

УДК: 544.6

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ АНИОНА Al_2Cl_7^- В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХЛОРАЛЮМИНАТНОМ РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА ТРИЭТИЛАМИНА

© 2024 г. А. В. Бороздин¹, В. А. Эльтерман^{1,*}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 01.02.2024

После доработки 12.02.2024

Принята к публикации 22.02.2024

В связи с увеличивающимся спросом на возобновляемые источники энергии основные исследования в области развития аккумуляторной промышленности направлены на создание из недорогих и легкодоступных материалов безопасных систем хранения энергии большой емкости, способных выдерживать высокие токовые нагрузки. Одной из наиболее перспективных систем является алюминий-ионный аккумулятор (АИА), использующий металлический алюминий в качестве анода, углеродные материалы в качестве катода и хлоралюминатные ионные жидкости в качестве электролита. Одним из недорогих электролитов для АИА является низкотемпературный хлоралюминатный расплав на основе гидрохлорида триэтиламина (Et_3NHCl). Данный расплав обладает способностью к обратимому осаждению/растворению металлического алюминия благодаря присутствию в нем иона Al_2Cl_7^- . Однако диффузия ионов Al_2Cl_7^- в системе $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ ранее не изучалась. В данной работе были проведены исследования концентрационной зависимости коэффициентов диффузии аниона Al_2Cl_7^- методом хронопотенциометрии в диапазоне концентраций $N = 1.3-1.95$ (где N – мольное отношение хлорида алюминия к органической соли). Показано, что коэффициенты диффузии увеличиваются с ростом содержания хлорида алюминия в расплаве: от $1.71 \cdot 10^{-7}$ ($N = 1.3$) до $4.50 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ($N = 1.95$). Подобное поведение, вероятнее всего, связано с уменьшением вязкости исследуемых расплавов при увеличении концентрации Al_2Cl_7^- . На основании проведенных исследований наиболее подходящим электролитом для работы в АИА является $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ с $N = 1.95$. Кроме того, было показано, что процесс электрохимического восстановления иона Al_2Cl_7^- на поверхности алюминиевого электрода осложнен процессом зародышеобразования, который имеет наименьшее перенапряжение при $N = 1.95$.

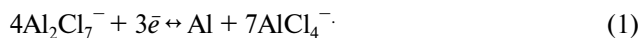
Ключевые слова: хлоралюминатная ионная жидкость, гидрохлорид триэтиламина, хронопотенциометрия, коэффициент диффузии, импедансная спектроскопия, перенапряжение зародышеобразования.

DOI: 10.31857/S0235010624030068

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных направлений развития систем хранения энергии является разработка алюминий-ионного аккумулятора (АИА). АИА обладает рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, а именно пожаробезопасностью, относительно низкой стоимостью электродных материалов (алюминий в качестве анода и углеродные материалы в качестве катода) и высоким значением теоретической удельной энергоёмкости $1060 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, связанным с участием трех электронов в элементарном акте электрохимической реакции [1–3].

Выбор подходящего электролита является одной из ключевых проблем для разработки и успешной коммерциализации АИА. В настоящее время особое внимание уделяется безводным органическим электролитам [4]. Одним из таких электролитов является низкотемпературный расплав (ионная жидкость (ИЖ)) состава хлорид 1-этил-3-метилимидазолия (EMIImCl) – AlCl_3 с молярным отношением $\text{AlCl}_3 / \text{EMIImCl}$ (N) больше единицы (кислые по Льюису ИЖ). Данный электролит обладает рядом преимуществ: относительно высокая электропроводность [5], наличие в жидкости анионов Al_2Cl_7^- [6, 7], участвующих в электрохимической реакции окисления/восстановления алюминия (уравнение 1) [8], широкое окно электрохимической стабильности [9]. Существенным недостатком данной ИЖ является ее высокая стоимость, что выступает одним из тормозящих факторов масштабного производства АИА.



