

УДК 544.653.3

ХЛОРИРОВАННЫЙ ГРАФИТ КАК ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД АЛЮМИНИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ЭЛЕКТРОЛИТОМ 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛХЛОРИД/ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

© 2024 К. В. Дружинин^{1, 2, *}, А. С. Кукин², К. Ю. Балакин¹¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*E-mail: druzginin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2024 г.

После доработки 11.08.2024 г.

Принята к публикации 11.09.2024 г.

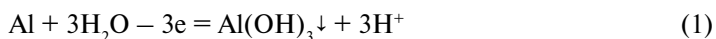
В данной работе определен тип зависимости поляризации катода алюминий-ионного источника тока на основе хлорированного графита исходной марки ЕС-02 в низкотемпературном расплаве хлорида алюминия с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом от геометрических характеристик электрода и плотности тока. Определено, что для хлорированного графитного материала величины поляризации немного снижены по сравнению с исходным нехлорированным графитом той же марки в аналогичном расплаве и составляют 25–50 мВ при 1 мА/см², кроме того, на зависимости поляризации от плотности тока отсутствует излом между значениями 1 и 1.2 мА/см², характеризующий предельную скорость токогенерирующей реакции на нехлорированном графите и выход к режиму предельного тока, что означает повышение скорости основного процесса на лимитирующем электроде в результате хлорирования. С помощью реперного эксперимента на стеклоглеродном плоском электроде оценена плотность сорбции хлоралюминатных комплексов по поверхности хлорированного графита, которая для разных площадей электродов и плотностей тока составила величины около 15%. Соответственно, предельная степень интеркаляции для таких материалов равна 6. Поскольку хлорирование графита не приводит к искажениям геометрических параметров межслоевых щелей, установлено, что плотность сорбции хлоралюминат-ионов в результате хлорирования возрастает, в случае нехлорированного графита величина степени интеркаляции варьируется с плотностью тока от 9 до 18.

Ключевые слова: графит, ионный источник тока, интеркаляция, плотность тока

DOI: 10.31857/S0235010624060037

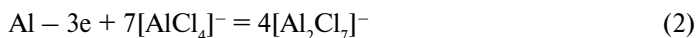
ВВЕДЕНИЕ

Попытки создать устройство для хранения энергии на основе металлического алюминия, являющегося дешевым распространенным материалом, пока что не завершились организацией массового выпуска таких устройств, несмотря на неоднократно появлявшиеся заявления о готовности технологии [1–3]. Использование электролита на водной основе для электрохимической системы с алюминиевым анодом невозможно из-за активно протекающей побочной реакции [4]:

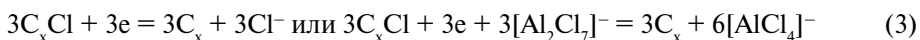


Алюминиевый анод легко пассивируется оксидной/гидроксидной пленкой, что снижает плотность тока в ходе разряда. К тому же, продукт реакции очень трудно преобразовать обратно в алюминий в ходе заряда устройства. При исследовании способов электровосстановления алюминия в металлургической промышленности было обнаружено, что алюминий легче восстанавливать из галогенидных расплавов [5]. В производстве алюминия обычно используются электролизные ванны на основе хлорида или фторида алюминия в смеси с хлоридами или фторидами щелочных металлов, а также с добавками оксида алюминия как основного сырья. Температура плавления таких смесей превышает 700°C, что не подходит для создания устройства индивидуального пользования массовым потребителем при температурах окружающей среды. Соответствующие жидкие расплавы на основе хлоридов, работающие при комнатной температуре, были позже обнаружены в семействе имидазолхлорида. Смеси хлорида алюминия с имидазолхлоридными добавками характеризуются формированием стабильных хлоралюминатных комплексных анионов AlCl_4^- или Al_2Cl_7^- .

Реакция на аноде протекает в таких электролитах путем переключения между различными хлоралюминатными комплексами по уравнению:

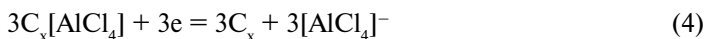


Наиболее простым, дешевым и доступным вариантом положительного электрода для данной системы является графит. В ранних исследованиях таких электрохимических систем считалось, что реакцию на углеродном противэлектроде следует представлять как через комплексную диссоциацию с сорбцией ионов хлора [6]:



Было обнаружено, что при высоких зарядных напряжениях (2,5 В и выше) реакция на катоде идет до образования газообразного хлора, что приводит к сокращению срока службы и повышенной опасности таких устройств [6]. Углеродный положительный электрод не дает значительной емкости при разряде, однако характеризуется как более устойчивый во время циклирования (более 10000 циклов с падением емкости менее 10%), чем катодные материалы другой химической природы [7].

В работе [8] реакция на положительном углеродном электроде была исследована в диапазоне напряжений до 2.3 В. Показано, что реакцию на электроде в таких условиях можно рассматривать как сорбцию/десорбцию хлоралюминатных комплексов следующим образом:



В таких электрохимических ячейках можно предполагать протекание реакции на положительном электроде по обоим вышепредставленным конкурирующим механизмам по уравнениям (3) и (4) при потенциалах 2.5 В и выше, и только по последнему механизму при более низких потенциалах.

Реакция протекает не только на поверхности положительного электрода, как было показано в [9]. Сорбция может происходить в межслоевых щелях между графеновыми листами графитоподобных углеродов, если эти щели достаточно широки и свободны для интеркалирования. Количество межслоевых щелей в материале

со слоистой структурой, приходящихся на 1 слой, заполненный интеркалированными ионами, называется степенью интеркаляции материала.

