

Исследование трехкомпонентной системы Al, Na, Li/Cl для натрий никель-хлоридных аккумуляторов

А. М. Гудыменко, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановский*

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
г. Киев, 03142, Украина, *e-mail: kublan@ukr.net

Поступила в редакцию 16.07.2021

После доработки 09.09.2021

Принята к публикации 14.09.2021

Изучены электропроводность, термохимические и электрохимические свойства системы, состоящей из расплавов трихлорида алюминия и хлоридов натрия-лития, взятых в разных соотношениях. Исследованы электрохимическое поведение ионов Ni^{2+} методом циклической вольтамперометрии и электродвижущая сила в режимах нагревания и охлаждения системы. Найдено, что температура плавления расплавов проходит через минимум при содержании хлорида лития ($x\text{LiCl}$) от 0,23 до 0,35. Показана возможность уменьшения температуры запуска никель-хлоридного аккумулятора при частичной замене хлорида натрия хлоридом лития, а также стабилизация его работы при минимальной температуре 240 °С. Установлена допустимость использования оптимальных составов системы в качестве электролита в натрий никель-хлоридных аккумуляторах. Найдено, что состав $0,5\text{AlCl}_3\text{-}0,23\text{LiCl}\text{-}0,27\text{NaCl}$ имеет минимальные температуру плавления (111 °С) и энергию активации проводимости (8,9 кДж·моль⁻¹), достаточно высокую электропроводность (0,53 См·см⁻¹ при 250 °С).

Ключевые слова: трехкомпонентный расплав, хлориды натрия-лития, никель-хлоридный аккумулятор, электропроводность, электродвижущая сила

УДК 544.6.018.47-039.6

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.2.81>

ВВЕДЕНИЕ

В натрий никель-хлоридных аккумуляторах используются недорогие составляющие – расплавленный натрий, хлорид никеля (II), керамический твердый электролит (бета-глинозем) и расплавленный алюмохлорид натрия $[\text{NaAlCl}_4]$ в качестве жидкого электролита. По многим техническим и технологическим параметрам они могут заменить литий-ионные аккумуляторы: у них достаточно высокая удельная емкость, нулевой уровень саморазряда, они экологически безопасны (основные компоненты натрий никель-хлоридных аккумуляторов экологически мало опасны), герметичны. При низкой стоимости и доступности основных материалов аккумуляторов у них высокие показатели как цикличности (2500–3000 полных циклов), так и удельной энергоемкости (140 Вт·ч/кг и 280 Вт·ч/л), срок службы свыше семи лет, герметичны.

Однако система начинает стабильно функционировать только при высокой температуре электролита >245 °С, на практике такие аккумуляторы требуют прогрева как минимум до 270 °С, в процессе работы изменяется сопротивление электролита. Поэтому интересно было рассмотреть систему, состоящую из хлоридов натрия, лития и трихлорида алюминия для

возможного уменьшения температуры запуска аккумулятора и стабилизации работы при минимальной температуре.

Известно, что расплавы в этой системе в зависимости от состава соответствуют нейтральному ($x\text{AlCl}_3 = 0,5$), основному ($x\text{AlCl}_3 < 0,5$) и кислотному ($x\text{AlCl}_3 > 0,5$) состояниям в широком диапазоне составов и проявляют высокую термическую стабильность. Они сохраняют однородность при температуре 250÷350 °С, что соответствует рабочему диапазону натрий никель-хлоридных аккумуляторов.

При заряде образуется хлорид никеля и высвобождаются два иона натрия, которые, проходя через керамический сепаратор, накапливаются на внешней его стенке. Процесс разряда батареи, сопровождающийся образованием NaCl , переводит состав электролита в исходное состояние:



Протекание обеих реакций не сопровождается какими-либо потерями или образованием побочных продуктов, что позволяет достигать высоких показателей по срокам службы.

Исследования плавкости и термических свойств тройной системы (Al, Na, Li)/Cl в областях стабильной секции $[\text{NaAlCl}_4\text{-LiAlCl}_4]$ выявили низкотемпературные расплавы, которые

могут быть исследованы в качестве перспективных электролитов для натрий никель-хлоридных аккумуляторов.

