УДК 544.6.018.42-14

РАСЧЕТ МОЛЯРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ AICl₃-1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД

© 2020 г. В. А. Эльтерман^{*a*, *}, Л. А. Елшина^{*a*}, П. Ю. Шевелин^{*a*}, А. В. Бороздин^{*a*}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: v.elterman@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 28.06.2020 г. После доработки 15.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) являются самыми перспективными электролитами для низкотемпературного электролиза алюминия и алюминий-ионного аккумулятора. Актуальной проблемой в этой области исследований является определение ионного состава и концентраций ионов в ИЖ. В настоящей работе был исследован низкотемпературный расплав состава $AlCl_3$ —1-бутил-3-метилимидазолий хлорид в кислотном диапазоне концентраций хлорида алюминия (при мольных долях хлорида алюминия от 0.5 до 0.67). Для расчета молярных концентраций ионов в исследуемом электролите был проведен цикл измерений плотности ионной жидкости дилатометрическим методом в широком температурном интервале (от 0 до 100° С). Из экспериментальных значений плотности были рассчитаны значения молярных объемов ионной жидкости. Изотермы и политермы плотности и молярного объема ионной жидкости уменьшается, а молярный объем увеличивается. При увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости в расплаве наблюдается увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости уменьшения в расплаве наблюдается увеличение плотности и уменьшение молярного объема исследуемой ионной жидкости вследствие уве-

личения концентрации более тяжелого аниона $Al_2Cl_7^-$ в сравнении с анионом $AlCl_4^-$. Исследуемая ионная жидкость была представлена как смесь двух солей: 1-бутил-3-

метилимидазолий-AlCl₄ (ионная жидкость при мольной доле хлорида алюминия,

равной 0.5) и 1-бутил-3-метилимидазолий $-Al_2Cl_7^-$ (ионная жидкость при мольной доле хлорида алюминия, равной 0.67). Для смесей этих солей было доказано правило аддитивного сложения плотностей и молярных объемов, были рассчитаны молярные концентрации ионов, присутствующих в смеси. Зависимость концентрации каждого иона, как от температуры, так и от мольной доли хлорида алюминия, можно описать линейной зависимостью. При увеличении температуры молярные концентрации каждого вида ионов уменьшаются за счет роста молярного объема.

Ключевые слова: хлоралюминатные ионные жидкости, низкотемпературные расплавы, плотность, молярный объем, молярные концентрации **DOI:** 10.31857/S0235010620060055

введение

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) это смеси хлорида алюминия и хлорида крупного огранического катиона, которые можно считать расплавами при комнатной температуре. В качестве электролитов алюминий-ионных аккумуляторов и электро-

лиза алюминия необходимо использовать безводные электролиты, поскольку при контакте с молекулами воды на поверхности алюминиевого электрода образуется труднорастворимая пассивная пленка оксида/гидроксида алюминия. Хлоралюминатные ИЖ считаются наиболее перспективными электролитами для обратимого окисления/восстановления алюминия, и, следовательно, наиболее применимы в алюминий-ионных аккумуляторах. ИЖ 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 электролита в алюминий-ионном аккумуляторе. Кроме того, ИЖ обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5 до 6 В [5]. Перспективным электролитом для алюминий-ионного аккумулятора является хлоралюминатная ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (AlCl₃–[BMIm]Cl).

Исследуемый расплав можно классифицировать как основной, нейтральный или кислый с точки зрения присутствия в электролите хлорид анионов [6]. Когда молярная доля $AlCl_3(N)$ меньше 0.5, расплав классифицируют как основной и в нем присут-

ствуют ионы [BMIm]⁺, Cl⁻, AlCl₄. Уравнение диссоциации расплава (1) будет выглядеть как:

$$n\text{AlCl}_3 + [\text{BMIm}]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{BMIm}]^+ + n\text{AlCl}_4^- + (1-n)\text{Cl}^-, \tag{1}$$

где 0 < *n* < 1.