В 2008 году была опубликована работа [10], в которой был исследован процесс электровосстановления алюминия из ИЖ состава гидрохлорид триэтиламина (Et_3NHCl) – AlCl_3 . Данная жидкость обладает низкой стоимостью (более чем в 17 раз меньше стоимости EMIImCl), температурой плавления ниже комнатной (при N от 1.3 до 1.95 [11]) и относительно высокой электропроводностью (около $10 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при $t = 298 \text{ К}$ [12]). В 2019 году были опубликованы две работы по применению хлоралюминатной ИЖ Et_3NHCl в качестве электролита в АИА [12, 13]. Анодом в этих работах являлся алюминий, а катодом – углерод. Как при использовании ИЖ EMIImCl– AlCl_3 , так и при использовании ИЖ Et_3NHCl – AlCl_3 наблюдается высокая стабильность при циклировании (до нескольких десятков тысяч циклов без значительной потери емкости катода) с кулоновской эффективностью, стремящейся к 100% при напряжении разомкнутой цепи порядка 1.6 В. Емкость катодного элемента в ИЖ Et_3NHCl составляет порядка $100 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при высоких плотностях тока заряда/разряда от 1 до $10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ [12, 13], что сравнимо с показателями АИА на основе EMIImCl– AlCl_3 [8]. Таким образом, ИЖ Et_3NHCl – AlCl_3 представляет большой интерес с точки зрения уменьшения стоимости с сохранением энергоэффективности АИА.

По литературным данным, диффузионные затруднения являются лимитирующей стадией электродного процесса на границе алюминиевого электрода с хлоралюминатными ИЖ [14]. Поэтому определение зависимости коэффициентов диффузии электрохимически активных анионов Al_2Cl_7^- от содержания хлорида алюминия является важной задачей при поиске оптимального состава электролита для АИА. Диффузия электроактивных анионов Al_2Cl_7^- была

исследована нашей научной группой в ИЖ $\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3$ [15] и в ИЖ хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) – AlCl_3 [16] в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия методом хронопотенциометрии при 303 К. Анализ литературных источников показал отсутствие подобных исследований в ИЖ $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$. Поэтому целью работы является определение коэффициентов диффузии аниона Al_2Cl_7^- в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия (N от 1.3 до 1.95) при температуре 303 К.

МЕТОДЫ

Приготовление ИЖ

ИЖ синтезировали путем добавления безводного AlCl_3 чистотой 99.99% (“Ланхит”, Россия) к гидрохлориду триэтиламина (Et_3NHCl) чистотой 98% (Tokyo Chemical Industry, Япония) внутри перчаточного бокса UNIlab (MBraun, Германия) с атмосферой осушенного аргона (H_2O и $\text{O}_2 < 0.1$ ppm) при комнатной температуре. ИЖ были получены в диапазоне N от 1.3 до 1.95, так как при $N < 1.3$ смесь является твердой, а при $N > 1.95$ наблюдается появление нерастворенного осадка AlCl_3 при 303 К [11].

Хронопотенциометрия

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N при температуре 303 К. Все электроды были изготовлены из высокочистого алюминия марки А5N (99.999%, “Русал”, Россия). В качестве рабочего электрода использовали торцевой алюминиевый электрод круглого сечения площадью 0.07 см^2 . В качестве электрода сравнения использовали алюминиевую проволоку диаметром 3 мм. Противоелектродом служила расположенная по периметру ячейки алюминиевая фольга, выполненная из алюминия марки А5N. Хронопотенциограммы были получены при плотностях тока, превышающих предельную плотность тока, определенную в работе [11]. После каждого измерения рабочий электрод извлекался из измерительной ячейки и механически шлифовался наждачной бумагой шероховатостью Р-1000 для поддержания постоянной площади поверхности электрода.

Импедансная спектроскопия

Для расчета омического сопротивления электролита в экспериментальной ячейке использовали метод импедансной спектроскопии. Спектры электрохимического импеданса были получены в диапазоне частот от 1 Гц до 100 кГц в потенциостатическом режиме с амплитудой сигнала 5 мВ. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы Nova 1.11.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлена типичная хронопотенциограмма, полученная на границе $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ при $N = 1.3$. На экспериментальной хронопотенциограмме

в момент включения наблюдается резкий скачок потенциала связанный с процессом зародышеобразования на поверхности электрода [17]. После чего на электроде протекает процесс электрохимического восстановления иона Al_2Cl_7^- . При достижении переходного времени (τ) происходит обеднение приэлектродного слоя по электрохимически активным ионам Al_2Cl_7^- , что сопровождается резким скачком потенциала. Подобные хронопотенциограммы также были получены для хлоралюминатных ИЖ на основе EMImCl и BMImCl [15, 16, 18, 19]. Переходное время определяли с помощью графического метода Рейнмута [20].

