

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЛАВА $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$

В современном мире значительно возрос спрос на источники возобновляемой энергии, которым для бесперебойной работы требуются безопасные системы хранения энергии большой емкости. Одной из таких систем может стать алюминий-ионный аккумулятор (АИА), так как он обладает высокой теоретической объемной емкостью по алюминию и высокой пожаробезопасностью.

Одной из проблем АИА является высокая стоимость электролитов на основе имидазолия. Наиболее перспективной и недорогой альтернативой электролитам на основе имидазолия является смесь хлорида органической соли триэтиламин гидрохлорида ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ) с хлоридом алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) [1]. Немаловажным фактором работы АИА является кинетика электроосаждения алюминия из ионной жидкости (ИЖ). Реакцию восстановления можно описать уравнением 1.



Целью данной работы является изучение кинетики восстановления алюминия из ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$  в диапазоне мольных отношений  $\text{AlCl}_3$  к  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  ( $N$ ) равных 1.3 – 2.0.

Исследования проводили в вакуумном перчаточном боксе MBraun Unilab с атмосферой осушенного высокочистого аргона при температуре 30 °С. Кинетические параметры электродного процесса определяли с помощью вольтамперометрического метода в трехэлектродной электрохимической ячейке. Конструкция ячейки представлена на рисунке 1. Торцевой рабочий электрод выполнен из высокочистого алюминия марки А5N. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Autolab 302N.

Поляризационные кривые получали при разных скоростях развертки от 1 до 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  с шагом 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Общий вид полученных поляризационных кривых представлен на рисунке 2.

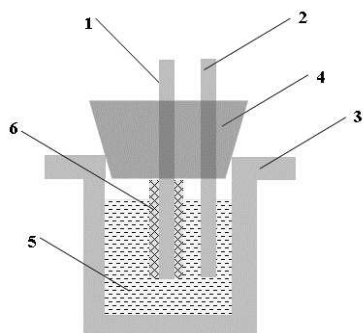


Рис 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий торцевой алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 – алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 – изоляция рабочего электрода

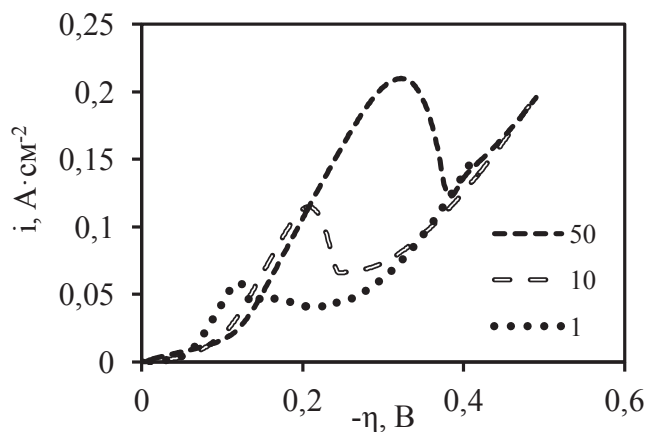


Рис 2. Поляризационные кривые, полученные на границе  $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$  ( $N = 1.4$ ) при разных скоростях развертки

По полученным данным была построена зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки, которая имеет линейный вид для всех исследуемых составов ИЖ. Пример графика представлен на рисунке 3.

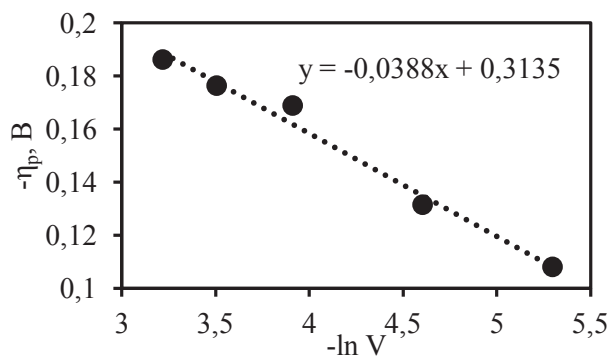


Рис 3. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки при  $N = 1.4$

Так как потенциал пика линейно зависит от логарифма скорости развертки, то график, представленный на рисунке 3, можно описать уравнением 2. Из углового коэффициента линейной функции были рассчитаны  $\alpha \cdot n_\alpha$  [2]. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

$$\eta_p = \frac{-0.00534}{\alpha n_\alpha} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left( \ln(k_s) - \ln(\sqrt{\pi D_0}) - \ln \left( \sqrt{\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}} \right) \right) - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln V \quad (2)$$

