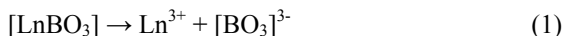


Был проанализирован механизм получения LnB_6 в расплаве: $\text{CaCl}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ с добавкой двухвалентного оксида бора. Известны [4] соединения моноборатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Такие соединения чаще представляют в виде $2[\text{LnBO}_3]$, которые растворяются в расплаве CaCl_2 с одновременной диссоциацией:



Для электроосаждения GdB_6 на катоде нам потребуется 3 моля метабората $3<\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3>$, который диссоциирует на ионы $\rightarrow 6[\text{Gd}^{3+}] + 6[\text{BO}_3]^{3-}$. Тогда брутто-реакцию катодного электроосаждения GdB_6 можно представить следующей схемой:



Список литературы

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
2. Bukatova G. A., Kuznetsov S.A. // *Electrochem. Commun.* 2005. V.7. P. 637 – 641.
3. Kushkhov Kh. B., Uzdanova A.S., Saleh M.M.A., Uzdanova L.A.// *SOP Transactions on Physical Chemistry*.2014. V. 1. P. 23-29.
4. Massalski T.B., Pops H. *Phase Diagrams*. Academic Press, 1970.

УДК 544.6.018.42-14

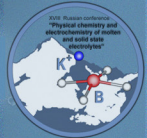
ПЛОТНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

В.А. Эльтерман*, Л.А. Елшина, П.Ю. Шевелин, А.В. Бороздин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.elterman@ihte.uran.ru

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, нелетучими свойствами и низким давлением паров [1], что обеспечивает гораздо меньшую токсичность и более высокую безопасность, по сравнению с электролитами на основе эфирных растворителей [2], ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол, их смеси и их производные [3]), диалкилсульфонов [4], которые могут быть использованы в качестве электро-



лита в алюминий-ионном аккумуляторе. Кроме того, ионные жидкости обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5 до 6 В [5]. Перспективным электролитом для алюминий-ионного аккумулятора является хлоралюминатная ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (AlCl_3 / $[\text{BMIM}]\text{Cl}$). Одним из преимуществ данной ионной жидкости над 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) является более низкая температура плавления. Для индивидуальных солей $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ и $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ температуры плавления равны соответственно 65 и 84 °C [6].

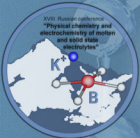
Для применения ионной жидкости в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора необходимо знать ее физико-химические свойства, такие как плотность, вязкость, и, в частности, электропроводность. Удельная электропроводность отражает суммарный перенос ионов в ионной жидкости, в то время как каждый ион $[\text{EMIM}]^+$, Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- имеет различную концентрацию. Следовательно, установление величин молярной электропроводности является обязательным при изучении электропроводности отдельных ионов. Расчет молярной электропроводности производится по формуле 1.

$$\Lambda = \chi \cdot \rho / M, \quad (1)$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; ρ – плотность ИЖ, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; M – молярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Следовательно, для нахождения молярной электропроводности необходимо знание плотности исследуемой ионной жидкости. В работе [6] были найдены значения плотности AlCl_3 / $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ при мольных долях AlCl_3 (N) равных 0.33, 0.50, 0.66 в диапазоне температур от 11 до 82 °C. В работе [7] плотность ионной жидкости исследована в кислотном диапазоне, когда мольная доля AlCl_3 превышает 0.5 в диапазоне температур от 25 до 70 °C. Поэтому целью данной работы является измерение плотности хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в широком концентрационном диапазоне, при N от 0.44 до 0.67 в температурном диапазоне от 0 до 100 °C.