Расчеты, приведенные в работе [10] показывают, что размер комплекса AlCl_4 ($3.1 \text{ \AA}$) позволяет внедрение в межслоевую щель большинства графитовых материалов (обычно $3.3 \text{ \AA}$). Однако, очевидно, что даже небольшое варьирование параметров щели может привести к ее полной недоступности. Авторы [11] отмечают, что внедрение акцепторных интеркалантов, например, молекулярного хлорида алюминия сужает межслоевую щель на величины порядка $0.02 \text{ \AA}$ при степени интеркаляции 1 за счет расширения соседних щелей, повышая при этом их доступность для интеркаляции. Введение же донорных интеркалантов, например атомов металлов, приводит к расширению щели до $0.1 \text{ \AA}$ при ступени интеркаляции 1 либо за счет сужения соседних щелей, что приводит к их недоступности для интеркаляции, либо за счет изменения геометрических параметров всего углеродного материала. Очевидно, что первый вариант подразумевает повышенную интеркаляционную емкость, однако невысокую механическую стабильность, второй же вариант обеспечивает сохранение целостности катода, снижая при этом его электрохимическую емкость. В работе [12] была оценена пригодность использования отработанных анодов литий-ионных аккумуляторов с расширенными за счет интеркаляции лития межслоевыми щелями в качестве катодов для алюминий-ионных элементов.

Расчеты DFT, приведенные в работе [13] показывают, что предпочтительной степенью интеркаляции для графеноподобного материала является степень 3 или 4, при этом значимых изменений геометрии образца не наблюдается, однако при повышении плотности интеркаляции до степени 2 графитовый материал увеличивает объем уже на 40%. Аналогичные расчеты, проведенные для исследования хемосорбции ионов лития в анодах литий-ионных аккумуляторов показывают, что наиболее устойчивой в графитах является ступень интеркаляции 6 [14]. Также расчеты показывают, что коэффициенты диффузии комплексов в прослойках в графитном материале значительно ниже, чем в графенах и в исходном электролите, что позволяет предположить, что сорбция ионов в графите будет проходить преимущественно на глубину внедрения только одного иона.

Авторы [15] предполагают, что даже первая стадия внедрения ионов в межслоевую щель может испытывать затруднения для определенных типов материалов, особенно если межслоевые щели блокированы частичным окислением графита при выдержке на воздухе. Одним из вариантов надежной очистки графита от сорбированного кислорода является его предварительное хлорирование, которое используется, например, для подготовки электродов для осаждения алюминия из хлоридных расплавов [16]. Предполагается также возможность расширения щелей, доступных для интеркаляции комплексных ионов, за счет поверхностной хемосорбции хлора при данном типе обработки, что приводит к более стабильной работе углеродного электрода [17, 18]. Оценке эффективности предварительного хлорирования углеродного материала на электрохимическое поведение ячейки, моделирующей работу алюминий-ионного источника тока, посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве исследуемого материала был выбран графит марки ЕС-02 с удельной площадью поверхности $0.78 \pm 0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным метода сорбции холодного азота. Исходное содержание сорбированного кислорода составляет 2 мас. %. Предварительные

испытания электрохимического поведения исходного графита показали его достаточно низкую удельную емкость по сравнению с графеновыми материалами, что позволяет утверждать, что диффузия внутри межслоевого пространства затруднена и хлоралюминатные комплексы проникают в щель только на глубину одного иона.

Определение величины удельной поверхности проводили с помощью SORBI-II. Аттестацию химического состава графита проводили с помощью метода рамановской спектроскопии на RENISHAW U-1000 (Ar – излучение, $\lambda = 514$ нм). Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине с помощью весов ВЛТЭ-1100 (точность определения массы – 0.01 г.), величина открытой пористости составила 20.4 ± 1.7 %.

Хлорирование проводили при температуре 650 °С в токе хлора двумя сериями – графит первой серии выдерживали 4 часа, графит второй серии – 12 часов. Подготовку материала проводили в печи с контролируемой атмосферой СУОЛ 2/14-В, Россия. Рамановские спектры хлорированного графита серии 1 и 2 в сравнении со спектром исходного графита приведены на рисунке 1. Спектры хлорированного графита серий 1 и 2 при одних и тех же условиях съемки полностью повторяли друг друга и отличались от спектра исходного графита лишь наличием одного дополнительного пика при 690 см^{-1} (отмечен звездочкой на рисунке 1). Согласно [19], это колебание является валентным колебанием связи C-Cl, по его интенсивности следует предположить, что содержание хлора в приповерхностном слое не достигает состояния полного хлорирования графеновых листов, точный количественный анализ таким методом невозможен.

После процедуры хлорирования были выбраны образцы для проведения повторного анализа их геометрии. По данным метода сорбции холодного азота удельная площадь поверхности доступной для сорбции составила для первой серии и $0.72 \pm 0.05\text{ м}^2/\text{г}$ для второй серии, что, в пределах погрешности совпадает с величиной для исходного графита. Содержание сорбированных газов оценено в 4 мас.%,

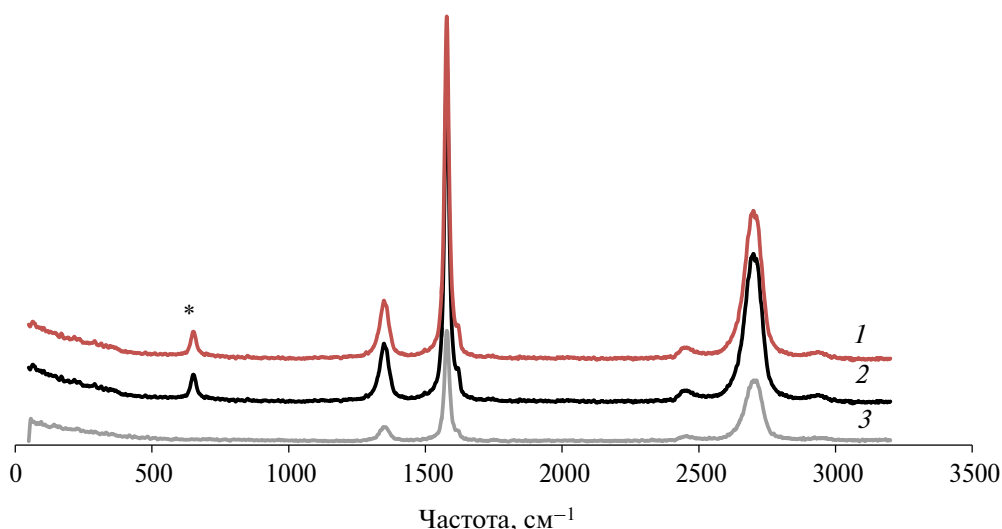


Рис. 1. Рамановские спектры хлорированного графита серий 1 (1) и 2 (2) в сравнении со спектром исходного графита (3).