Когда N в расплаве достигает 0.5, в электролите присутствуют только ионы $[BMIm]^+$ и AlCl₄, при этом хлорид анионы отсутствуют. Такая ИЖ считается нейтральной. Уравнение диссоциации нейтральной ИЖ можно записать как (2):

$$AlCl_3 + [BMIm]Cl \leftrightarrow [BMIm]^+ + AlCl_4^-.$$
⁽²⁾

При $0.5 < N \le 0.67$ появляется частица $Al_2Cl_7^-$, существование которой доказано спектроскопическими методами, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния света [7], ЯМР-спектроскопия [8]. При таких условиях расплав считается кислотным и содержит частицы [BMIm]⁺, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$. Уравнение диссоциации кислотного расплава может быть записано как (3):

$$n\text{AlCl}_3 + [\text{BMIm}]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{BMIm}]^+ + (2-n)\text{AlCl}_4^- + (n-1)\text{Al}_2\text{Cl}_7^-, \tag{3}$$

где 1 < *n* ≤ 2.

Хлоралюминатные ИЖ, проявляющие свойства кислоты Льюиса с азотцентрированными катионами имидазолия, обладают способностью к обратимому осаждению металлического алюминия под действием электрического тока, и уже зарекомендовали себя в качестве электролитов для алюминий-ионных аккумуляторов и для электроосаждения алюминия [9, 10]. В работе [11] сообщалось об электрохимической актив-

ности алюминия в хлоралюминтаной ИЖ. Установлено, что наличие частицы $Al_2Cl_7^-$ обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции на поверхности алюминия в диапазоне потенциалов от -50 до 50 мВ. В таких расплавах на алюминиевом электроде могут протекать следующие реакции.

$$4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^- [1] \tag{4}$$

или

$$4\text{AlCl}_3 + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al} + 3\text{AlCl}_4^- [12] \tag{5}$$

Определение ионного состава ИЖ и концентраций алюминийсодержащих частиц являются актуальными проблемами, которые исследователи ранее решали с помощью применения спектроскопических методов, так как разделить концентрации алюминийсодержащих анионов химическими методами не представляется возможным. В периодической литературе сообщалось об изучении ионного состав хлоралюминатных ИЖ с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса [8, 13, 14], спектроскопии комбинационного рассеяния света [7, 15] и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье [16]. В работе Феррары [8] были получены концентрацион-

ные зависимости Al₂Cl₇ в хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид в

диапазоне концентраций N от 0.52 до 0.63. По данным ЯМР, концентрация $Al_2Cl_7^-$

имеет нелинейный вид. Максимальная концентрация анионов $Al_2Cl_7^-$ составила 20 мол. % при N = 0.55. В работах [7, 13–16] численные значения концентраций ионов в кислотной ИЖ не были получены. Однако выявлен тренд изменения концентраций анионов, коррелирующий с уравнением (3), но противоречащий результатам работы

[8]. То есть, при увеличении N от 0.5 до 0.67 концентрация AlCl₄ монотонно уменьша-

ется, а концентрация $Al_2Cl_7^-$ монотонно возрастает. Фаннин и соавторы [13], применяя модель расплава, в которой ионы присутствуют только в виде простых ионных пар, линейно описали зависимость концентраций хлоралюминатных анионов в кислотном диапазоне концентраций хлорида алюминия при *N* от 0.5 до 0.67. Концентра-

ция ионов $Al_2Cl_7^-$, с увеличением содержания $AlCl_3$, линейно возрастает от 0 до 1 мольной анионной доли в исследуемом диапазоне концентраций $AlCl_3$.