Термодинамические свойства расплавов $\text{AlCl}_3\text{-MeCl}$ (где Me – щелочной металл) существенно изменяются в районе состава $x\text{AlCl}_3 = 0,5$. Основные расплавы – тугоплавкие и ионные. Кислые расплавы – легкоплавкие, однако давление паров AlCl_3 выше и электропроводность таких расплавов (σ) снижается с увеличением концентрации AlCl_3 . Электропроводность бинарных систем $\text{AlCl}_3\text{-MeCl}$ представлена в [1]. Максимальное значение электропроводности найдено для расплава $0,5\text{AlCl}_3\text{-}0,5\text{NaCl}$ ($0,654 \text{ См/см}$), минимальное – для расплава $0,5\text{AlCl}_3\text{-}0,5\text{KCl}$ ($0,362 \text{ См/см}$), промежуточное – для расплава $0,5\text{AlCl}_3\text{-}0,5\text{LiCl}$ ($0,523 \text{ См/см}$) при 257°C . Такая разница может быть связана с различной поляризационной силой катионов по отношению к комплексному аниону $[\text{AlCl}_4]^-$ [2]. Более высокий поляризационный эффект катионов Li^+ по сравнению с катионами Na^+ может привести к снижению проводимости расплавов, однако замена части NaCl в основном электролите $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ на LiCl может обеспечить лучший перенос веществ, сохраняя координацию комплексного соединения $[\text{NaAlCl}_4]$ и уменьшая концентрацию NaCl за счет добавления LiCl .

Данные по электропроводности тройных и других многокомпонентных систем крайне ограничены. Помимо изученной системы $\text{LiCl-NaCl-KCl-AlCl}_3$ при 5 мас.% AlCl_3 и 0÷20 мас.% LiCl [3], исследовалась только тройная система KCl-NaCl-AlCl_3 как при низких, так и при высоких температурах [1]. Максимальная электропроводность установлена для $\text{AlCl}_3\text{-MeCl}$ при мольном соотношении алюминия и щелочного металла 1:1.

Электропроводность $[\text{LiAlCl}_4]$ [4] определена в диапазоне $25\div 180^\circ\text{C}$ как в твердом, так и в жидком состоянии. В твердом состоянии это соединение является чистым ионным проводником с преобладающей проводимостью (более 99%) по ионам Li^+ со значением величины удельной электропроводности порядка $10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C . Стабильный участок $\text{NaAlCl}_4\text{-LiAlCl}_4$ тройной системы (Na, Li, Al)/Cl был описан в исследованиях [5, 6]. Измерения электропроводности показали, что значения, полученные в случае бинарной системы NaCl-AlCl_3 , в целом были выше, чем полученные в случае исследования тройной системы $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$. Однако максимальная электропроводность была обнаружена при исследовании участка $[\text{NaAlCl}_4] - [\text{LiAlCl}_4]$.

Цель работы – на основании электрохимических исследований по электропроводности (σ), электродвижущей силы ($E_{\text{ЭДС}}$), циклической вольтамперометрии трехкомпонентной хлоралюминатной системы (Al, Na, Li)/Cl выявить возможность использования ее оптимальных составов в качестве электролитов для натрий никель-хлоридных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использованы хлориды щелочных металлов, алюминия и никеля квалификации «х.ч.». Электропроводность (σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) определяли контактным двухэлектродным методом на переменном токе с использованием U-образных капиллярных ячеек из кварцевого стекла. Погрешность измерения электропроводности составила $\pm 3\%$. Электрохимическое поведение ионов Ni^{2+} в системе $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl-NiCl}_2$ исследовалось с применением потенциостата П1-50-1.1, обеспечивающего скорость развертки потенциала до $5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$, и двухкоординатного самописца 307/2, подключенного к трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – никелевая проволока 99,9% Ni^0 толщиной 1,00 мм; электрод сравнения Na^+/Na^0). Масса электролита составила ~ 7 граммов; концентрация NiCl_2 была $1,2\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$. Для определения электродвижущей силы (ЭДС) применялась двухсекционная ячейка (один отсек заполнен Na^0 ; второй – электролитом), которая никелевой проволокой подключалась к Ni-Cd батарее, потенциометру постоянного тока R-37-1 и зеркальному гальванометру. Для калибровки использовался стандартный элемент Вестона. Все эксперименты и измерения проводились в атмосфере аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения проводимости «нейтральных» расплавов тройной системы $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$ представлены на рис. 1.