в составе газовой фазы заметно преобладает хлор, более точный количественный анализ данным методом не проводится. Открытая пористость образцов составила $19,5 \pm 1,7 \%$ для образца серии 1 и $19,9 \pm 1,7 \%$ для образца серии 2. По полученным данным о геометрии и природе химических связей в материале после хлорирования можно утверждать, что в процессе термообработки и выдержки в среде хлорирующего агента графит не меняет своей геометрии и химической структуры. В результате процедуры хлорирования в любом из выбранных режимов с поверхности графита удаляется сорбированный кислород и сорбируется хлор, кроме того, происходит частичная химическая прививка атомов хлора к поверхностным атомам углерода.

Электрохимический эксперимент был выполнен с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х с модулем импеданса FRA 24 и собственным программным пакетом математической обработки результатов ES-8, Элинс, Россия (разрешение по току 100 пА, разрешение по потенциалу 80 мкВ, диапазон частот импеданса 1 мГц – 500 КГц). Эксперимент проводили в тефлоновых ячейках по электрохимической схеме $\text{Al}|\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3|\text{C}$. Токовыводы соответствовали электродному материалу, состав электролита соответствовал традиционному для данных ячеек – $\text{EMImCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1.3$. Объем электролита в ячейке (3.5 мл) значительно превышал минимально требуемый по уравнению катодной реакции (ур. (4)), то есть все лимитирование работы электрохимической ячейки задавалось исключительно реакцией на положительном электроде. Эксперимент проводили на графитовых электродах различной площади – от 0.5 до 4,5 см². Графитовые электроды были выполнены из цельного графита в виде флажков с электродным полем квадратной формы и токовыводом шириной 5,0 мм и длиной 30,0 мм. Электрод помещали в сепаратор, пропитанный электролитом строго по верхнюю границу рабочей зоны. После разборки ячеек при выдержке на воздухе по побелению электрода за счет гидролиза хлорида алюминия определяли высоту капиллярного поднятия электролита по токовыводящей части электрода. Во всех случаях высота поднятия составляла 1.5–2.0 мм, что вносило погрешность в определение удельных характеристик не более 4%. Толщина всех электродов составляла 0.50 ± 0.05 мм. Графитовый электрод помещали в ячейку между двумя алюминиевыми электродами, пространство между ними разделял сепаратор из стекловолокна, пропитанный электролитом. Алюминиевые электроды выполняли в геометрическом соответствии с одной стороной графитового электрода и помещали в ячейку строго соосно, при измерениях их подключали к одному токовому контакту потенциостата-гальваностата. После сборки все ячейки выдерживали в течение 24 часов для пропитки графита электролитом перед началом электрохимических испытаний.

Все эксперименты по циклированию проводили в рамках окна 0.5–2.3 В. Циклирование электродов различной площади проводили нарастающей плотностью тока в порядке 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5 мА/см² площади графитного электрода в течение 1 часа по 100 циклов на каждом значении. Поведение электродов проводили путем изучения зависимости их поляризации от приложенной плотности тока. Сущность математической обработки данных заключается в том, что разницу в рабочих напряжениях ячейки между последней точкой цикла заряда и первой точкой последующего цикла разряда (и наоборот) уменьшали на величину падения напряжения на сопротивлении электролита и делили на два, в результате чего получали суммарное значение поляризации электрода.

$$\Delta U = IR + \eta_c + \eta_i \quad (5)$$

здесь I — ток заряда/разряда, R — сопротивление электролита, η_c — суммарное изменение концентрационной поляризации электродов, η_i — суммарное перенапряжение электродов за исключением концентрационной поляризации.

Поскольку получаемая величина складывается из концентрационной поляризации и перенапряжения, причем на обоих электродах, то выявление поведения графитового электрода проводили в стандартизированных условиях, задающих лимитирование по катоду. Ранее в работах нашей лаборатории было показано, что значение величины концентрационной поляризации на алюминии в диапазоне использованных плотностей тока незначительно и стабильно. При варьировании плотности тока не доходя до величины предельного тока при доминировании концентрационной поляризации график в координатах поляризация — плотность тока линеаризуется. В случае повышения вклада перенапряжения мы наблюдаем отклонение от линейности в сторону, обусловленную лимитированием по току с повышенными значениями общей поляризации электродов. В нашем модельном эксперименте предельный ток характеризует предельную скорость лимитирующей стадии работы устройства, то есть скорость электродной реакции на графите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид зарядно-разрядных кривых

Все ячейки показывали нестабильное поведение на первых, так называемых формировочных циклах (рис. 2). Число формировочных циклов зависело от скорости циклирования — так, для минимальной плотности тока выход на рабочие характеристики не наблюдался в течение всех 100 циклов, с повышением плотности тока количество формировочных циклов резко снижалось. При испытаниях ячеек плотностями тока 1.0–1.5 мА/см², кривые заряда и разряда идеально повторяли друг друга при одной плотности тока и все имели однотипный вид с четко выраженными зарядными и разрядными плато (рис. 3).

При повторном циклировании низкими плотностями токов после установления воспроизводимого характера разрядно-зарядных кривых на высоких плотностях тока, ячейка показывала также воспроизводимый характер кривых и значения удельные значения емкости для электродов с разной площадью составляли одну величину — 1.9 мАч/см² или 10.3 мАч/г, что в 4 раза выше значений, полученных при циклировании аналогичных ячеек с хлорированным графитом в качестве электродов (в этом случае емкость менялась при варьировании площади электродов, видимо имела место недостаточная пропитка электролитом исходного графита).