На основании полученных значений τ были построены зависимости $i \cdot \sqrt{t}$ для концентрационного диапазона $N = 1.3\text{--}1.95$ (рис. 2).

Значения $i \cdot \sqrt{t}$ не зависят от задаваемой плотности тока во всем концентрационном диапазоне, следовательно, процесс восстановления иона Al_2Cl_7^- протекает по механизму линейной полубесконечной диффузии [21]. Произведения $i \cdot \sqrt{t}$ увеличиваются с увеличением концентрации иона Al_2Cl_7^- в расплаве. Для расчета коэффициентов диффузии иона Al_2Cl_7^- использовали уравнение Санда (ур. (2)):

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} z F D_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}^{0.5} C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}}{2}, \quad (2)$$

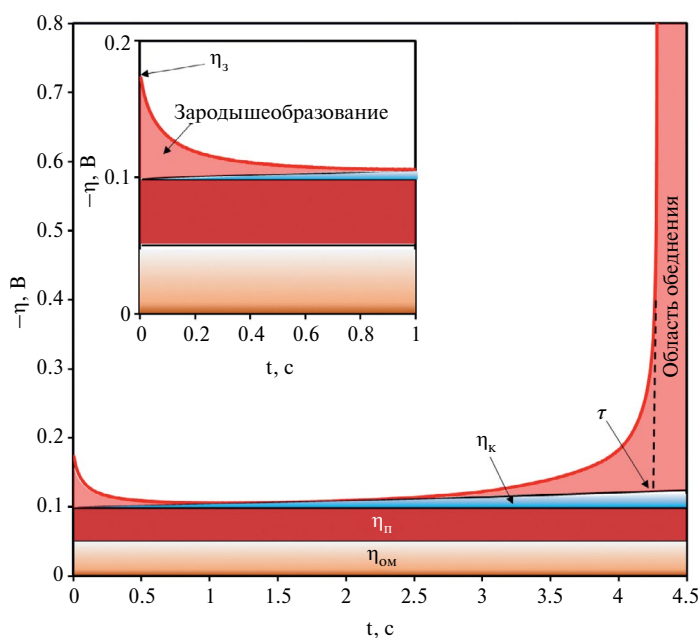


Рис. 1. Хронопотенциограмма, полученная на границе $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ при $N = 1.3$ и температуре 303 К: оранжевая градиентная область – величина омического падения напряжения ($\eta_{\text{ом}}$), темно-красная область – величина перенапряжения переноса заряда ($\eta_{\text{п}}$), голубая градиентная область – величина концентрационного перенапряжения ($\eta_{\text{к}}$), розовая область – величина перенапряжения зародышеобразования ($\eta_{\text{з}}$) и обеднение приэлектродного слоя по анионам Al_2Cl_7^- .

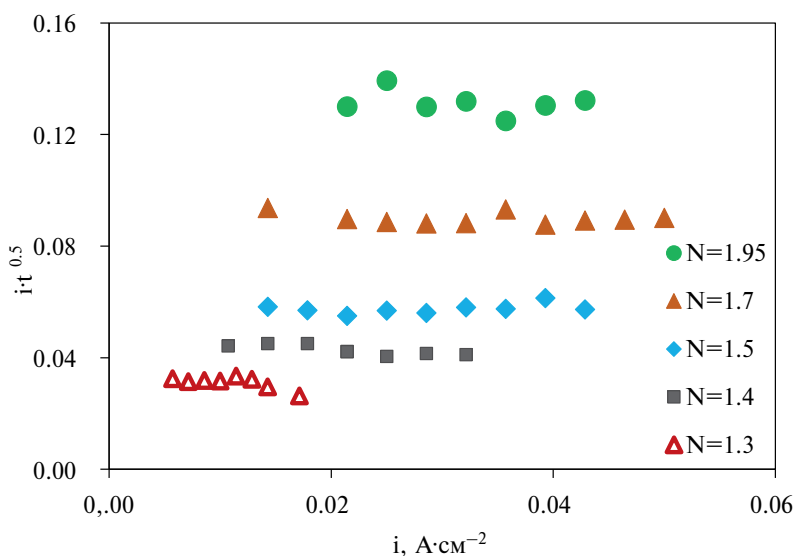


Рис. 2. Зависимости $i \cdot t^{0.5}$ для системы $\text{Et}_3\text{NHCl} - \text{AlCl}_3$ в концентрационном диапазоне $N = 1.3 - 1.95$ при температуре 303 К.

