

УДК 544.6.018.462.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (C₄H₉)₃CH₃NBF₄–C_{НАНОАЛМАЗЫ}¹

© 2024 г. И. А. Стебницкий^{a, b}, Н. Ф. Уваров^{a, b}, Ю. Г. Матейшина^{a, b, *}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

В работе представлены результаты исследований структурных, термических и транспортных свойств твердых композиционных электролитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ (где $\text{C}_{\text{НА}}$ – нанодисперсные алмазы, $0 \leq x < 1$, x – мольная доля). Методом Паули показано, что кристаллическая структура низкотемпературной фазы $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ описывается пространственной группой симметрии $P4_2/\text{ncm}$. Обнаружено, что добавление нанодIAMAZНОЙ инертной добавки приводит к увеличению электропроводности композиционного электролита на 4 порядка величины до значения $1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145 °С при $x = 0.98$. Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.99$ при температурах 84 и 127 °С.

Ключевые слова: тетрафторборат трибутилметиламмония, композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857024010037, EDN: GMXURI

SYNTHESIS AND STUDY PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SOLID ELECTROLYTES (C₄H₉)₃CH₃NBF₄–C_{NANODIAMONDS}

© 2024 г. I. A. Stebnitsky^{a, b}, N. F. Uvarov^{a, b}, Yu. G. Mateyshina^{a, b, *}

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru

The paper presents the results of studies of the structural, thermal and transport properties of solid composite electrolytes $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{ND}}$ (where C_{ND} are nanosized diamonds, $0 \leq x < 1$, x is the mole fraction). It has been shown by the Powley method that the crystal structure of the low-temperature phase $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ is described by the space symmetry group $P4_2/\text{ncm}$. It was found that the addition of a nanodiamond inert additive leads to an increase in the electrical conductivity of the composite electrolyte by 4 orders of magnitude up to a value of $1.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 145 °C at $x = 0.98$. The theoretical dependences describe well the experimental data in the concentration range $0 \leq x \leq 0.99$ at temperatures of 84 and 127 °C.

Keywords: tributylmethyammonium tetrafluoroborate, composite solid electrolytes, ionic conductivity

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к твердым электролитам с высокими значениями ионной проводимости, которые можно использовать в различных электрохимических устройствах, растет с каждым годом. В качестве возможных вариантов был определен широкий ряд материалов, например, ион-проводящая керамика, полимерные электролиты, стекла, композиционные электролиты [1–6]. Органические ионные пластические кристаллы (**ОИПК**) как потенциальные твердые электролиты оказались в центре внимания недавно из-за таких своих свойств, как относительно высокие значения ионной проводимости и пластичность [7, 8]. Особенностью таких материалов является их способность деформироваться под приложенным воздействием, сохраняя при этом дальний порядок в кристаллической структуре [9]. Обычно ОИПК образованы ионами, которые достаточно легко реориентируются, что приводит к повышенной локальной ионной подвижности и, следовательно, в некоторых случаях к значительной ионной проводимости [7, 10, 11]. Занимая промежуточное положение между жидкими и кристаллическими веществами (вследствие сохранения формы при повышенной пластичности), ОИПК представляют большой интерес для практических применений. Композиты на основе ОИПК и небольших добавок солей лития демонстрируют очень высокие значения ионной проводимости [12, 13]. В настоящее время материалы на основе пластических фаз органических солей рассматриваются в качестве потенциальных твердых электролитов в литиевых [12–14] или натриевых [15] батареях, топливных элементах [16, 17], суперконденсаторах [18]. Однако зачастую собственная проводимость органических солей в твердом состоянии достаточно низка. Например, соль тетра-*n*-бутиламмония $(C_4H_9)_4NBF_4$ характеризуется преимущественно анионной проводимостью около 10^{-6} См/см в высокотемпературной фазе [19].