Поляризация электрода

Внутреннее сопротивление переноса заряда для расчета поляризации определяли методом импедансной спектроскопии. Типичный вид годографа измерительной ячейки изображен на рис. 4. Все годографы раскладывались на три арка, наиболее высокочастотный из которых соответствовал сопротивлению электролита составив-

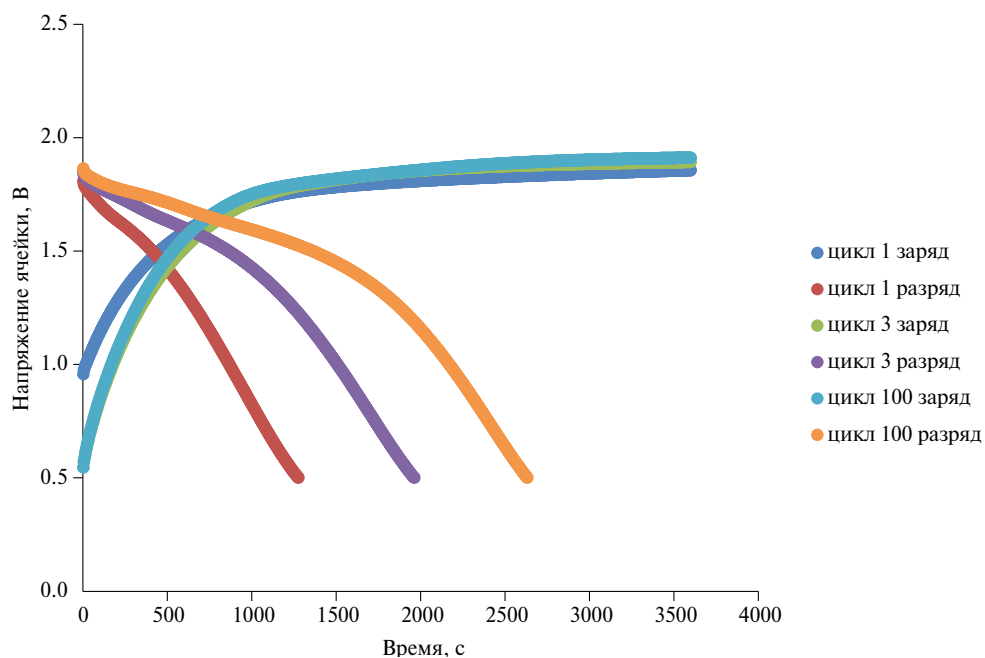


Рис. 2. Типичный вид зарядно-разрядных кривых на формировочных циклах ячеек с хлорированным графитом серии 2 площадью 2 см^2 при плотности тока 0.1 мА/см^2 .

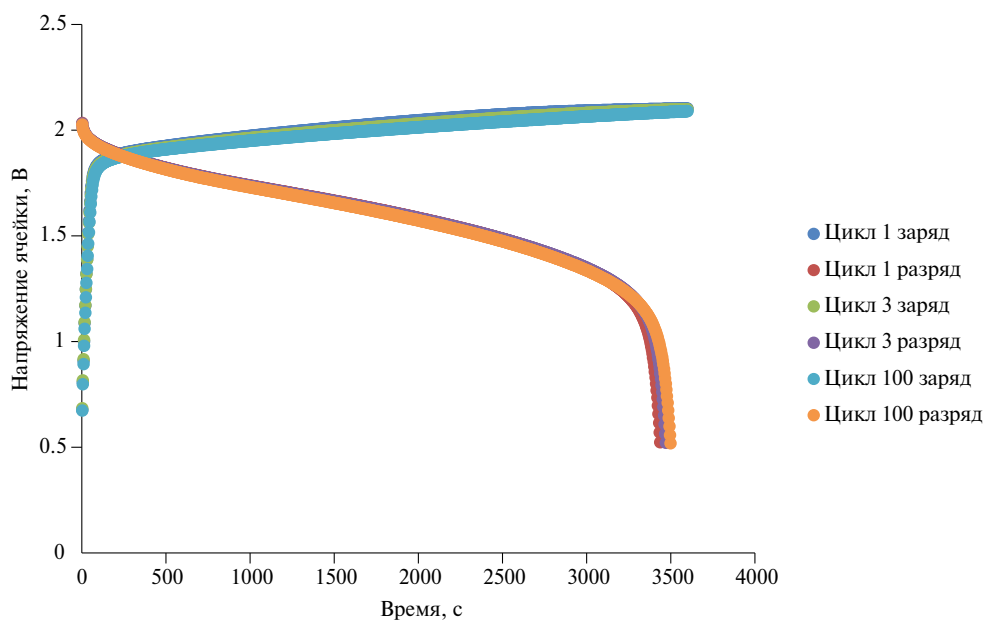


Рис. 3. Типичный вид зарядно-разрядных кривых на основных циклах ячеек с хлорированным графитом серии 2 площадью 2 см^2 при плотности тока 1 мА/см^2 .

шему для разных площадей электродов величины от 5 до 20 Ом. Эта величина была одинакова для обеих серий хлорированного, а также для нехлорированного графита аналогичной геометрии.

В случае хлорированного графита всех серий зависимость величины поляризации ячейки от плотности тока имела вид прямой линии или слабоискаженной дуги без заметных изломов во всем диапазоне плотностей токов до 1.5 mA/cm^2 , кроме образца серии 1 с наибольшей площадью 4.5 cm^2 , для которого последняя точка выбивается из тренда (рис. 5). Такое поведение могло бы указывать на переход к кинетике с лимитированием, однако для электродов серии 2 оно не повторилось, хотя значения поляризации для электрода с наибольшей площадью тоже выбивались из общей закономерности (рис. 6). В обеих сериях значения поляризации при равных плотностях тока лежали в одном интервале для каждой плотности тока, расхождение можно считать статистическим. Как уже говорилось выше, основной вклад в величину общей поляризации, определяемую в ячейке, вносит поляризация графитового электрода.