где i – задаваемая плотность тока, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; τ – переходное время, с; z – количество электронов, участвующих в реакции (уравнение 1), равное 0.75 [17]; F – постоянная Фарадея, $\text{A} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$; $D_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона Al_2Cl_7^- , $\text{cm}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $C_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ – молярная концентрация иона, $\text{моль} \cdot \text{cm}^{-3}$ [11]. Полученные значения коэффициентов диффузии представлены в таблице 1. Коэффициенты диффузии увеличиваются с увеличением концентрации иона Al_2Cl_7^- в расплаве, что может быть связано с уменьшением динамической вязкости ИЖ (μ) [22] (табл. 1).

Для того чтобы оценить величину перенапряжения зародышеобразования, разложим перенапряжение, возникающее на электроде, на составляющие. Электродное перенапряжение описывается ур. (3) [18]:

$$\eta = \eta_{\text{ом}} + \eta_{\text{дэс}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{п}} + \eta_{\text{з}}, \quad (3)$$

где η – суммарное перенапряжение на электроде В; $\eta_{\text{ом}}$ – омическое падение напряжения В; $\eta_{\text{дэс}}$ – перенапряжение заряда двойного электрического слоя (ДЭС) В; $\eta_{\text{п}}$ – перенапряжение переноса заряда В; $\eta_{\text{к}}$ – концентрационное перенапряжение В; $\eta_{\text{з}}$ – перенапряжение зародышеобразования. Омическое падение напряжения вычисляется по формуле (4):

$$\eta_{\text{ом}} = I \cdot R_{\text{эл}}, \quad (4)$$

где I – задаваемый ток, А; $R_{\text{эл}}$ сопротивление электролита Ом. Сопротивление электролита определяли с помощью метода импедансной спектроскопии. На

Таблица 1. Молярные концентрации ($C_{Al_2Cl_7^-}$), коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ ($D_{Al_2Cl_7^-}$), динамическая вязкость (μ), сопротивление электролита ($R_{эл}$) и перенапряжение зародышеобразования (η_3) в зависимости от N

N	$C_{Al_2Cl_7^-}$, ммоль·см ³	$D_{Al_2Cl_7^-} \cdot 10^7$ см ² ·с ⁻¹	μ , сП[22]	$R_{эл}$, Ом	η_3 , мВ
1.3	1.2	1.71	33.5	50	73
1.4	1.5	1.94	32.2	55	54
1.5	1.9	2.39	31.0	59	50
1.7	2.5	3.37	28.9	68	37
1.95	3.1	4.50	26.6	79	20

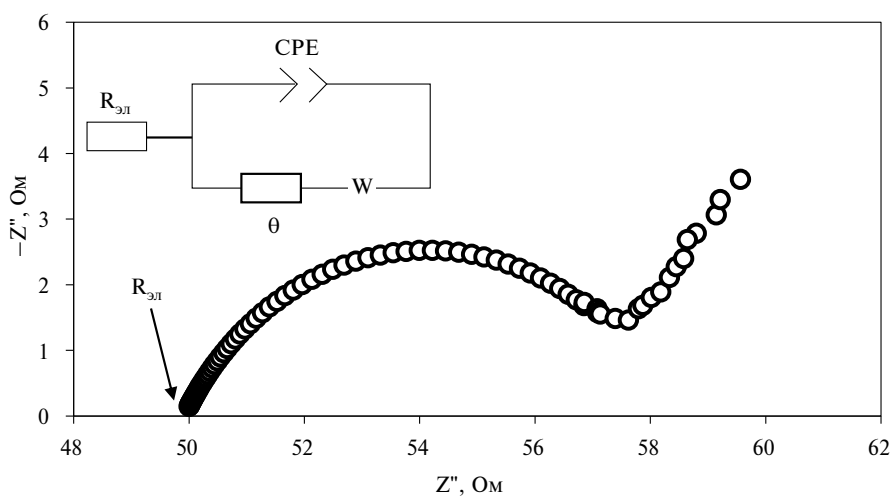


Рис. 3. Годограф импеданса, полученный на границе $Al|Et_3NHCl-AlCl_3$ при $N = 1.3$ и температуре 303 К.