Существует несколько подходов для увеличения проводимости ионных кристаллов: за счет допирования примесями, входящими в кристаллическую решетку и с помощью гетерогенного допирования оксидными добавками [1, 2, 20, 21]. В последнем случае причиной повышения проводимости является межфазное взаимодействие ионной соли и инертной добавки, приводящее к образованию обогащенных дефектами или сильно разупорядоченных областей в объеме соли, расположенных вблизи границы раздела соль/инертная добавка. Максимального эффекта удастся

достичь в композиционных твердых электролитах, где используются нанокристаллические оксиды. В недавних работах с помощью такого подхода при использовании высокодисперсных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 удалось достигнуть существенного увеличения значений проводимости органических солей [22–25]. Ранее было обнаружено, что наноалмазы ($C_{НА}$) могут служить в качестве инертной добавки в композиционные твердые электролиты, а ее введение в неорганические соли приводит к существенному увеличению значений проводимости на несколько порядков величины [26–28]. В работе [29] была предпринята попытка использования наноалмазов в композиционных твердых электролитах с органической солью с несимметричным катионом и было показано, что композит состава $0.02(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.98C_{НА}$ характеризуется высокими значениями проводимости $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °С, что на 2 порядка выше, чем у чистой соли. К сожалению, соединение $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ и композиты на его основе обладают высокой проводимостью лишь при повышенных температурах, и при длительной выдержке в этих условиях возможно термическое разложение. Поэтому для практического использования композитов на основе ОИПК желательно брать соль, обладающую высокой проводимостью при более низких температурах. В настоящей работе в качестве такой соли было выбрано соединение с асимметричным катионом тетрафторборат три-*n*-бутил-метиламмония $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$, обладающее относительно низкой температурой плавления и термически стабильное до температур 220 °С. В работе представлены данные по синтезу и изучению физико-химических свойств композитов в системе $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - C_{НА}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных твердых электролитов $(1-x)(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ (x – мольная доля, $0 \leq x < 1$) были взяты тетрафторборат трибутилметиламмония и детонационные наноалмазы марки “УДА-С” производства ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, с удельной поверхностью $S_{уд} = 300 \pm 20$ м²/г. Тетрафторборат трибутилметиламмония был синтезирован по обменной реакции между хлоридом трибутилметиламмония (Sigma Aldrich, 98%) и раствором тетрафтороборной кислоты (Sigma Aldrich, 48 мас.%). Синтез композиционных твердых электролитов осуществлялся смешиванием навесок наноалмазов с раствором соли в этаноле с последующим удалением растворителя. Полученные смеси

прогревали при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч. Масса полученного композита соответствовала сумме масс исходных сухих реагентов, что указывает на отсутствие их термического разложения с выделением газообразных продуктов. Фазовый состав композиционных твердых электролитов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с одномерным детектором Lynx-Eye и K_{β} -фильтром с использованием $\text{Cu-}K_{\alpha}$ -излучения в интервале $5 < 2\theta < 90$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,0195^{\circ}$.

Термические свойства образцов исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на калориметре ДСК-500 (СамГТУ, Россия) при скорости сканирования температуры 10 К/мин.

Исследование электропроводности проводили на таблетках диаметром $d = 6.3\text{--}6.4$ мм и толщиной $h = 0.5\text{--}1.2$ мм, полученных прессованием при давлении 15 ± 5 МПа с электродами в виде припрессованного серебряного порошка. Электрические измерения проводили в форвакууме (остаточное давление $5 \cdot 10^{-2}$ Торр) в диапазоне температур $25\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в режиме ступенчатых изотерм по двухэлектродной схеме с помощью прецизионного измерителя LCR Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот переменного тока 20 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Сопротивление образца (R_b) определяли при каждой температуре путем анализа годографов импеданса $-Z'' = f(Z')$. Значения электропроводности рассчитывали с помощью соотношения $\sigma = R_b^{-1} d S^{-1}$ (d – толщина таблетки; S – площадь поверхности электрода) при каждой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав

Все полученные композиты $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$, где x – мольная доля, были исследованы методом РФА в диапазоне $5 < 2\theta < 90$ (рис. 1). Рефлексы, относящиеся к $\text{C}_{\text{НА}}$, отмечены на дифрактограммах символом * и наблюдаются лишь на составах, содержащих высокую концентрацию нанодiamondов ($x > 0.7$).

