

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ |
ХЛОРАЛЮМИНАТНАЯ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ 1-ЭТИЛ-3-
МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Бороздин А.В.^{1,2}, Эльтерман В.А.², Шевелин П.Ю.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,
Россия

alix_1998@bk.ru, v.elterman@ihte.uran.ru, shevelin@ihte.uran.ru

Аннотация. Впервые были измерены токи обмена на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью (ИЖ) 1-этил-3-метилимидазолий хлорид методом фадеевского импеданса. Ток обмена на границе алюминия с кислой ИЖ, в которой присутствует анион $Al_2Cl_7^-$, на 3 порядка выше тока обмена на границе алюминия с нейтральной ИЖ. Следовательно, ион $Al_2Cl_7^-$ является основной электроактивной частицей в расплаве. В кислых ИЖ ток обмена не зависит от мольной доли хлорида алюминия в ИЖ и составляет $1.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ключевые слова: алюминий-ионный аккумулятор, ионная жидкость, 1-этил-3-метилимидазолий хлорид, импедансная спектроскопия, ток обмена

**INVESTIGATION OF EXCHANGE CURRENT AT INTERFACE
ALUMINUM | CHLOROALUMINATE IONIC LIQUID 1-ETHYL-3-
METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

Borozdin A.V.^{1,2}, Elterman V.A.², Shevelin P.Yu.²

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

²Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of Russian
Academy of Science, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The exchange currents at the interface between aluminum and chloroaluminate ionic liquid (IL) 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride were measured for the first time by impedance spectroscopy. The exchange current values at the interface between aluminum and acidic IL is three orders of magnitude higher than at the interface between aluminum and neutral IL because of $Al_2Cl_7^-$ anion existence. Therefore, the $Al_2Cl_7^-$ ion is the main electroactive particle in the melt. The exchange current in acidic ILs does not depend on the molar fraction of aluminum chloride in IL and is equal to $1.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Key words: aluminum-ion battery, ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, impedance spectroscopy, exchange current

За последние несколько десятилетий возрос спрос на устройства хранения и преобразования энергии от небольших батарей для смартфонов до огромных аккумуляторных систем для электростанций с возобновляемыми источниками энергии (солнечная, ветровая и другие). Одно из возможных направлений развития аккумуляторной промышленности является разработка алюминий-ионного аккумулятора (АИА). АИА имеет неплохую коммерческую перспективу, обладая рядом несомненных достоинств перед другими вторичными химическими источниками тока: рекордная среди металлов теоретическая объемная емкость алюминия ($8046 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$), почти в 4 раза превышающая емкость лития ($2062 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$) [1], сверхвысокие скорости заряда и разряда, низкая стоимость, экологичность и пожаробезопасность [2].

Хлоралюминатные ИЖ, проявляющие свойства кислоты Льюиса обладают способностью к обратимому осаждению металлического алюминия под действием электрического тока, и уже зарекомендовали себя в качестве электролитов для АИА [3]. Наиболее перспективным электролитом для АИА является хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIm]Cl).

Взаимодействие AlCl_3 с [EMIm]Cl приводит к появлению хлоралюминатных анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- , которые могут принимать участие в электровосстановлении алюминия. При этом анион Al_2Cl_7^- существует в ИЖ, в которых мольное отношение хлорида алюминия к органической соли ($\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl} = N$) превышает единицу (кислые ИЖ по Льюису). В нейтральной по Льюису ИЖ ($N = 1$) присутствует только анион AlCl_4^- . В исследуемых расплавах на алюминиевом электроде теоретически могут протекать следующие электродные реакции [4].



или



Для улучшения характеристик АИА необходимо оптимизировать состав используемого электролита. Изучение кинетики электродных процессов на границе алюминия с ИЖ является важной частью подбора наиболее подходящего состава электролита. Нами уже были изучены физико-химические свойства хлоралюминатных ИЖ [5], а также рассчитаны концентрации ионов в исследуемых расплавах и измерены коэффициенты диффузии аниона Al_2Cl_7^- [4]. В настоящей работе были измерены токи обмена на границе алюминия с

хлоралюминатной ИЖ AlCl_3 -[EMIm]Cl методом фадеевского импеданса для мольных отношений AlCl_3 к [EMIm]Cl от 1.0 до 2.0 при температуре 30 °С.

Измерения токов обмена проводили в трехэлектродной ячейке $\text{Al}|\text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl|Al, в перчаточном боксе UniLab MBraun с атмосферой осушенного аргона. Стакан, изготовленный из высокочистого алюминия марки А5N (99.999 %, Русал), являлся также противоэлектродом. Торцевой рабочий электрод изготовлен из алюминиевой проволоки марки А5N, боковая поверхность которого покрыта химически инертным непроводящим электрический ток материалом. Рабочей поверхностью электрода является круглое сечение проволоки диаметром 0.3 см и площадью 0.07 см². Конструкция рабочего электрода выполнена таким образом для поддержания постоянной площади рабочей поверхности электрода. Алюминиевая проволока марки А5N является электродом сравнения. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Autolab 302N.