рис. 3 представлен типичные годограф импеданса, полученный на границе $Al|Et_3NHCl-AlCl_3$ при $N = 1.3$.

Согласно модели Рэндлса – Эршлера, первое пересечение полуокружности в высокочастотной области с осью реальных сопротивлений связано с сопротивлением электролита. В табл.1 приведены значения сопротивления электролита, которые увеличиваются от 50 до 79 Ом при росте N от 1.3 до 1.95. Омическое падение напряжения обозначено оранжевой градиентной областью на рис. 1.

В работе [18] была проведена оценка емкости ДЭС ($1.3 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^2$) и времени зарядки в системе $Al|EMImCl-AlCl_3$, которое составило менее 800 мкс. Время зарядки ДЭС значительно меньше, чем время зародышеобразования, поэтому $\eta_{дэс}$ можно пренебречь. Возникновение градиента концентрации в приэлектродном

слое при протекании электрохимической реакции приводит к возникновению зависящей от времени концентрационной поляризации. Концентрационная поляризация описывается уравнением 5 [18]:

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{C(t)}{C_o} \right), \quad (5)$$

где C_o — концентрация иона Al_2Cl_7^- в объеме электролита моль·см⁻³; $C(t)$ — поверхностная концентрация иона Al_2Cl_7^- моль·см⁻³. Изменение концентрации электролита в приэлектродном слое описывается вторым законом Фика, частное решение которого при протекании электрохимической реакции будет иметь вид [21]:

$$C(t) = C_o - \frac{2i}{zF} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}} \right)^{0.5} \quad (6)$$

где t — время электролиза, с. Результаты расчета концентрационной составляющей электродного перенапряжения (η_k) представлены на рис. 1 (голубая градиентная область). Поскольку η_k при $t = 0$ стремится к 0, то перенапряжение, отсекаемое на оси ординат, будет суммой омического перенапряжения и перенапряжения переноса заряда. Зная омическую составляющую, можем рассчитать значение перенапряжения переноса заряда (рис. 1, темно-красная область). Перенапряжение переноса заряда не зависит от времени. На рис. 1 видно, что концентрационный вклад в поляризацию электрода крайне мал, по сравнению с омическим перенапряжением и перенапряжением переноса заряда. Зная все составляющие, входящие в перенапряжение на электроде, можем определить перенапряжение зародышеобразования (табл. 1). Значение перенапряжения зародышеобразования уменьшается от 73 до 20 мВ при увеличении N от 1.3 до 1.95.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы ионные жидкости (ИЖ) состава гидрохлорид триэтиламина (Et_3NHCl) — AlCl_3 в диапазоне N от 1.3 до 1.95 (где N — мольное отношение AlCl_3 к Et_3NHCl). Методом хронопотенциометрии было показано, что восстановление аниона Al_2Cl_7^- до металлического алюминия при 303 К протекает в условиях линейной полубесконечной диффузии. Установлено, что осаждение алюминия на Al электрод осложнено процессом зародышеобразования. Определены величины перенапряжения зародышеобразования алюминия на поверхности алюминиевого электрода для системы Et_3NHCl — AlCl_3 , которые уменьшаются от 73 до 20 мВ с увеличением N . Из данных хронопотенциометрии были определены коэффициенты диффузии Al_2Cl_7^- в низкотемпературном расплаве Et_3NHCl — AlCl_3 с разным содержанием AlCl_3 . Величина коэффициента диффузии Al_2Cl_7^- увеличивается с ростом N от $1.71 \cdot 10^{-7}$ до $4.50 \cdot 10^{-7}$ см²·с⁻¹. Таким образом, оптимальным составом для использования