Для решения проблемы расчета численных значений молярных концентраций ионов необходимо знание плотности ИЖ в широком температурном диапазоне. В работе [17] были найдены значения плотности ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl при N равных 0.33, 0.50, 0.66 в диапазоне температур от 11 до 82°C. В работе [18] плотность ионной жидкости исследована в кислотном диапазоне, когда мольная доля AlCl₃ превышает 0.5 в диапазоне температур от 25 до 70°C. В настоящей работе были проведены измерения плотности ИЖ при N от 0.5 до 0.67, так как кислотные ИЖ более интересны с точки зрения практического применения в качестве электролитов для алюминий-ионного аккумулятора и низкотемпературного электролиза алюминия. Были проведены измерения большего количества составов с разной концентрацией хлорида алюминия и увеличен температурный диапазон измерения плотности (от 0 до 100°C) по сравнению с работами [17, 18].

Целью данной работы является теоретический расчет молярных концентраций катиона 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIm]^+$) и хлоралюминатных анионов ($AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$) на основании экспериментальных данных плотности системы $AlCl_3^-$ [BMIm]Cl, в зависимости от температуры исследуемой ИЖ и мольной доли хлорида алюминия в расплаве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

AlCl₃ (99.99%, безводный порошок, Ланхит) был коммерчески доступен и использовался для синтеза ИЖ без дополнительной подготовки. 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ([BMIm]Cl 98%, Tokyo Chemical Industry Co., LTD) перед использованием высушивали в вакууме при температуре 75°C и давлении 0.2 торр в течение 16 ч.

Синтез ионных жидкостей

Были получены ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl с мольными долям хлорида алюминия (N) в расплаве, равными 0.50, 0.57, 0.60, 0.64, 0.67. Синтез в перчаточном боксе UniLab MBraun в атмосфере сухого аргона. Хлоралюминатные ИЖ получали путем медленно-го добавления порошка AlCl₃ к порошку [BMIm]Cl. В результате смешивания двух твердых при комнатной температуре солей в определенных пропорциях получали жидкости с нужными мольными долями AlCl₃.

Измерение плотности ионных жидкостей

Плотности измеряли в закрытых дилатометрических пробирках, изготовленных из кварца. Объемы пробирок калибровали дистиллированной водой. На каждом дилатометре была отмечена контрольная метка посередине пробирки. ИЖ с разным содержанием AlCl₃ загружали в дилатометры внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой особо чистого аргона (H_2O , $O_2 < 0.1$ ppm). Объемы пробирок были приблизительно равны 2.5 см³, а внутренний диаметр пробирки порядка 0.8 см. Массу пустой пробирки и пробирки с ИЖ измеряли на заранее откалиброванных аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Нагрев пробирки с ИЖ 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 мас. %. Измерения проводили при достижении стационарной температуры внутри печи сопротивления и охлажденной жидкости. Экспериментальные измерения объемов ИЖ с разным содержание AlCl₃ в диапазоне температур от 0 до 100°C были сделаны путем измерения расстояния от нижней части мениска до контрольной метки с помощью катетометра с ценой деления 10 мкм.

Погрешность измерения плотности рассчитывали как погрешность косвенных измерений. Погрешность измерения плотности определяется погрешностью измерения объема ИЖ, так как погрешность измерения массы ИЖ мала по сравнению с погрешностью измерения объема.

Наибольшее значение погрешности определения плотности ($\Delta \rho = 0.0084 \text{ г} \cdot \text{сm}^{-3}$) имеет жидкость с наибольшей плотностью, где концентрация AlCl₃ равна 67 мол. % при температуре 0°C ($\rho = 1.3437 \text{ г} \cdot \text{сm}^{-3}$). Таким образом, максимальная относительная погрешность измерения плотности составляет 0.6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения плотности ИЖ при различных температурах согласуются с рассчитанными плотностями по ур. (6):

$$\rho = \rho_0 + k_1 t, \tag{6}$$

где *t* – температура, °C; ρ_0 (г · см⁻³) и k_1 (г · см⁻³ · °C⁻¹) – константы.

Значения подбираемых параметров ρ_0 и k_1 приведены в табл. 1, где N – мольная доля AlCl₃.