Для определения токов обмена были получены годографы импеданса на границе Al с нейтральной и кислыми ИЖ. На рисунке 1 представлены типичные годографы импеданса для нейтральной (рисунок 1 А) и кислых ИЖ (рисунок 1 Б).

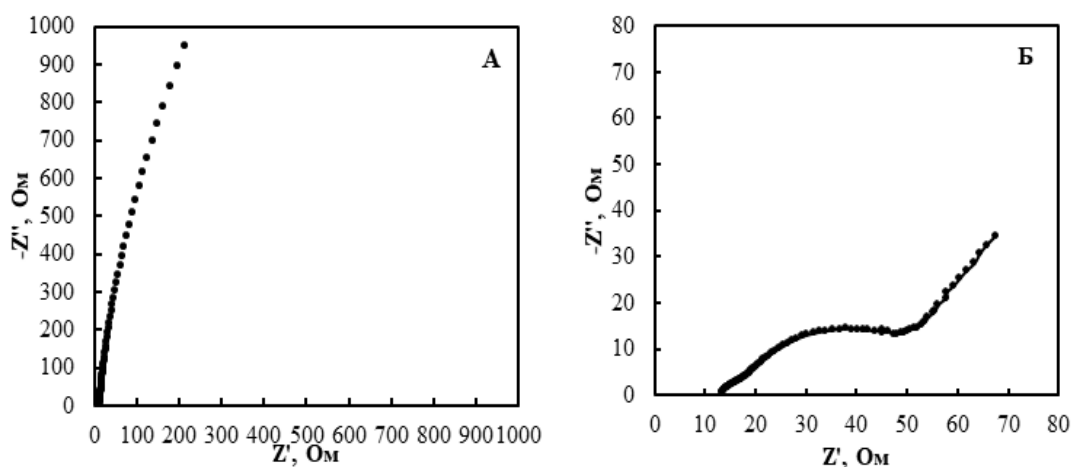


Рисунок 1 – Годограф импеданса границы $\text{Al} | \text{AlCl}_3$ -[EMIm]Cl при мольном отношении $N = 1.0$ (А) и при $N = 1.1$ (Б)

Для нейтрального электролита годографы импеданса интерпретировали, используя модель Рэндлса-Эшлера (рисунок 2), при условии обратимости электродов. По модели Рэндлса-Эшлера, в высокочастотной области первое пересечение годографа импеданса с осью реальных сопротивлений соответствует значению омического сопротивления электролита, а диаметр полуокружности соответствует значению поляризационного сопротивления. По формуле 3 [6] были рассчитаны плотности токов обмена на границе электрод | исследуемая жидкость.

$$i_0 = \frac{RT}{nF\theta} \quad (3)$$

R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура исследуемой жидкости, К; n – количество электронов, участвующих в одном акте электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея, А·с·моль⁻¹; θ – сопротивление переноса заряда, Ом.

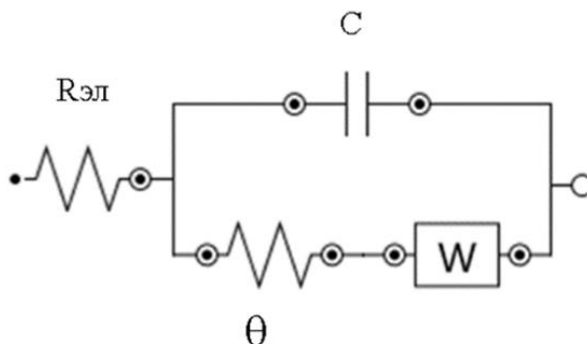


Рисунок 2 – Модель Рэндлса-Эшлера границы электрод | электролит
 $R_{эл}$ – сопротивление электролита, Ом; C – емкость двойного электрического слоя, мкФ; W – сопротивление Варбурга; θ – сопротивление переноса заряда, Ом.

В соответствии с уравнениями 1 и 2, число электронов участвующих в одном акте электрохимической реакции было принято равным 3. Сопротивлением Варбурга пренебрегали. Величина тока обмена в нейтральном электролите составила порядка 1 мкА·см⁻². Малое значение плотности тока обмена в исследуемых системах, в первом приближении, можно интерпретировать сильным влиянием активационной стадии переноса электрона через двухфазную гетерогенную границу, или реализацией необратимой электрохимической реакции на поверхности электрода.