в АИА с точки зрения катодной реакции на алюминиевом электроде является $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ с $N = 1.95$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в соответствии с бюджетным планом Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по теме №122020100210-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic Instability of Aluminum Anode in Acidic Ionic Liquid for Aluminum-Ion Battery // *Nanotechnology*. 2018. **29**. № 36. 36LT01.
2. Elia G.A., Marquardt K., Hoepfner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., Peters W., Drillet J.-F., Passerini S., Hahn R. An overview and future perspectives of aluminium batteries // *Adv. Mater.* 2016. **28**. № 35. P. 7564–7579.
3. Choi S., Go H., Lee G., Tak Y. Electrochemical Properties of an Aluminum Anode in an Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. № 13. P. 8653–8656.
4. Zhang B., Zhang W., Jin H., Wan J. Research Progress of Cathode Materials for Rechargeable Aluminum Batteries in $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ and Other Electrolyte Systems // *Chemistry Select*. 2023. **8**. № 10. E202204575.
5. 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. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // *J. Phys. Chem.* 1984. **88**. № 12. P. 2614–2621.
6. Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Sabounji M.-L. Molecular orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates // *Inorg. Chem.* 1995. **34**. № 11. P. 2990–2993.
7. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Physicochemical characteristics of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. **364**. 120061.
8. 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**. № 7547. P. 324–328.
9. Lipsztajn M., Osteryoung R.A. Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids // *J. Electrochem. Soc.* 1983. **130**. № 9. P. 1968–1969.
10. Gao L., Wang L., Qi T., Li Y., Chu J., Qu J. Electrodeposition of Aluminum from $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ Ionic Liquids // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2008. **24**. № 6. P. 939–944.
11. Borozdin A.V., Shevelin P.Yu., Elterman V.A., Yolshina L.A. Electrochemical behavior of aluminum in triethylamine hydrochloride–aluminum chloride ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. **25**. № 44. P. 30543–30552.
12. Xu H., Bai T., Chen H., Guo F., Xi J., Huang T., Cai S., Chu X., Ling J., Gao W., Xu Z., Gao C. Low-cost $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ electrolyte for high-performance aluminum-ion battery // *Energy Storage Materials*. 2019. **17**. P. 38–45.
13. Gan F., Chen K., Li N., Wang Y., Shuai Y., He X. Low cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries // *Ionics*. 2019. **25**. № 9. P. 4243–4249.
14. Robinson J., Osteryoung R.A. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene // *J. Electrochem. Soc.* 1980. **127**. № 1. P.122–128.
15. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Electrodeposition of aluminum from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // *Electrochimica Acta*. 2021. **389**. P. 138715.

16. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. **351**. P. 118693.
17. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
18. Böttcher R., Mai S., Ispas A., Bund A. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm] Cl-based ionic liquids—kinetics of charge—transfer and the rate—determining step // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. № 10. P.102516.
19. Böttcher R., Ispas A., Bund A. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl-based ionic liquids – diffusion and electrical conductivity // *Electrochimica Acta*. 2021. **366**. 137370.
20. Reinmuth W.H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects // *Anal. Chem.* 1961. **33**. № 4. P. 485–487.
21. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: «Мир». 1974.
22. Xia S., Zhang X.-M., Huang K., Chen Y.-L., Wu Y.-T. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: influence of organic solvents // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015. **757**. P. 167–175.

DIFFUSION COEFFICIENTS OF Al_2Cl_7^- IN LOW TEMPERATURE CHLOROALUMINATE MELT BASED ON TRIETHYLAMINE HYDROCHLORIDE

A. V. Borozdin¹, V. A. Elterman¹

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

With the growing demand for renewable energy sources, much of the research in the battery industry is focused on creating safe and high-capacity energy storage systems that can handle high current loads using inexpensive and readily available materials. The aluminum-ion batteries (AIB) are considered as one of the most promising systems. Such materials as aluminum metal, carbon materials and chloroaluminate ionic liquids are used as anode, cathode and electrolyte, respectively. A low-temperature chloroaluminate melt based on triethylamine hydrochloride (Et_3NHCl) is promising and inexpensive electrolytes for AIBs. This melt has the ability to reversibly precipitate/dissolve aluminum metal due to the presence of the Al_2Cl_7^- ion in it. However, the diffusion of Al_2Cl_7^- ions in the $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ system has not been studied previously. In the presented work, the concentration dependence of the diffusion coefficients of the Al_2Cl_7^- anion was studied using chronopotentiometry in the concentration range $N = 1.3-1.95$ (where N is the molar ratio of aluminum chloride to organic salt). It was shown that diffusion coefficients increase with aluminum chloride content growth in the studied melt: from $1.71 \cdot 10^{-7}$ ($N = 1.3$) to $4.50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($N = 1.95$). This behavior can be caused by the viscosity decrease of the melts with Al_2Cl_7^- concentration growth. Based on the obtained results it can be concluded that $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ with $N = 1.95$ is the most suitable electrolyte for AIB. Moreover, it was established that the electrochemical reduction of the Al_2Cl_7^- on the surface of the aluminum electrode is complicated by the nucleation process, which has the lowest overvoltage at $N = 1.95$.