Из рис. 1 видно, что рефлексы тетрафторбората трибутилметиламмония присутствуют на дифрактограммах вплоть до состава с $x = 0.9$. Информация о кристаллической структуре $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ отсутствует в базах данных. Для уточнения положения пиков для нескольких вариантов пространственных групп кристаллической решетки

был использован метод Паули [30]. Наилучшее соответствие было получено для пространственной группы $P4_2/nct$ с параметрами решетки $a = b = 15.94\text{ }\text{\AA}$; $c = 13.79\text{ }\text{\AA}$. Более точную информацию о кристаллической решетке, в том числе координаты атомов, можно было бы получить на монокристалле $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$. Работы в этом направлении ведутся в настоящее время. Заметного уширения рефлексов, относящихся к фазе соли, на дифрактограммах не наблюдается (рис. 1а). Рефлексов других фаз не обнаружено (за исключением непроиндексированного рефлекса при $2\theta = 7.5$ град), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита. Заметное снижение интенсивности дифракционных пиков соли с ростом x и полное их исчезновение при $x = 0.99$ указывают на аморфизацию соли при гетерогенном допировании.

Термические свойства

В литературе отсутствуют данные о термических свойствах чистой соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$, кроме указанной у производителя температуры плавления $\sim 152\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31]. Согласно нашим результатам дифференциальной сканирующей калориметрии, у чистой соли наблюдаются 3 эндотермических пика, соответствующих предположительно фазовым переходам из низко- в высокотемпературные фазы $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ при 56 ± 1 , $105 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плавлению при $158 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вплоть до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдалось экзотермических эффектов, которые могли быть связаны с разложением вещества (рис. 2а). Для синтеза композитов была выбрана температура $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой соль находится в расплаве и является стабильной. Процесс формирования композитов был исследован *in situ* методом ДСК, полученные результаты представлены на рис. 2. При первом нагреве исходных смесей $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ наблюдались 3 эндотермических пика при таких же температурах, как и у чистой соли. При втором нагреве тепловые эффекты, связанные с наличием полиморфных переходов соли, не наблюдаются. Тепловой эффект, связанный с плавлением соли, уменьшается с ростом концентрации нанодiamondов и падает до нуля при $x > 0.95$. Параллельно со снижением энтальпии фазовых переходов происходит слабый сдвиг температур плавления в область меньших значений. В литературе подобное поведение связывают с размерным эффектом, т.е. с уменьшением эффективного размера зерен соли, возникающим вследствие растекания соли по поверхности оксида [32, 33].

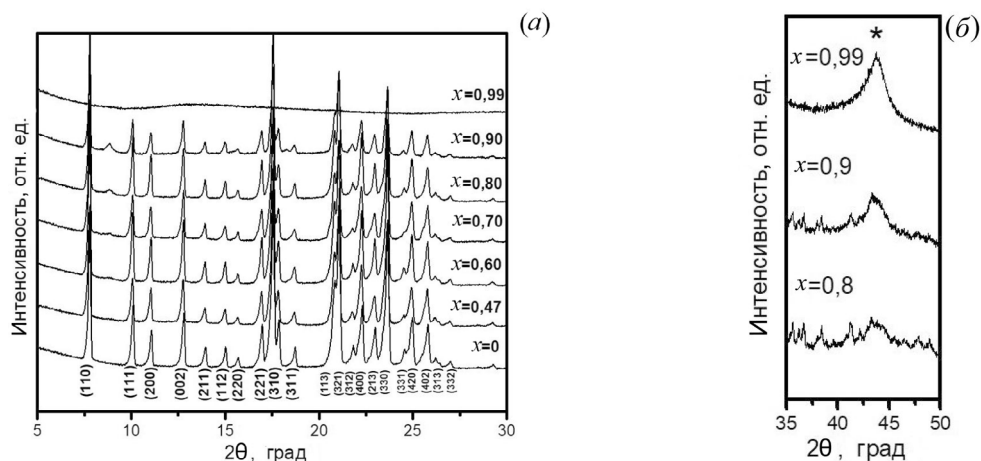


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$. На правом рисунке приведен участок дифрактограммы в области углов $35 < 2\theta < 50$ град, в которой присутствует рефлекс, относящийся к нанодиамам.