Молярный объем исследуемой ИЖ может быть рассчитан по формуле (7).

$$V_{\rm m} = M/\rho, \tag{7}$$

где M — молярная масса бинарной смеси солей [BMIm]Cl и AlCl₃, которую рассчитывали по формуле (8):

$$M = N \cdot M_{\text{AlCl}_3} + (1 - N) \cdot M_{[\text{BMIm}]\text{Cl}},\tag{8}$$

Ν	ρ_0 , г · см ⁻³	$-10^4 \cdot k_1, \mathrm{f} \cdot \mathrm{cm}^{-3} \cdot \mathrm{°C}^{-1}$	$10^{-2} \cdot V_{m0}$, см ³ · моль ⁻¹	$10^2 \cdot k_2, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{моль}^{-1} \cdot ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$
0.50	1.255	7.407	1.227	7.688
0.57	1.286	7.876	1.176	7.688
0.60	1.305	8.138	1.148	7.635
0.64	1.325	8.348	1.120	7.528
0.67	1.344	8.539	1.094	7.417

Таблица 1. Параметры уравнений (6) и (9) для плотности и молярного объема ионной жидкости AlCl₃-[BMIm]Cl

где M_{AlCl_3} и $M_{[BMIm]Cl}$ — молярные массы чистых солей хлорида алюминия и 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида, которые равны 133.34 и 174.62 г · моль⁻¹.

Значения молярных объемов ИЖ можно описать линейной зависимостью от температуры, согласно уравнению (9):

$$V_{\rm m} = V_{\rm m0} + k_2 t, \tag{9}$$

где *t* – температура, °C; V_{m0} (см³ · моль⁻¹) и k_2 (см³ · моль⁻¹ · °C⁻¹) – константы.

Значения подбираемых параметров $V_{\rm m0}$ и k_2 приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведены типичные для всех исследуемых составов экспериментальные температурные зависимости плотности и молярного объема ИЖ при N = 0.57. Данный состав был выбран в качестве примера, так как в нем присутствуют как ионы $AlCl_4^-$, так и ионы $Al_2Cl_7^-$, причем концентрации анионов при этом отношении не равны.

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

На рис. 2 приведены изотермы плотности и молярного объема ИЖ AlCl₃--[BMIm]Cl для температур 0 и 100°C.

При увеличении N наблюдается увеличение плотности исследуемой ИЖ. Это можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов при увеличении N. В исследуемом диапазоне концентраций AlCl₃ анионы Cl⁻ отсутствуют, концентрация AlCl₄ уменьшается, а концентрация Al₂Cl₇ возрастает (формула (3)).



Рис. 1. Зависимость плотности и молярного объема ИЖ при N = 0.57 от температуры.



Рис. 2. Зависимость плотности и молярного объема ИЖ AlCl₃–[BMIm]Cl от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100°C.

С учетом погрешности измерения плотности ИЖ изотермы плотности и молярного объема можнно описать линейной зависимостью с минимальным значением квадрата коэффициента корреляции равным 0.994.

По модели расплава, в которой ионы присутствуют только в виде простых ионных пар ([BMIm]⁺–AlCl₄⁻; [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻) [13, 17], при N = 0.5 в ИЖ присутствуют только ионы [BMIm]⁺ и AlCl₄⁻, а при N = 0.67 – только ионы [BMIm]⁺ и Al₂Cl₇⁻. ИЖ можно представить как смесь двух солей: [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ и [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻, молярная доля которых меняется от 0 до 1, при $0.5 \le N \le 0.67$. При аддитивном сложении плотностей и молярных объемов двух жидкостей, образующих смесь солей, плотность и молярный объем солевой смеси рассчитывают по формулам (10) и (11), соответственно.

$$\rho_N = \omega_4 \cdot \rho_4 + \omega_7 \cdot \rho_7, \tag{10}$$

$$V_{\mathrm{m}N} = \omega_4 \cdot V_{\mathrm{m}4} + \omega_7 \cdot V_{\mathrm{m}7},\tag{11}$$

где ρ_N , V_{mN} – плотность и молярный объем ИЖ при мольной доле AlCl₃, равной N, соответсвенно; ω_4 , ω_7 – молярные доли солей [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ и [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻ при мольной доле AlCl₃, равной N, соответственно; ρ_4 , V_{m4} – плотность и молярный объем соли [BMIm]⁺–AlCl₄⁻ (ИЖ при N = 0.5); ρ_7 , V_{m7} – плотность и молярный объем соли [BMIm]⁺–Al₂Cl₇⁻ (ИЖ при N = 0.67).