Вид годографа, полученный в кислой области, можно удовлетворительно описать электрической схемой с двумя параллельными RC-цепями, включенными последовательно (рисунок 3). Первое пересечение первого арка с осью реальных сопротивлений можно отнести к омическому сопротивлению, а диаметр первой полуокружности соответствует значению поляризационного сопротивления, которое описывается по модели Рэндлса-Эшлера.

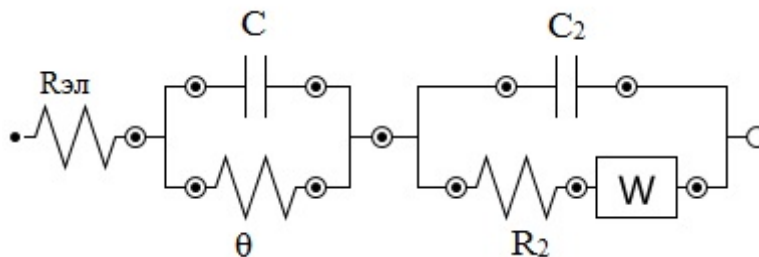


Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема электродных процессов на границе Al | хлоралюминатная ИЖ [EMIm]Cl; R_2 и C_2 – сопротивление и емкость, обуславливающие появление второго арка на годографах импеданса

Процессы, приводящие к появлению второго арка в данной работе не были исследованы, так как это не являлось целью работы. Для удобства расчетов и представления полученных данных на рисунке 4 представлен увеличенный первый арк.

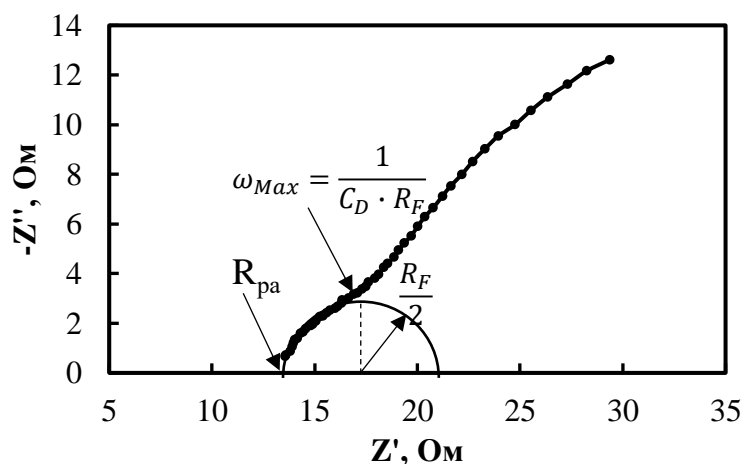


Рисунок 4 – Увеличенный первый арк годографа импеданса, полученного на границе Al | AlCl₃/[EMIm]Cl = 1.1

Полученные значения плотностей токов обмена на границе Al | электролит приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов тока в системе AlCl₃-[EMIm]Cl при различных концентрациях хлорида алюминия

N	1.0	1.1	1.3	1.5	1.75	2.0
$i_0, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	10^{-3}	1.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.1

Из полученных данных можно сделать вывод что, значение токов обмена в кислой ИЖ ($i_0 \approx 1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) на 3 порядка выше, чем токи обмена в нейтральной ИЖ ($i_0 = 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Следовательно, ион Al₂Cl₇⁻ является основной электроактивной частицей в расплаве. Также в кислой области расплавов токи обмена не зависят от концентрации разряжающихся ионов. Возможно, протекающая на поверхности электрода реакция (уравнение 1) является реакцией нулевого порядка.

Библиографический список

1. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress / Z.A. Zafar, S. Imtiaz, R. Razaq, S. Ji, T. Huang, Z. Zhang, Y. Huang, J.A. Anderson // J. Mater. Chem. A. 2017. 5 (12). 5646–5660.
2. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery / M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai // Nature. 2015. 520 (7547). 324–328.
3. Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery / V.A. Elterman, P.Y. Shevelin, D.L. Chizhov, L.A. Yolshina,

E.A. Il'ina, A.V. Borozdin, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, G. L. Rusinov // *Electrochimica Acta*. 2019. № 323. P.1-9.

4. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride / V.A. Elterman, P.Y. Shevelin, L.A. Yolshina, A.V. Borozdin // *Electrochimica Acta*. 2021. № 389. P.138715.

5. Effects of AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid composition on transport properties / V.A. Elterman, P.Y. Shevelin, L.A. Yolshina, A.V. Borozdin, E. G. Vovkotrub // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. №320. P.114482

6. Density and viscosity of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate and tetrachloroaluminate ionic liquids / Y. Zheng, Q. Wang, Z. Wang, D. Tian // *J. Chem. Eng.* 2017. №62(11). P.4006–4014.