Для расчета $\sigma = f(t)$ и E_a методом линейной аппроксимации использовалась программа Sigmaplot 10.0. Рассчитанные величины энергии активации проводимости для всех изученных составов тройной системы приведены в таблице.

Проводимость и величина энергии активации электропроводности тройной системы в «нейтральном» состоянии ($x\text{AlCl}_3 = 0,5$) при 250°C приведены на рис. 2 в зависимости от относительной концентрации хлорида лития (по отношению к хлориду натрия). Составы 2 и 3 тройной системы (см. таблицу) можно рассматривать как оптимальные для использования в

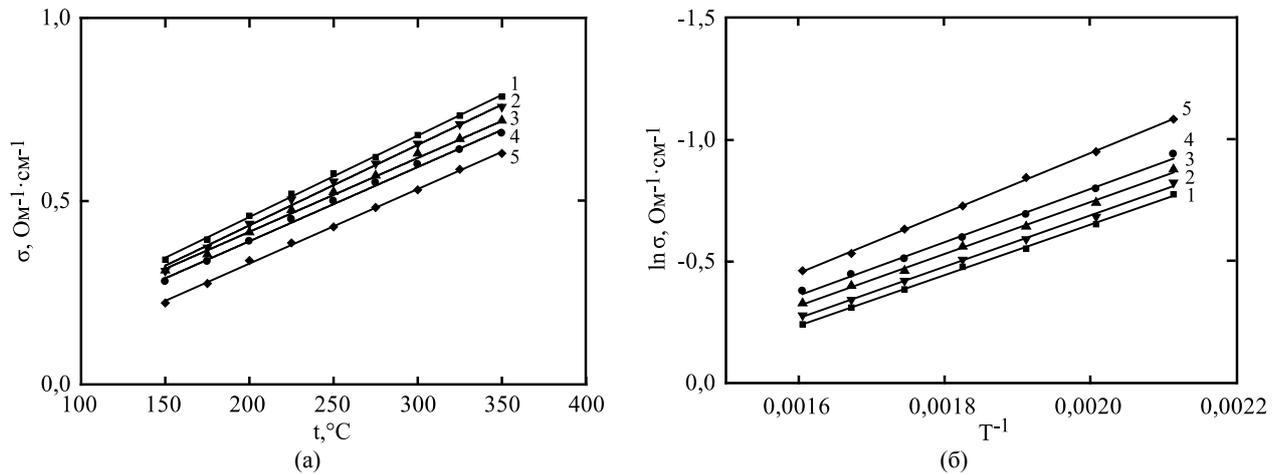


Рис. 1. Политермы электропроводности системы $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$ – исходные – (а), в координатах для определения E_a – (б). Нумерация соответствует нумерации и составам таблицы.

Таблица. Температура плавления и энергия активации электропроводности системы $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$ при 250 °C

№ п/п	Система $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$	Температура плавления	E_a , кДж·моль ⁻¹
<i>«нейтральное» состояние расплава</i>			
1	0,5 AlCl_3 -0,5 NaCl	150 °C	8,6
2	0,5 AlCl_3 -0,1 LiCl -0,4 NaCl	148 °C	8,8
3	0,5 AlCl_3 -0,23 LiCl -0,27 NaCl	111 °C	8,9
4	0,5 AlCl_3 -0,35 LiCl -0,15 NaCl	117 °C	9,2
5	0,5 AlCl_3 -0,5 LiCl	142 °C	9,7
<i>«основное» состояние расплава</i>			
6	0,47 AlCl_3 -0,12 LiCl -0,41 NaCl	133 °C	9,0
7	0,47 AlCl_3 -0,43 LiCl -0,10 NaCl	127 °C	9,2
8	0,45 AlCl_3 -0,40 LiCl -0,15 NaCl	124 °C	8,9
9	0,30 AlCl_3 -0,30 LiCl -0,40 NaCl	203 °C	10,3
<i>«кислотное» состояние расплава</i>			
10	0,55 AlCl_3 -0,25 LiCl -0,20 NaCl	90 °C	9,8