Рассчитанные значения плотностей и молярных объемов по формулам (10) и (11) близки к экспериментальным значениям. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные изотермы плотности и молярного объема ИЖ при температуре 50°С.

Максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений плотности составляет 0.35%, а максимальное относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных значений молярного объема составляет 0.98%. Таким образом, плотность или молярный объем ИЖ можно рассчитать с помощью формул (10) и (11), зная плотности солей $[BMIm]^+$ –AlCl⁻₄ (N = 0.5) и $[BMIm]^+$ –Al₂Cl⁻₇ (N = 0.67).

По модели простых ионных пар образование частиц при $0.5 \le N \le 0.67$ происходит по следующим формулам. Равное количество молей [BMIm]Cl и AlCl₃ образуют такое



Рис. 3. Эксперементальные и расчетные значения плотности и молярного объема ИЖ при $t = 50^{\circ}$ С.

же количество молей ионов $[BMIm]^+$ и AlCl₄⁻ (формула (12)). Затем избыточное количество AlCl₃ образует с ионом AlCl₄⁻ анион Al₂Cl₇⁻, который можно рассматривать как агрегат, состоящий из частиц AlCl₃ и AlCl₄⁻ (формула (13)), при этом уменьшая концентрацию ионов AlCl₄⁻.

$$(1 - N)[BMIm]Cl + NAlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]Cl + (1 - N)AlCl_{3} + (2N - 1)AlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]^{+} + (1 - N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)AlCl_{3},$$

$$(1 - N)[BMIm]^{+} + (1 - N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)AlCl_{3} = (1 - N)[BMIm]^{+} + (2 - 3N)AlCl_{4}^{-} + (2N - 1)(AlCl_{4}^{-} + AlCl_{2}).$$
(12)

Коэффициенты в формуле (13), стоящие перед ионами, соответственно равны мольным долям этих частиц в ИЖ. Частица $Al_2Cl_7^-$ представлена в виде агрегата, состоящего из двух частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$, так как при представлении иона $Al_2Cl_7^-$ в виде отдельной частицы сумма мольных долей ионов не будет равна единице.

Молярная концентрация всех присутствующих ионов в ИЖ, это обратная величина от молярного объема. Предполагая, что ИЖ полностью диссоциирована и молярные объемы солей $[BMIm]^+$ –AlCl₄⁻ и $[BMIm]^+$ –Al₂Cl₇⁻ аддитивно складываются, а также зная мольные доли каждого иона в ИЖ (формула (13)), по формуле (14) можно рассчитать молярные концентрации каждого иона.

$$C_i = \omega_i / V_m \tag{14}$$

ω_{*i*} — мольная доля иона.

Значения молярных концентраций ионов можно описать линейной зависимостью от температуры, согласно уравнениям (15)–(17):

$$C_{[\text{BMIm}]^+} = C_{\text{B}} + k_{\text{B}}t, \tag{15}$$

$$C_{\text{AICI}_4^-} = C_4 + k_4 t, \tag{16}$$

$$C_{\rm AlbCl_7^-} = C_7 + k_7 t, \tag{17}$$

где t – температура, °C; C_B , C_4 , C_7 (моль · см⁻³) и k_B , k_4 , k_7 (моль · см⁻³ · °C⁻¹) – константы.

