

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

¹ Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук

³ Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ / ХЛОРАЛЮМИНАТНАЯ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ НА ОСНОВЕ 1-ЭТИЛ-3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

Алюминий-ионный аккумулятор (АИА) открывает большие перспективы в аккумуляторной промышленности. Теоретическая объемная емкость АИА составляет 8046 мАч/см³, что в 3–4 раза превышает емкость литий-ионного аккумулятора (2062 мАч/см³) [1]. АИА обладает сверхвысокой скоростью заряда и разряда, низкой стоимостью, высокой пожаробезопасностью и экологичностью, по сравнению с другими химическими источниками тока.

С точки зрения стоимости, электрохимической стабильности и температурного диапазона существования электролита в жидком состоянии наиболее подходящим электролитом для АИА считается хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) состава AlCl₃–1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIm]Cl). В зависимости от молярной концентрации AlCl₃ (x_{Al}) расплав может проявлять как кислотные (x_{Al} > 0.5), так и основные (x_{Al} < 0.5) или нейтральные (x_{Al} = 0.5) свойства по Льюису.

Установлено, что наличие частицы Al₂Cl₇⁻ обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции в хлоралюминатной ИЖ [EMIm]Cl [2]. Al₂Cl₇⁻ существует в области кислых расплавов. В таких расплавах на алюминиевом электроде протекает следующая электродная реакция:



Для оптимизации работы и понимания механизма работы анодного полуэлемента АИА, проведены измерения поляризационных кривых на границе алюминия с хлоралюминатной ИЖ [EMIm]Cl в широком диапазоне концентраций AlCl₃ 52.4 – 66.7 мол.%, при температуре 30 °С.

Все работы проводились в вакуумном перчаточном боксе UniLab MBraun, в атмосфере высокочистого осушенного аргона ([O₂] < 0.1 ppm, [H₂O] < 0.1 ppm). Для электрохимических измерений использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N.

Измерения проводились в трех электродной ячейке. Конструкция ячейки представлена на рисунке 1. Рабочий электрод и электрод сравнения выполнены из высокочистого алюминия марки А5N (99.999%), выполненный в виде стержня. Рабочий электрод покрытый химически инертным, непроводящим электрический ток, веществом, для обеспечения постоянной рабочей площади электрода.

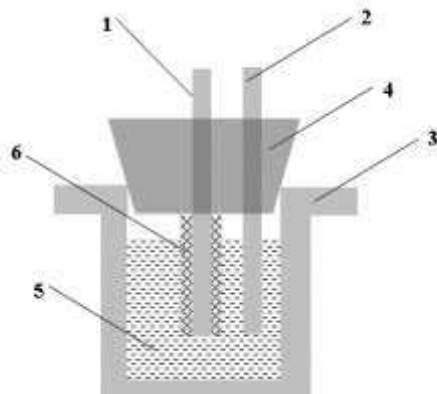


Рисунок 1 – Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 – алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 – изоляция рабочего электрода.

Поляризационные кривые были получены методом стационарного электролиза. Для этого снимались хроноамперограммы при различных значениях потенциала с определенным шагом потенциала (от 0 до 400 мВ относительно алюминиевого электрода сравнения), до момента пока не установится постоянный ток. Необходимость этого обусловлена тем, что на поверхности алюминия происходит образование пассивного слоя, препятствующего протеканию электрохимической реакции. После каждого измерения электрод вынимался из ячейки и механически зачищался.

Общее падение напряжения при протекании тока в электрохимической ячейке описывается формулой [3]

$$\Delta U = \varepsilon + I \cdot R_{el} + \Sigma \eta_i \quad (2)$$

ΔU – полное падение напряжения, В; ε – ЭДС ячейки, В; $I \cdot R_{el}$ – омическое падение напряжения, В; $\Sigma \eta_i$ – общее электродное перенапряжение, В.

Перенапряжение рассчитывали, вычитая омическое падение напряжения из полного падения напряжения. Так как электрод сравнения и рабочий электрод выполнены из одного материала, ЭДС электрохимической ячейки равно нулю. Произведение тока на омическое сопротивление рассчитывали из экспериментальных

данных R_{el} , полученных с помощью метода импедансной спектроскопии. Полученные годографы импеданса (рисунок 2) аппроксимировали с применением прикладного пакета программ для Autolab 302N - Nova 1.11, используя модель Рэндлса-Эшлера. Значение сопротивления ИЖ получали путём экстраполяции арка на ось реальных сопротивлений. Значение перенапряжения на рабочем электроде, возникающее вследствие протекания электрического тока, рассчитывали вычитанием $I \cdot R_{el}$ из полного падения напряжения ΔU .