Поскольку все параметры проведения эксперимента были аналогичными для измерений на нехлорированном графите, можно сравнивать полученные данные в аспекте рассмотрения затруднений при генерации тока со стороны положительного электрода, а значит сравнивать скорости основной электродной реакции для хлорированного и нехлорированного графита. Следует отметить, что наблюдаемое для нехлорированных графитов изменение линии тренда, имевшее место между 1.0 и 1.2 mA/cm^2 , характеризовавшее переход к кинетике с лимитированием (рис. 5), для большинства образцов хлорированного графита первой и второй серии не наблюдается, что говорит о повышении скорости токогенерирующей химической реакции на хлорированном графите по сравнению с нехлорированным.

Сами величины поляризации при сравнении хлорированных графитов серий 1 и 2 ниже поляризации при аналогичных условиях электродов из нехлорированного графита той же марки и тех же типоразмеров (при плотности тока 0.1 mA/cm^2 — 40 mV на нехлорированном и 10 – 20 mV на хлорированном, при 1.0 mA/cm^2 — 70 mV

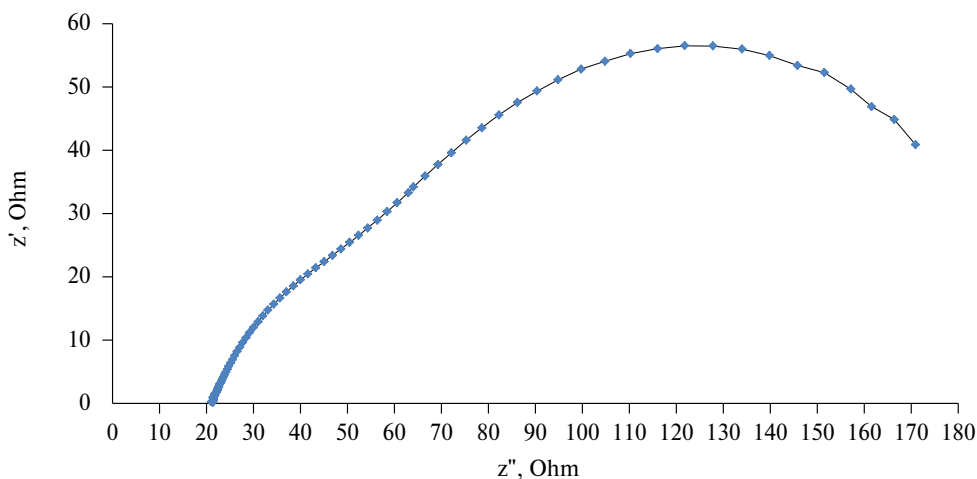


Рис. 4. Типичный вид годографа импеданса ячейки $\text{Al}|\text{EMImCl}+\text{AlCl}_3(1:1.3)|\text{C}(\text{Cl})|\text{Mo}$, площадь электродов 1 cm^2 .

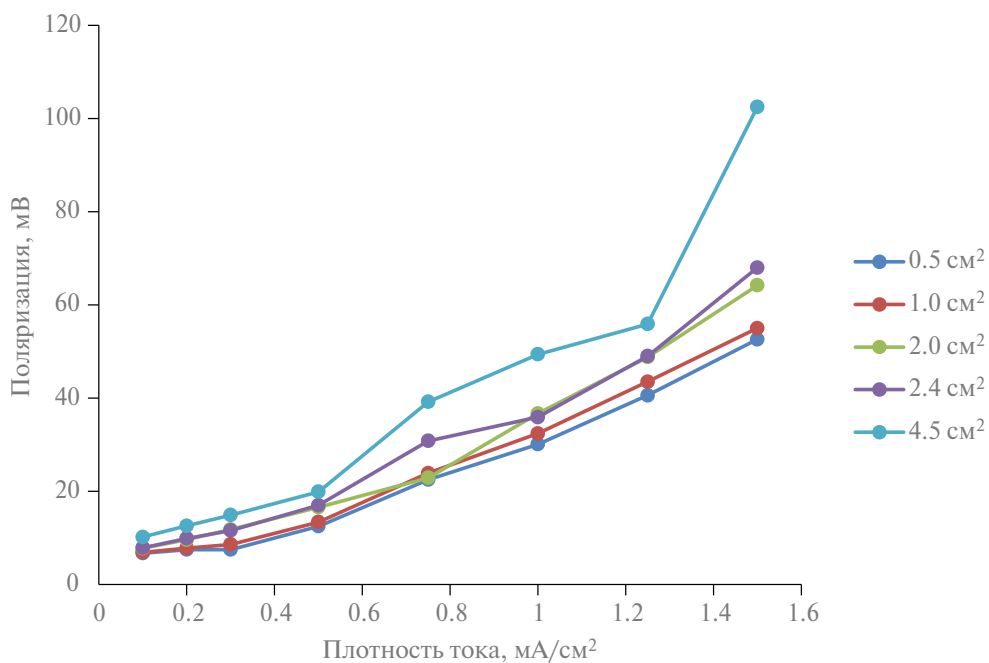


Рис. 5. Поляризация ячеек с хлорированным графитом серии 1.