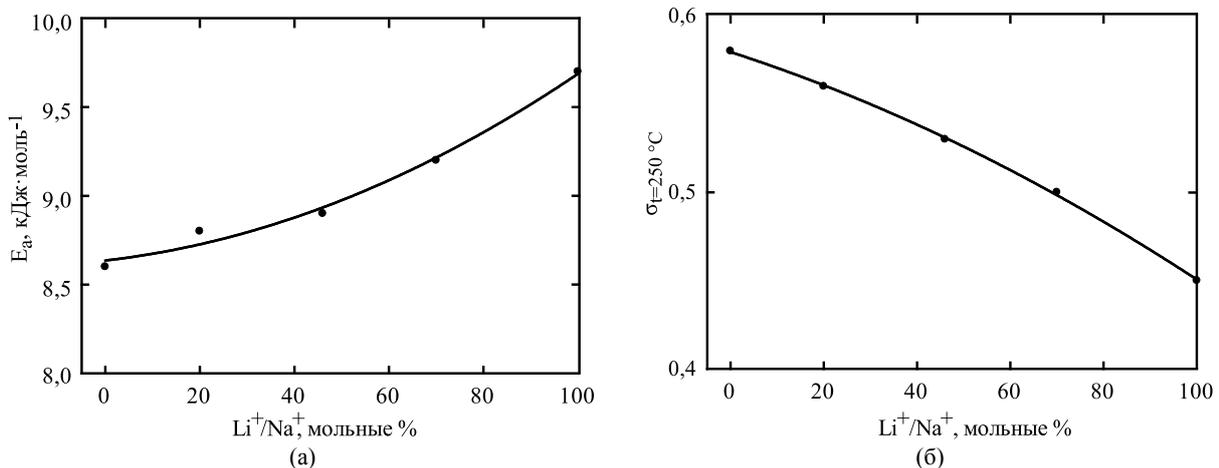


Рис. 2. Зависимость энергии активации – (а) и проводимость тройной системы в «нейтральном» состоянии ($x\text{AlCl}_3 = 0,5$) от концентрации лития в системе LiCl-NaCl при 250 °C – (б).

качестве электролитов в натрий никель-хлоридных аккумуляторах при рабочих температурах $250\div 350\text{ °C}$: снижение электропроводности при замене хлорида натрия на хлорид лития не превышает 10%, при этом состав № 3 имеет минимальную температуру плавления – 111 °C , а также происходит минимальное изменение энергии активации электропроводности.

Анализируя результаты, можно сделать вывод о том, что для расплавов в «нейтральном» состоянии ($x\text{AlCl}_3 = 0,5$) минимальное значение E_a наблюдается для системы, не содержащей хлорида лития, а максимальные значения – для тройной системы при содержании лития ($x\text{LiCl}$) от 0,23 до 0,50. «Основное» и «кислотное» состояния расплава (составы № 9, 10) характери-

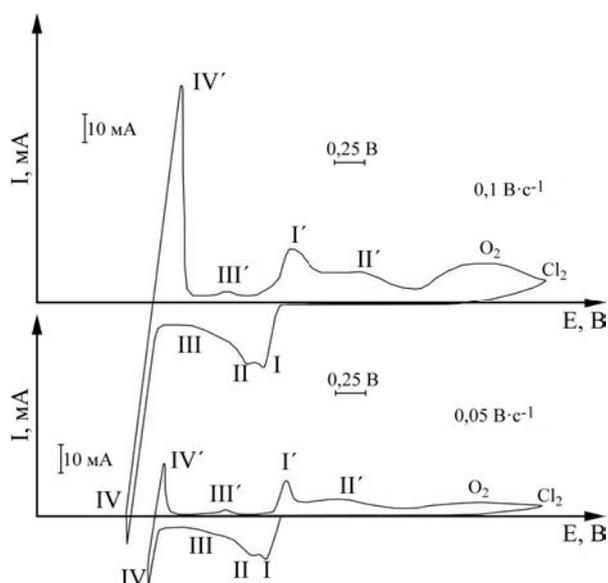


Рис. 3. Цикловольтамперограммы в системе $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl-NiCl}_2$ при температуре 300 ± 5 °C и концентрации NiCl_2 $1,2 \times 10^{-4}$ моль·см $^{-3}$.