N	$10^3 \cdot C_{\rm B},$ моль · см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_{\rm B},$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}{\rm C}^{-1}$	$10^3 \cdot C_4,$ моль · см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_4,$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$	$10^3 \cdot C_7,$ моль \cdot см ⁻³	$-10^{6} \cdot k_{7},$ моль · см $^{-3} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$
0.50	4.075	2.404	4.075	2.404	0	0
0.57	3.695	2.267	2.586	1.587	1.108	0.680
0.60	3.483	2.173	1.741	1.087	1.741	1.087
0.64	3.247	2.046	0.812	0.512	2.435	1.535
0.67	3.046	1.935	0	0	3.046	1.935

Таблица 2. Параметры уравнений (15)-(17) для молярных концентраций ионов в ионной жид-кости AlCl₃-[BMIm]Cl

Значения подбираемых параметров $C_{\rm B}$, C_4 , C_7 , $k_{\rm B}$, k_4 , k_7 приведены в табл. 2.

Молярные концентрации катионов [BMIm]⁺ и анионов AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ уменьшаются с ростом температуры за счет увеличения молярного объема ИЖ, так как константы $k_{\rm B}$, k_4 , k_7 уравнений (15)–(17), отвечающие за наклон прямой, имеют отрицательные значения для всех исследуемых составов (кроме k_4 (N = 0.50) = k_7 (N = 0.67) = 0, так как

при данных мольных долях хлорида алюминия концентрации $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ равны 0 соответственно). Следовательно, зависимость молярной концентрации ионов от температуры имеет монотонно убывающий вид.

На рис. 4 приведены изотермы молярной концентрации ионов в исследуемой ИЖ $AlCl_3$ -[BMIm]Cl для температур 0 и 100°C.

При увеличении N наблюдается рост концентрации $Al_2Cl_7^-$ и уменьшение концентрации $AlCl_4^-$ за счет протекания реакции по ур. (3), которая предполагает увеличение концентрации $Al_2Cl_7^-$ с одновременным уменьшением концентрации $AlCl_4^-$ за счет добавления $AlCl_3$ в кислотную ИЖ.

Зависимость молярных концентраций всех ионов от мольной доли хлорида алюминия, в исследуемом температурном диапазоне, можно описать линейной зависимостью с минимальным значением квадрата коэффициента корреляции равным 0.999.



Рис. 4. Зависимости молярных концентраций ионов $[BMIm]^+$, $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ от мольной доли хлорида алюминия при температурах 0 и 100°С.

Уменьшение суммарной молярной концентрации ионов и, следовательно, молярной концентрации [BMIm]⁺ при увеличении N, не может происходить из-за изменения молярного объема. Молярный объем ИЖ при росте N уменьшается (рис. 3), что должно привести к к увеличению молярной концентрации ионов. Однако, на основании ур. (3), уменьшение суммарной молярной концентрации ионов и молярной концентрации [BMIm]⁺ приосходит из-за уменьшения количества ионов, за счет образования одной более объемной частицы $Al_2Cl_7^-$ из двух менее объемных частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$. Таким образом, один и тот же объем ИЖ будет содержать в себе разное количество ионов в зависимости от концентрации и размеров ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы увеличен темературный интервал (от 0 до 100°С) экспериметально измеренных плотностей хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метили-мидазолий хлорид (AlCl₃–[BMIm]Cl) в диапазоне концентраций N от 0.5 до 0.67 (где N – молярная доля AlCl₃ в расплаве).

В исследуемом диапазоне концентраций хлорида алюминия как изотермы, так и политермы плотности и молярного объема ИЖ имеют линейный вид. Например, для ИЖ при N = 0.57, плотность уменьшается с 1.286 до 1.207 г · см⁻³, а молярный объем увеличивается с 117.620 до 125.308 см³ · моль⁻¹ при увеличении температуры от 0 до 100°С. При увеличении N в расплаве наблюдается увеличение плотности исследуемой

ИЖ, что можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов $Al_2Cl_7^-$ (см. формулу (3)).

Для исследуемого диапазона концентраций было доказано правило аддитивного сложения плотностей и молярных объемов ИЖ, которую рассматривали как смесь со-лей [BMIm]–AlCl₄ и [BMIm]–Al₂Cl₇.