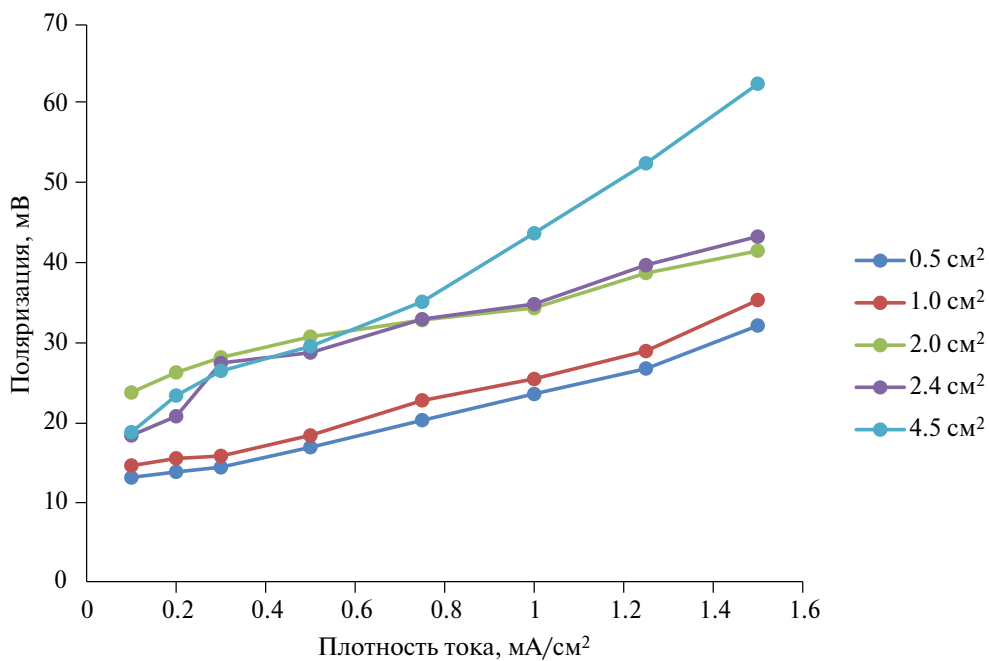


Рис. 6. Поляризация ячеек с хлорированным графитом серии 2.

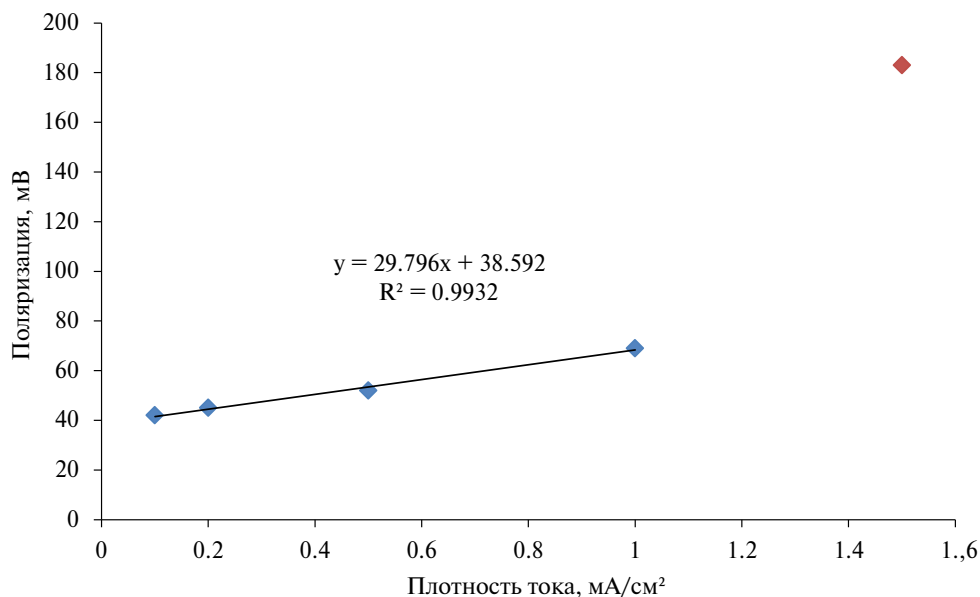


Рис. 7. Зависимость поляризации ячейки с катодом из нехлорированного графита ЕС-02 площадью 2 см² от величины накладываемой плотности тока.

на не хлорированном графите и 25–50 мВ на хлорированном, рис. 7). Это говорит о том, что основная реакция на хлорированном графите идет с меньшими затруднениями, что в свою очередь, также может быть объяснено повышением скорости химической реакции.

Площадь зоны реакции

По величине разрядной емкости ячейки, которая также лимитируется площадью зоны сорбции хлоралюминатных ионов на поверхности графита, можно оценить относительную площадь реакционной зоны на положительном электроде. В качестве величины разрядной емкости брали емкость, извлекаемую только в пределах основного плато на разрядной кривой. После окончания плато генерация тока сопряжена с повышением поляризации и может быть обеспечена за счет вывода ионов из более глубоких позиций межслоевых щелей с соответствующими диффузионными и активационными затруднениями, либо за счет поляризации электролита, что, в любом случае вносит искажения в расчеты.

В качестве опорных точек для обсуждения полученных данных помимо исходного нехлорированного графита той же марки ЕС-02, дополнительно организовали аналогичный эксперимент в ячейке со стеклоуглеродом площадью 1 см² в качестве положительного электрода. Все геометрические параметры ячейки и электрода были идентичны аналогичным для экспериментов с хлорированными и нехлорированными графитами. Следует помнить, что структура стеклоуглерода отличается от структуры графитовых материалов, но в предположении о том, что сорбция хлоралюминатных комплексов как основной катодный процесс, протекает только по поверхности

и задается преимущественно площадью сорбции, сопоставление со стеклоуглеродным катодом можно проводить.