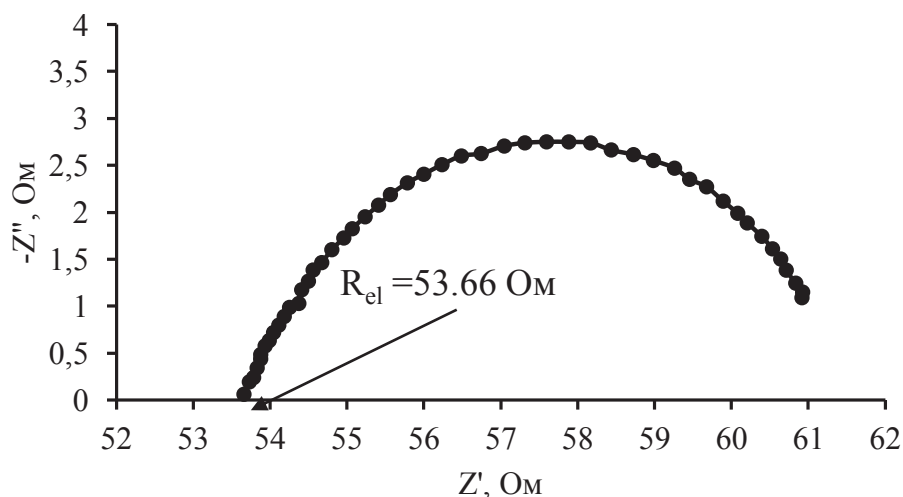


Рисунок 2 – Годограф импеданса на границе $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при мольной доле AlCl_3 в расплаве 52.4 %

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 3.

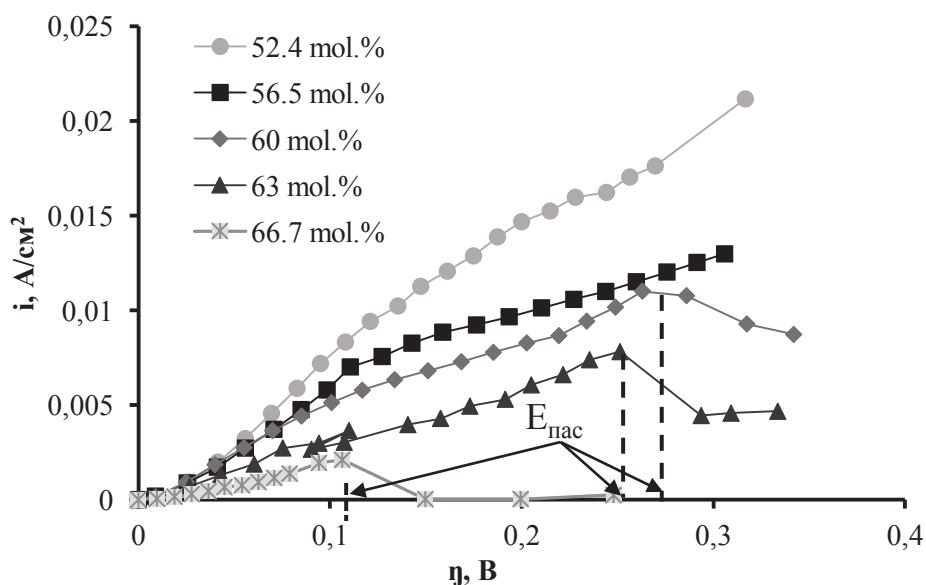


Рисунок 3 – Анодные поляризационные кривые на границе $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при мольной доле AlCl_3 от 52.4 до 66.7 мол. %

Как видно из уравнения 1, при растворении алюминия ион AlCl_4^- необходим для образования комплекса Al_2Cl_7^- с последующей диффузией этого иона в объем расплава. При уменьшении концентрации AlCl_4^- (увеличении концентрации Al_2Cl_7^-) снижается градиент концентраций Al_2Cl_7^- между реакционной зоной и объемом в электролите, что приводит к снижению скорости отвода иона от поверхности электрода. Это приводит к появлению эффекта пассивации на рабочем электроде при концентрациях AlCl_3 в расплаве больше 60 мол. % (рисунок 3), и как следствию сдвигу $E_{\text{пас}}$ в отрицательную область. $E_{\text{пас}}$ в расплаве и составляет 0.26, 0.25 и 0.106 В для концентраций 60, 63 и 66.7 мол. %, соответственно.

С уменьшением концентрации AlCl_4^- наблюдается уменьшение плотности тока на поляризационных кривых. Плотность тока при перенапряжении 0.1 В составляют 8 – 2 мА/см² для концентраций AlCl_3 52.4 – 66.7 мол. %.

Измеренные экспериментальные зависимости показывают возможность участия иона AlCl_4^- в электрохимической реакции в анодной области потенциалов на границе алюминий / AlCl_3 –[EMIm]Cl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lin M-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // *Nature*. 2015, 520, p. 324–328
2. 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. Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery // *Electrochimica Acta*. 2019, 323, p.134806.
3. Bard A. J. *Electrochemical methods fundamentals and applications* / A J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: Wiley, 2001. – 850 с.