зуются максимальной энергией активации электропроводности. Температура плавления расплавов во всех состояниях системы проходит через минимум при содержании хлорида лития ($x\text{LiCl}$) от 0,23 до 0,25. Электропроводность системы при замене хлорида натрия на хлорид лития значительно уменьшается.

Результаты исследования свидетельствуют о существенном влиянии на физико-химические свойства трехкомпонентной системы температуры и кислотно-основных характеристик расплавов.

Циклические вольтамперограммы, снятые в тройной системе, представлены на рис. 3. Пик I, по нашему предположению, соответствует разряду в соответствии с реакцией $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$. Пост пик II, возможно, следует отнести к разряду частиц Ni^{2+} , адсорбированных на поверхности электрода, что объясняется присутствием незначительных примесей ионов O^{2-} в расплаве. Логично, что ионные частицы $[\text{Ni-O}]$ или $[\text{Ni-O-Cl}]$ могут участвовать в общем процессе разряда Ni^{2+} , сдвигая потенциал разряда Ni^{2+} относительно Al или Na электродов в сторону положительных значений. Анодный пик II', который соответствует окислению уже восстановленного и адсорбированного продукта, появляется при более положительных потенциалах, чем пик I' окисления Ni^0 . Небольшой катодный пик III (задержка) и соответствующий анодный пик III' также могут быть отнесены к процессу адсорбции с учетом симметричной формы пика III'.

Для обработки экспериментальных результатов применяли уравнение замедленной диффузии [7]:

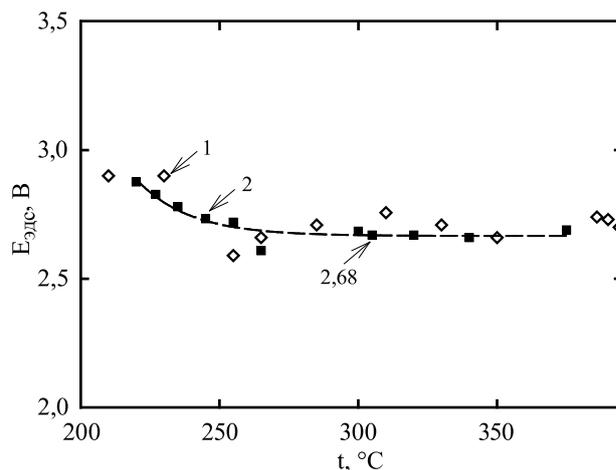


Рис. 4. Зависимость электродвижущей силы от температуры в системе $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl(NiCl}_2)$: 1 (\diamond) – нагревание; 2 (\blacksquare) – охлаждение.

$$i_p = k \left[\frac{n^{3/2} \times F^{3/2}}{R^{1/2} \times T^{1/2}} \right] \times A \times D_{\text{Ox}}^{1/2} \times V^{1/2} \times C_{\text{Ox}}^0, \quad (2)$$

где i_p – ток пика (0,021 и 0,015 A соответственно для скорости сканирования (V) 0,1 и 0,05 $\text{V} \cdot \text{c}^{-1}$); $k = 0,611$ [8]; n – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе ($n = 2$); F – константа Фарадея ($96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$); R – газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T – абсолютная температура (598 °K); A – площадь электрода ($0,353 \text{ см}^2$); D_{Ox} – коэффициент диффузии ионов Ni^{2+} , $\text{см}^2 \cdot \text{c}^{-1}$; C_{Ox}^0 – объемная концентрация $[\text{NiCl}_2]$, равная $1,2 \times 10^{-4}$ моль·см $^{-3}$.

Из уравнения (2) следует, что произведение $i_p \times V^{1/2}$ является постоянной величиной. Среднее значение функции $i_p \times V^{1/2}$, определенное для расплава $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl-NiCl}_2$ при 300 °C при различных скоростях сканирования, составляет $0,068 \pm 0,001 \text{ A} (\text{V/c})^{-1/2}$.

Рассчитанное по уравнению (2) величина коэффициента диффузии ионов никеля составила $1,8 \pm 0,03 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1}$. Это соответствует приведенному в работе [9] значению коэффициента диффузии ионов никеля ($1,8 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1}$) для аналогичной системы (LiCl-KCl при $T = 723 \text{ K}$). Таким образом, пик I соответствует диффузионно-контролируемому разряду по реакции $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$.