Кривые заряда/разряда ячейки со стеклоуглеродным катодом имели значительно искаженные плато с резким нарастанием/убыванием рабочего напряжения даже при низких плотностях тока, что говорит о значительном вкладе поляризации. При плотности тока 0.1 мА/см^2 (100 мкА) разряд ячейки в пределах плато дал удельную емкость поверхности стеклоуглерода равную 3.9 мАч/см^2 . Исходя из этой величины, а также массогабаритных характеристик электродов из хлорированного графита можно оценить степень использования поверхности катода как отношение реально извлекаемой на разряде к доступной на гладком стеклоуглеродном электроде при учете, что его поверхность полностью соответствует площади сорбции по ур. (6):

$$\frac{Q_{dis}}{S_{graphite}} = C'_{graph} = \delta \times C_{glass} \quad (6)$$

где Q_{dis} — заряд, извлекаемый в течение разрядного плато; $S_{graphite}$ — общая площадь поверхности графитного электрода, доступная для сорбции (определенная методом сорбции холодного азота); C'_{graph} — емкость графитового электрода удельно на общую площадь графита; C_{glass} — емкость стеклоуглеродного электрода, извлекаемая в течение разрядного плато (3.9 мАч/см^2); δ — коэффициент пропорциональности, в нашем случае характеризующий долю поверхности графита, десорбирующей хлоралюминатные ионы в ходе разряда относительно общей площади поверхности графита.

Результаты расчетов по ур. (6) для электродов из хлорированного графита серии 2 представлены в таблице 1.

Видно, что в большинстве случаев при стабильном протекании зарядно-разрядных процессов, извлекаемая на разряде емкость составляет около 15% от максимальной с теоретической точки зрения. Это может быть следствием недоступности части пор, низкой предпочитаемой плотностью сорбции или существованием некоего равновесного сорбционного слоя на поверхности графита. Точное указание причин требует дополнительных исследований. Учитывая, что в нашем случае по данным гидростатического взвешивания можно утверждать полную пропитку исследуемых

Таблица 1. Общая площадь поверхности, разрядная емкость и коэффициент δ для данных по циклированию ячеек с хлорированным графитом серии 2

Площадь электрода, см^2	Полная площадь поверхности графита, $S_{graphite}$, см^2	Емкость электрода на разряде, Q_{dis} , мАч	δ
0.5	405.2	1.58	0.15
1.0	794.1	3.10	0.16
2.0	1620.7	6.32	0.13
2.4	1944.8	7.58	0.13
4.5	3646.5	14.22	0.14

электродов, а сорбция остаточного хлора может быть рассмотрена как компонент основной электродной реакции, коэффициент δ , очевидно, должен характеризовать предпочитаемую плотность сорбции графитового электрода, что в свою очередь, в самом простом рассмотрении, связано с количеством межслоевых целей в микро-структуре графита, доступных для интеркаляции хлоралюминатных ионов.

Исходя из этого была оценена степень интеркаляции по простому соотношению

$$IG = \frac{1}{\delta}, \quad (7)$$

где IG — степень интеркаляции.

Для обеих серий графита во всем диапазоне плотностей тока разряда расчетные значения степени интеркаляции составляют величины от 6,25 до 7,70. Предельной степени интеркаляции материала можно предположить из полученных данных величину 6, что означает, что сорбция идет не чаще чем по 1 межслоевой позиции из 6. Аналогичная величина для нехлорированного графита имела зависимость от приложенной плотности тока и варьировалась от 18 до 9, что указывает на большую плотность сорбции на хлорированном графите, а отсутствие аналогичной зависимости от плотности тока, скорее всего говорит о том что для графитных материалов в заданных условиях работы алюминий-углеродного аккумулятора 6 является предельной степенью интеркаляции хлоралюминат-ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В ходе работы исследовано электрохимическое поведение хлорированного в двух разных режимах графитного материала ЕС-02 как положительного электрода алюминий-ионного источника тока с ионной жидкостью 1-этил-3-метилимидазолхлорид — хлорид алюминия (1:1.3 мольное отношение) в качестве электролита. Показано, что разница во времени хлорирования (4 ч. и 12 ч.) не оказывает влияния на геометрические параметры, химическую природу и функциональные характеристики графитного электрода. Режим хлорирования не приводит к значимым изменениям величины общей площади поверхности графита и его пористости. Показано, что в результате такой обработки с поверхности графита удаляется сорбированный кислород, оказывающий негативное влияние на работу электрохимической ячейки выбранного типа, за счет сорбции хлора, частично образующего химические связи с поверхностными атомами графита.

Величина электродной поляризации в ячейке, которая задается преимущественно углеродным электродом, в случае хлорированного графита принимала значения 10–60 мВ в диапазоне плотностей токов заряда/разряда 0.1–1.5 мА/см², в то время, как для нехлорированного графита эта величина в том же диапазоне варьируется от 40 до 180 мВ. На каждой выбранной плотности тока значение поляризации на графите выше, чем на хлорированном графите. Кроме того, на зависимости поляризация — плотность тока для нехлорированного графита наблюдается переход к кинетике с лимитированием по скорости электродной реакции на положительном электроде в области плотностей тока 1.0–1.2 мА/см², в то время, как на хлорированном

электроре такого поведения не наблюдалось, что говорит о повышенной скорости основной токогенерирующей реакции на хлорированном графите.