Были рассчитаны молярные концентрации ионов [BMIm]⁺, AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻ в исследуемом концентрационном и температурном диапазоне, на основании предположения о полной диссоциации ИЖ и знания плотности ИЖ. Зависимости молярных концентраций ионов, как от температуры, так и от мольной доли AlCl₃ в расплаве, имеют линейный вид. Например, для ИЖ при N = 0.57 молярная концентрация иона [BMIm]⁺ уменьшается с 3.697 до 3.470 ммоль · см⁻³, иона AlCl₄⁻ – уменьшается с 2.588 до 2.429 ммоль · см⁻³, иона Al₂Cl₇⁻ – уменьшается с 1.109 до 1.041 ммоль · см⁻³ при увеличении температуры от 0 до 100°С. При увеличении N от 0.5 до 0.67 концентрация анионов Al₂Cl₇⁻ растет от 0 до 3.047 ммоль · см⁻³, концентрация анионов AlCl₄⁻ падает от 4.075 до 0 ммоль · см⁻³ при температуре 0°С (согласно уравнению (3)). Уменьшение молярной концентрации [BMIm]⁺ при увеличении N приосходит из-за уменьшения количества ионов на единицу объема, за счет образования одной более объемной ча-

стицы $Al_2Cl_7^-$ из двух менее объемных частиц $AlCl_4^-$ и $AlCl_3$ (согласно уравнению (3)).

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. **143**. № 2. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.033
- 2. Hess I.J., Betz J.F. Description of Al deposition plant based on AlCl₃ and LiH soln. in ethyl ether // Met. Fin. 1971. **3**. P. 38–42.

- 3. Simanavičius L., Šarkis A. // Metal. Electrochim. Acta. 2000. **46**. P. 499–507. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00537-5
- 4. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Act a. 1994. **39**. P. 1427–1431. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85054-2
- Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. 313. P. 9–14. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.062
- Lai P. K., Skyllas-Kazacos M. // J. Electroanal. Chem. 1988. 248. P. 431–440. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85103-9
- Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. // Inorg Chem. 1995. 34. P. 2990–2993. https://doi.org/10.1021/ic00115a029
- Ferrara C., Dall'Asta V., Berbenni V., Quartarone E., Mustarelli P. // J. Phys. Chem. 2017. 121. P. 26607–26614. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07562
- 9. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery // Nanotechnology. 2018. **29**. P. 36LT01.
- Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // J. Alloys Compd. 2016. 654. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.137
- 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. // Electrochim Acta. 2019. 323. P. 134806. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134806
- 12. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Fannin A.A., King L.A., Levisky J.A., Wilkes J.S. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2609–2614. https://doi.org/10.1021/j150656a037
- Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. // Inorg. Chem. 1983. 22. P. 3870–3872. https://doi.org/10.1021/ic00168a011
- Huang M.-C., Yang C.-H., Chiang C.-C., Chiu S.-C., Chen Y.-F., Lin C.-Y., Wang L.-Y., Li Y.-L., Yang C.-C., Chang W.-S. // Energies. 2018. 11. P. 2760. https://doi.org/10.3390/en11102760
- Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., Wu F. // Mater. Chem. A. 2015. 3. P. 22677– 22686.
 - https://doi.org/10.1039/C5TA06187C
- 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. 88. P. 2614–2621. https://doi.org/10.1021/j150656a038
- Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X. // J. Chem. Eng. Data. 2013. 58. P. 32–42. https://doi.org/10.1021/je3004904