Результаты измерения электродвижущей силы ($E_{\text{эдс}}$) представлены на рис. 4. Измерения ЭДС проводились в режимах нагрева и охлаждения. Потенциалы электродных реакций $\text{Na}^0 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \bar{e}$ и $\text{Ni}^0 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$ при стандартных условиях ($t = 25$ °C, $P = 1$ атм) составляют $-2,71 \text{ В}$ и $-0,23 \text{ В}$ соответственно.

Как видно из представленных результатов, режим охлаждения от 300 °С свидетельствует о стабильности значения ЭДС ~ 2,68 В до 240 °С. Полученное напряжение соответствует теоретической разности потенциалов, рассчитанной для химической реакции (1).

ВЫВОДЫ

1. Физико-химические свойства расплавов системы $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl-(NiCl}_2)$ позволяют использовать их в качестве электролитов в натрий-никель-хлоридных аккумуляторах при рабочих температурах 250–350 °С. Оптимальные составы содержат $x = 0,5\text{AlCl}_3$ и $x = 0,10\text{-}0,23\text{LiCl}$ вместо NaCl .

2. Среднее значение ЭДС для исходного гальванического элемента, при использовании режимов нагревания и охлаждения, составляет 2,68 В.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства», проект №7-21, 2021.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janz, G.J., Allen, C.B., Bansal, N.P., Murphy, R.M. and Tomkins R.P., *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems*, NSRDS-NBS 61, Part II, US Dep. of Commerce, National Bureau of Standards, 1979. 432 p.
2. Borisoglebskii, Yu.V., Vetiukov, M.M., Shatova, Z.Yu. and Devyatkin, S.V., Thermodynamic activity of aluminum chloride in molten chlorides of alkali and alkaline earth metals, *Ukr. Chim. Zhurn.*, 1991, vol. 57, no. 1, p. 105.

3. Tu, J., Wang, J., Zhu, H. and Jiao, S., The molten chlorides for aluminum graphite rechargeable batteries, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 821, p. 153285.
4. Weppner, W. and Huggins, R.A., Ionic conductivity of solid and liquid LiAlCl_4 , *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, p. 35.
5. Boiko, O.I., Mustyatsa, O.N., Gudymenko, O.M. and Soloveychic, G.L., Fusibility and electroconductivity in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl}$ system, *XV Russian conf. on physico-chim. and electrochem. molten and solid electrolytes*, Nalchic, Russia, 2010, p. 144.
6. Boiko, O.I., Gudymenko, O.M. and Soloveychic, G.L., Electrolyte and energy storage device. Pat. US 20110127967, June 2, 2011.
7. Галюс, З., *Теоретические основы электрохимического анализа*, М.: Мир, 1974. 552 с.
8. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: John Wiley & Sons, 1980. 483 p.
9. Лебедев, В.А., *Электрохимия расплавов*, Екатеринбург: Изд. Урал. ун., 2019. 132 с.

Summary

The electrical conductivity, thermochemical and electrochemical properties of a system consisting of melts of aluminium trichloride and sodium-lithium chlorides taken in different ratios have been studied. In this system, the electrochemical behaviour of Ni^{2+} ions via cyclic voltammetry and the electromotive force in the modes of heating and cooling of the system were studied. It was found that the melting temperature of the melts passes through a minimum at a lithium chloride ($x\text{LiCl}$) content from 0.23 to 0.35. A possibility of reducing the starting temperature of a nickel-chloride battery with a partial replacement of sodium chloride with lithium chloride is shown, as well as stabilization of its operation at a minimum temperature of 240 °С. An admissibility of using the optimal compositions of the system as an electrolyte in sodium nickel-chloride batteries has been established. It was found that the composition $0.5\text{AlCl}_3\text{-}0.23\text{LiCl}\text{-}0.27\text{NaCl}$ has a minimum melting point (111 °С), a minimum activation energy for conductivity ($8.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and a sufficiently high electrical conductivity ($0.53 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 250 °С).

Keywords: three-component melt, sodium-lithium chlorides, nickel-chloride battery, electrical conductivity, electromotive force