусловлены присутствием только вышеупомянутых ионов. Пики 596 и 700 cm^{-1} на КР спектрах не претерпевали значительных изменений интенсивности при увеличении концентрации AlCl_3 , поэтому эти пики можно отнести к $[\text{EMIM}]^+$. Следовательно, пики 124, 178, 348 cm^{-1} относятся к AlCl_4^- . Интенсивности четырех пиков 98, 310, 157, 428 cm^{-1} возрастают с увеличением концентрации AlCl_3 . Поскольку в кислотных расплавах, кроме аниона AlCl_4^- присутствует анион Al_2Cl_7^- , концентрация которого также увеличивается с увеличением концентрации AlCl_3 , эти пики относятся к Al_2Cl_7^- . Положение пиков КР довольно хорошо сходится с данными КР работы [6], в которой достаточно полно изучены положение частот пиков для всех видов ионов, присутствующих в системе $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIM}]\text{Cl}$.

Впервые экспериментально получены пики на 98 cm^{-1} и на 124 cm^{-1} , относящиеся к Al_2Cl_7^- и AlCl_4^- , соответственно. Частоты этих

пиков были предсказаны с помощью молекулярно-орбитальной теории анионных и катионных частиц, присутствующих в исследуемой ионной жидкости [6].

Используя спектроскопию КР, установлен ионный состав исследуемого электролита в выбранном диапазоне концентраций AlCl_3 . Определено присутствие ионов $[\text{EMIM}]^+$, AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- . Установлена тенденция изменения концентраций хлоралюминатных анионов в зависимости от содержания AlCl_3 : при увеличении концентрации AlCl_3 , концентрация анионов Al_2Cl_7^- – увеличивается, а концентрация AlCl_4^- – уменьшается. Получены пики, относящиеся к Al_2Cl_7^- и AlCl_4^- , предсказанные с помощью молекулярно-орбитальной теории.

По данным спектроскопии КР, установлено наличие электрохимически активной частицы Al_2Cl_7^- , при мольном отношении AlCl_3 к $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ больше 1. Таким образом, ионные жидкости состава $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIM}]\text{Cl}$ в кислотном диапазоне концентраций хлорида алюминия являются подходящими электролитами для алюминий-ионного аккумулятора.

Список использованных источников

1. Pradhan D., Reddy R. G. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143 (2). P. 564–569.
2. Wang H., Bai Y., Chen S., Luo X., Wu C., Wu F., Lu J. // Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7 (1). P. 80–84.
3. Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezhen, C., Hattori M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. V. 313. P. 9–14.
4. Elterman V. A., Shevelin P. Y., Chizhov D. L., Yolshina L. A., Il'ina E. A., Borozdin A. V., Kodess M. I., Ezhikova M. A., Rusinov G. L. // Electrochim. Acta. 2019. V. 323. P. 134806.
5. Fannin A. A., King L. A., Levisky J. A., Wilkes J. S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88 (12). P. 2609–2614.
6. Takahashi S., Curtiss L. A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. // Inorg. Chem. 1995. V. 34 (11). P. 2990–2993.