Keywords: chloroaluminate ionic liquid, triethylamine hydrochloride, chronopotentiometry, diffusion coefficient, impedance spectroscopy, nucleation, overpotential

REFERENCES

1. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic Instability of Aluminum Anode in Acidic Ionic Liquid for Aluminum-Ion Battery // *Nanotechnology*. 2018. **29**. № 36. 36LT01.
2. Elia G.A., Marquardt K., Hoepfner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., Peters W., Drillet J.-F., Passerini S., Hahn R. An overview and future perspectives of aluminium batteries // *Adv. Mater.* 2016. **28**. № 35. P. 7564–7579.
3. Choi S., Go H., Lee G., Tak Y. Electrochemical Properties of an Aluminum Anode in an Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. № 13. P. 8653–8656.
4. Zhang B., Zhang W., Jin H., Wan J. Research Progress of Cathode Materials for Rechargeable Aluminum Batteries in AlCl_3 / $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ and Other Electrolyte Systems // *Chemistry Select*. 2023. **8**. № 10. E202204575.
5. 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. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // *J. Phys. Chem.* 1984. **88**. № 12. P. 2614–2621.
6. Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Sabounji M.-L. Molecular orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates // *Inorg. Chem.* 1995. **34**. № 11. P. 2990–2993.
7. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Physicochemical characteristics of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. **364**. 120061.
8. 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**. 7547. P. 324–328.
9. Lipsztajn M., Osteryoung R.A. Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids // *J. Electrochem. Soc.* 1983. **130**. № 9. P. 1968–1969.
10. Gao L., Wang L., Qi T., Li Y., Chu J., Qu J. Electrodeposition of Aluminum from AlCl_3 / Et_3NHCl Ionic Liquids // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2008. **24**. № 6. P. 939–944.
11. Borozdin A.V., Shevelin P.Yu., Elterman V.A., Yolshina L.A. Electrochemical behavior of aluminum in triethylamine hydrochloride–aluminum chloride ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. **25**. № 44. P. 30543–30552.
12. Xu H., Bai T., Chen H., Guo F., Xi J., Huang T., Cai S., Chu X., Ling J., Gao W., Xu Z., Gao C. Low-cost AlCl_3 / Et_3NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery // *Energy Storage Materials*. 2019. **17**. P. 38–45.
13. Gan F., Chen K., Li N., Wang Y., Shuai Y., He X. Low cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries // *Ionics*. 2019. **25**. № 9. P. 4243–4249.
14. Robinson J., Osteryoung R.A. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene // *J. Electrochem. Soc.* 1980. **127**. № 1. P.122–128.
15. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // *Electrochimica Acta*. 2021. **389**. P. 138715.
16. Elterman, V. A., Shevelin, P. Yu., Yolshina, L. A., Borozdin, A. V. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. **351**. P. 118693.

17. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. [In Russian]
18. Böttcher R., Mai S., Ispas A., Bund A. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm] Cl-based ionic liquids—kinetics of charge—transfer and the rate—determining step // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. № 10. P.102516.
19. Böttcher R., Ispas A., Bund A. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl—based ionic liquids — diffusion and electrical conductivity // Electrochimica Acta. 2021. **366**. 137370.
20. Reinmuth W.H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects // Anal. Chem. 1961. **33**. № 4. P. 485—487.
21. Galyus Z. Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza (Theoretical foundations of electrochemical analysis). M.: Mir. 1974. [In Russian]
22. Xia S., Zhang X.-M., Huang K., Chen Y.-L., Wu Y.-T. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: influence of organic solvents // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. **757**. P.167—175.