Ячейки с исследованными графитными материалами выдержали 800 циклов с нарастающей каждые 100 циклов плотностью тока без значимых потерь емкости. Более стабильное поведение наблюдалось в области плотностей тока 0.5–1.5 мА/см². Рассчитанная из величины удельной площади поверхности площадь зоны реакции сорбции хлоралюминатных комплексов показала, что предпочтительной ступенью интеркаляции для материала данной марки в выбранном режиме тестирования является 6, эта величина не зависит от площади хлорированного графита, в то время, как в случае исходного графита эта величина составляла 9–18 и варьировалась с плотностью тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://projects.leitat.org/horizon-2020-alion-project-kick-off-meeting-leitat-2/> (accessed 24.03.2024);
2. <https://graphenemg.com/graphene-products/graphene-aluminium-ion-battery/> (accessed 24.03.2024);
3. Brahambhatt R. New aluminum batteries could be the dirt cheap alternative to lithium-ion that we've all been waiting for / ZME Science, URL: <https://www.zmescience.com/science/news-science/new-aluminum-batteries-could-be-the-dirt-cheap-alternative-to-lithium-ion-that-weve-all-been-waiting-for/> (accessed 24.03.2024);
4. Li Q., Bjerrum N.J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review // J. Pow. Sour. 2002. **110**. № 1. P. 1–10.
5. Kannan G. N., Desikan P. S. A critical appraisal and review of aluminium chloride electrolysis for the production of aluminium // Bul. Electrochem. 1985. **1**. № 5. P. 483–488.
6. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1987. **134**. P. 650–654.
7. Zafar Z. A., Imtiaz S., Razaq, R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // J. Mater. Chem. A. 2017. **5**. P. 5646–5660.
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. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // Royal Soc. Chem. 2015. **65**. P. 15–18.
10. Wu M., Xu B., Chen L. Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of AlCl₄ cluster intercalated in graphite // El. Acta. **195**. P. 158–165.
11. Krapchev, T., Ogivil, R., Dresselhaus, M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // Carbon. 1982. **20**. № 4. P. 331–337.
12. Pham H. D., Horn M., Fernando J. F. S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // Sus. Mater. Tech. 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // J. Phys. Chem. C. 2017. **121**. P. 7131–7138.
14. Fialkov A.S. Uglерod. Mezhsloynnye soyedineniya i kompozity na yego osnove [Carbon. Interlayer connections and composites based on it]. M.: Aspect-Press, 1997. [In Russian].

15. Jung S. C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J. W., Han Y.-K. et.al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // J. Phys. Chem. C. 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
16. Mohandas K. S., Sanil N., Rodrigues P., Noel M. Electrochemical intercalation of aluminium chloride in graphite in the molten sodium chloroaluminate medium // Carbon. 2003. **41**. P. 927–932.
17. Crone W., Wortmann G., Kaindl G. Intercalation structure in halogen-intercalated graphite // Synt. Metals. 1989. **28**. P. F247-F252.
18. Suzuki S., Mazej Z., Zemva B., Ohzawa Y., Nakajima T. Surface passivation of natural graphite electrode for lithium ion battery by chlorine gas // Acta Chim. Slov. 2013. **60**. № 3. P. 513-520.
19. Larkin P.J. IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier. 2011.

CHLORINATED GRAPHITE AS POSITIVE ELECTRODE FOR ALUMINIUM-ION BATTERIES WITH 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE/ALUMINIUM CHLORIDE ELECTROLYTE

K. V. Druzhinin^{1,2,*}, A. S. Kukin², K. Yu. Balakin¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

**E-mail: druzhinin@mail.ru*

The article defines the dependence type of the cathode polarization of an aluminum-ion battery based on chlorinated graphite of the initial EC-02 type in a low-temperature melt of aluminum chloride with 1-ethyl-3-methylimidazole chloride on the geometric characteristics of the electrode and the current density. It is determined that for the chlorinated graphite material the polarization values are slightly reduced compared to the initial non-chlorinated graphite of the same brand in a similar melt and are 25–50 mV at 1 mA/cm². The dependence of polarization on the current density does not have a break between the values of 1 and 1.2 mA/cm², observed for initial graphite, which characterizes the maximum rate of the current-generating reaction, which means an increase in the rate of the main process on the chlorinated graphite. Using a reference experiment on a glassy carbon electrode, the surficial density of chloroaluminate complexes intercalation sites was estimated as about 15%. Accordingly, the maximum degree of intercalation for such materials is 6. Since graphite chlorination does not lead to distortions geometric parameters of its interlayer gaps, the sorption density of chloroaluminate ions is found to increase after chlorination; in the case of non-chlorinated graphite, the degree of intercalation varies with current density from 9 to 18.

Keywords: graphite, ion current source, intercalation, current density

REFERENCES

1. <https://projects.leitat.org/horizon-2020-alion-project-kick-off-meeting-leitat-2/> (дата обращения 24.03.2024);
2. <https://graphenemg.com/graphene-products/graphene-aluminium-ion-battery/> (дата обращения 24.03.2024);
3. Brahambhatt R. New aluminum batteries could be the dirt cheap alternative to lithium-ion that we've all been waiting for / ZME Science, URL: <https://www.zmescience.com/science/news-sci->

ence/new-aluminum-batteries-could-be-the-dirt-cheap-alternative-to-lithium-ion-that-weve-all-been-waiting-for/ (дата обращения 24.03.2024);

4. Li Q., Bjerrum N.J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review // *J. Pow. Sour.* 2002. **110**. № 1. P. 1-10.
5. Kannan G. N., Desikan P. S. A critical appraisal and review of aluminium chloride electrolysis for the production of aluminium // *Bul. Electrochem.* 1985. **1**. № 5. P. 483-488.
6. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650-654.
7. Zafar Z. A., Imtiaz S., Razaq, R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**. P. 5646-5660.
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. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15-18.
10. Wu M., Xu B., Chen L. Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of $AlCl_4$ cluster intercalated in graphite // *El. Acta*. **195**. P. 158-165.
11. Krapchev, T., Ogivil, R., Dresselhaus, M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // *Carbon*. 1982. **20**. № 4. P. 331-337.
12. Pham H. D., Horn M., Fernando J. F. S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1-e00230-6.
13. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**. P. 7131-7138.
14. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.:Аспект-Пресс, 1997.
15. Jung S. C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J. W., Han Y.-K. et.al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384-13389.
16. Mohandas K. S., Sanil N., Rodrigues P., Noel M. Electrochemical intercalation of aluminium chloride in graphite in the molten sodium chloroaluminate medium // *Carbon*. 2003. **41**. P. 927-932.
17. Crone, W., Wortmann, G., Kaindl, G. Intercalation structure in halogen-intercalated graphite // *Synt. Metals*. 1989. **28**. P. F247-F252.
18. Suzuki S., Mazej Z., Zemva B., Ohzawa Y., Nakajima T. Surface passivation of natural graphite electrode for lithium ion battery by chlorine gas // *Acta Chim. Slov.* 2013. **60**. № 3. P. 513-520.
19. Larkin P.J. IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier. 2011.