Плотности измеряли в закрытых dilatометрических пробирках, изготовленных из кварца. Объемы пробирок калибровали дистиллированной водой. На каждом dilatометре была отмечена контрольная метка посередине пробирки. Ионную жидкость с разным содержанием AlCl_3 загружали в dilatометры внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой особо чистого аргона (H_2O , $\text{O}_2 < 0.1$ ppm). Объемы пробирок были приблизительно равны 2.5 см^3 , а внутренний диаметр пробирки порядка 0.8 см. Массу пустой пробирки и пробирки с ионной жидкостью измеряли на заранее откалиброванных аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Нагрев пробирки с ионной жидкостью производили в печи сопротивления с вырезанными отверстиями для



наблюдения изменения уровня мениска. Охлаждение производили с помощью погружного охладителя Huber TC45E с температурным контроллером и датчиком температуры Pt100. В качестве охлаждаемой жидкости использовали водно-спиртовой раствор с массовым содержанием этилового спирта 20 масс. %. Измерения проводили при достижении стационарной температуры внутри печи сопротивления и охлажденной жидкости. Экспериментальные измерения объемов ионной жидкости с разным содержанием AlCl_3 в диапазоне температур от 0 до 100 °C были сделаны путем измерения расстояние нижней части мениска от контрольной метки с помощью катетометра с ценой деления 10 мкм.

Значения плотности ионной жидкости согласуются с экспериментальной температурой t согласно уравнению 2:

$$\rho = a + bt, \quad (2)$$

где t – температура, °C; a ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) и b ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$) – константы.

Значения подбираемых параметров a и b приведены в таблице, где N – мольная доля AlCl_3 .

Таблица. Параметры уравнения 2 для плотности AlCl_3 / $[\text{BMIM}]\text{Cl}$.

N	$a, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$-10^4 \cdot b, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
0.44	1.2252	6.7741
0.47	1.2393	7.2021
0.50	1.2550	7.4067
0.57	1.2856	7.8759
0.60	1.3049	8.1382
0.64	1.3245	8.3480
0.67	1.3553	8.6082

Как и ожидалось, плотность ионной жидкости уменьшается с ростом температуры. Это явление отражает то, что повышение температуры приводит к уменьшению молярного объема ионной жидкости и концентрации ионов в единице объема.

На рисунке приведены изотермы плотности ионной жидкости AlCl_3 / $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ для температур 0, 15, 30, 50, 70, 100 °C.

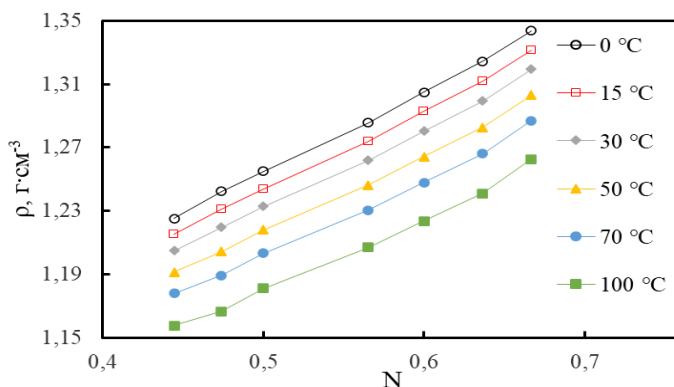
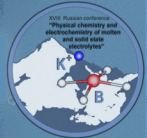


Рисунок. Зависимость плотности ионной жидкости $\text{AlCl}_3 / [\text{BMIM}]\text{Cl}$ от мольной доли хлорида алюминия.

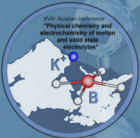
При увеличении N наблюдается увеличение плотности исследуемой ионной жидкости. Это можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов при увеличении N . Так в щелочном диапазоне (при $N < 0.5$) концентрация Cl^- уменьшается, а концентрация AlCl_4^- увеличивается; в кислотном диапазоне (при $0.5 < N \leq 0.67$) анионы Cl^- отсутствуют, концентрация AlCl_4^- уменьшается, а концентрация Al_2Cl_7^- возрастает.

Таким образом, плотность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид увеличивается с ростом температуры (от 0 до 100 °C) и мольной доли AlCl_3 (при $0.44 \leq N \leq 0.67$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90032.

Список литературы

1. Pradhan D., Reddy R.G. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. P. 564–569.
2. Hess I.J., Betz J.F. // Met. Fin. 1971. V. 3. P. 38–42.
3. Simanavičius L., Šarkis, A. // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. P. 499–507.
4. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 1427–1431.
5. Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori, M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. V. 313. P. 9–14.



6. Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R. L., Wilkes J.S., Williams J.L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2614–2621.
7. Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X.J. // Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 32–42.