CALCULATION OF MOLAR ION CONCENTRATIONS IN A MELTED AICI₃-1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE SYSTEM

V. A. Elterman¹, L. A. Yolshina¹, P. Yu. Shevelin¹, A. V. Borozdin¹

¹Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Chloraluminate ionic liquids are the most promising electrolytes for low-temperature electrolysis of aluminum and aluminum-ion batteries. An urgent problem in this area of research is the determination of the ionic composition and concentration of ions in IL. In this work, we investigated a low-temperature melt of the composition $AlCl_3-1$ -butyl-3-methylimidazolium chloride in the acidic range of aluminum chloride concentrations (at molar fractions of aluminum chloride from 0.5 to 0.67). To calculate the molar concentrations of ions in the electrolyte under study, a cycle of measurements of the density of the ionic liquid by the dilatometric method was carried out in a wide temperature range (from 0 to 100°C). From the experimental density values, the molar volumes of the ionic liquid were calculated. Iso-therms and polytherms of the density and molar volume of the ionic liquid are linear. With increasing temperature, the density of the ionic liquid decreases, and the molar volume increases in the molar fraction of aluminum chloride in the melt, an increase in the density and a decrease in the molar volume of the studied ionic liquid are observed due to an increase in the concentration of the heavier anion $Al_2Cl_7^-$ in comparison with the anion $AlCl_4^-$. The investigated ionic liquid was presented as a mixture of two salts: 1-butyl-3-methylimidazolium – $AlCl_4^-$ (ionic liquid with a molar fraction of aluminum chloride

equal to 0.5) and 1-butyl-3-methylimidazolium $- Al_2Cl_7^-$ (ionic liquid with a molar fraction of aluminum chloride equal to 0.67). For mixtures of these salts, the rule of additive addition of densities and molar volumes was proved, and the molar concentrations of ions present in the mixture were calculated. The dependence of the concentration of each ion both on temperature and on the molar fraction of aluminum chloride can be described by a linear dependence. With increasing temperature, the molar concentrations of each type of ions decrease due to an increase in the molar volume.

Keywords: chloraluminate ionic liquids, low-temperature melts, density, molar volume, molar concentration

REFERENCES

- 1. Pradhan D, Reddy R. G. // Mater. Chem. Phys. 2014. **143**. № 2. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.033
- 2. Hess I.J., Betz J.F. Description of Al deposition plant based on AlCl₃ and LiH soln. in ethyl ether // Met. Fin. 1971. **3**. P. 38–42.
- Simanavičius L., Šarkis A. // Metal. Electrochim. Acta. 2000. 46. P. 499–507. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00537-5
- 4. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Act a. 1994. 39. P. 1427–1431. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85054-2
- Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori M., Ohta T., Uchimoto Y. // J. Power Sources. 2016. 313. P. 9–14. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.062
- Lai P.K., Skyllas-Kazacos M. // J. Electroanal. Chem. 1988. 248. P. 431–440. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85103-9
- Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. // Inorg Chem. 1995. 34. P. 2990–2993. https://doi.org/10.1021/ic00115a029
- Ferrara C., Dall'Asta V., Berbenni V., Quartarone E., Mustarelli P. // J. Phys. Chem. 2017. 121. P. 26607–26614. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07562
- 9. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery // Nanotechnology. 2018. 29. P. 36LT01.
- Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // J. Alloys Compd. 2016. 654. P. 163–170. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.137
- 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. // Electrochim Acta. 2019. 323. P. 134806. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134806
- 12. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Fannin A.A., King L.A., Levisky J.A., Wilkes J.S. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 2609–2614. https://doi.org/10.1021/j150656a037
- 14. Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. // Inorg. Chem. 1983. 22. P. 3870–3872. https://doi.org/10.1021/ic00168a011
- Huang M.-C., Yang C.-H., Chiang C.-C., Chiu S.-C., Chen Y.-F., Lin C.-Y., Wang L.-Y., Li Y.-L., Yang C.-C., Chang W.-S. // Energies. 2018. 11. P. 2760. https://doi.org/10.3390/en11102760
- Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., Wu F. // Mater. Chem. A. 2015. 3. P. 22677– 22686. https://doi.org/10.1039/C5TA06187C
- 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. 88. P. 2614–2621. https://doi.org/ 10.1021/j150656a038
- Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X. // J. Chem. Eng. Data. 2013. 58. P. 32–42. https://doi.org/10.1021/je3004904