где,  $\eta_p$  – потенциал пика, В;  $\alpha$  – коэффициент обмена;  $n_\alpha$  – число электронов участвующих в реакции на стадии, определяющей скорость;  $R$  – газовая постоянная  $8.31, \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $T$  – температура, К;  $k_s$  – константа скорости реакции,  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $D_0$  – коэффициент диффузии  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V$  – скорость развертки потенциала,  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Также из поляризационных кривых была построена зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки. Графики имеют линейный вид при всех рассматриваемых концентрациях. Пример графика представлен на рисунке 4.

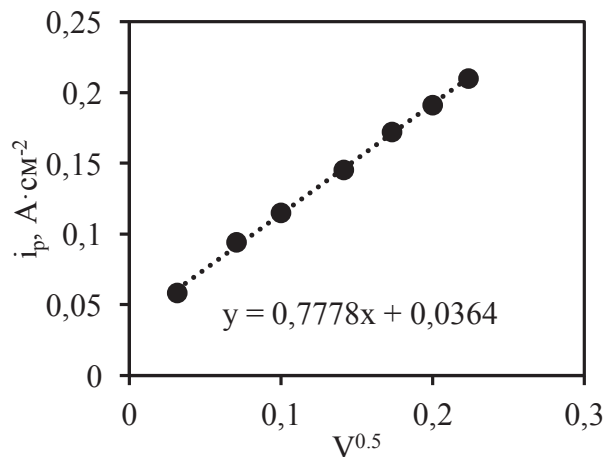


Рис 4. График зависимости плотности тока пика от квадратного корня скорости развертки при  $N = 1.4$

Из зависимости  $i_p - V^{0.5}$  были рассчитаны коэффициенты диффузии  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  по уравнению 3 [2]. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

$$i_p = 0.282 \cdot \sqrt{\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}} \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{\pi D_0} \cdot C_0 \cdot \sqrt{V} \quad (3)$$

где,  $C_0$  – объемная концентрация разряжающихся ионов  $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции.

После определения  $\alpha \cdot n_\alpha$  и  $D_0$  по уравнению 2 была рассчитана константа скорости восстановления  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  из расплава. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов кинетических параметров восстановления  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  из низкотемпературного расплава состава  $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$  при  $N$  1.3 – 2.0

N	$C_0$ ммоль·см <sup>-3</sup>	$\alpha \cdot n_\alpha$	$D_0 \cdot 10^6$ см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_s \cdot 10^4$ см·с <sup>-1</sup>
1.3	1.39	0.37	1.12	1.32
1.4	1.56	0.34	1.26	1.32
1.5	1.88	0.30	1.18	1.35
1.7	2.47	0.32	1.26	1.21
2.0	3.12	0.23	1.21	1.06

В ходе работы были рассчитаны коэффициенты диффузии иона  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  в концентрационном диапазоне  $N$  1.3 – 2.0 при температуре 30 °С. А также рассчитаны константа скорости реакции протекающей по уравнению 1 и произведение  $\alpha \cdot n_\alpha$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hanyan X. Low-cost  $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$  electrolyte for high-performance aluminum-ion battery / X. Hanyan, B. Tianwen, Ch. Hao, G. Fan, X. Jiabin, H. Tieqi, C. Shengying, Ch. Xingyuan, L. Jun, G. Weiwei, X. Zhen, G. Chao // Energy Storage Materials. – 2019. – Vol. 17. – P. 38-45.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / Галюс З. // М.Мир. – 1974. – с. 552.