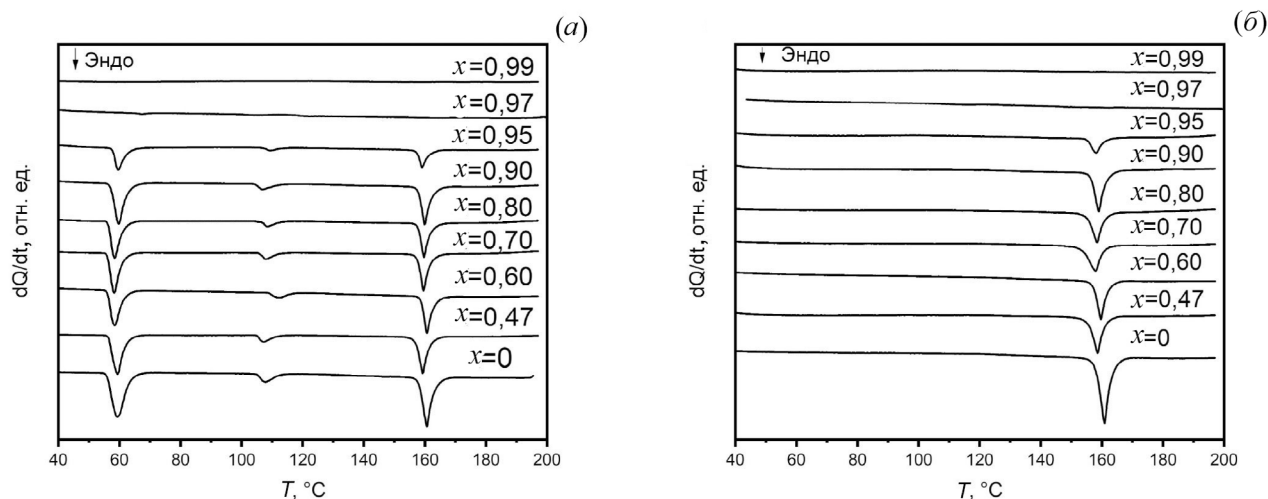


Рис. 2. Кривые ДСК для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$, полученных при первом (а) и втором (б) нагреве.

Результаты количественного анализа зависимости отношения энтальпии плавления ΔH чистой $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ соли и в композитах $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ к $\Delta H_{\text{плавление}}$ ($\Delta H_{\text{плавление}}$ – энтальпия плавления чистой соли) от концентрации нанодиамазов представлены на рис. 3. Анализ данных показал отклонение ΔH от линейной зависимости, ожидаемой для механической смеси соль + нанодиамазы: $\Delta H = \Delta H_{\text{плавление}}(1-x)$, где $\Delta H_{\text{плавление}}$ – энтальпия плавления $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$. С ростом концентрации нанодиамазов тепловой эффект уменьшается и полностью исчезает при $x > 0.95$, что соответствует объемной доле нанодиамазов $f = 0.19$. Такое поведение характерно для композиционных твердых электролитов “ионная соль – инертная оксидная добавка”, в которых соль

находится в стабилизированном интерфейсом аморфном состоянии [34].

Транспортные свойства

Полученные композиционные твердые электролиты состава $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ ($0 \leq x < 1$) были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 4а представлены типичные годографы импеданса, полученные для композитов $0.01(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.99\text{C}_{\text{НА}}$ при 100 и 152 °С. Годографы импеданса имеют форму слегка деформированного полукруга, в области низких частот наблюдается увеличение импеданса, характерное для эффектов электродной поляризации. Для расчета импеданса была выбрана оптимальная электрическая эквивалентная схема, представленная на рис. 4б и включающая последовательное

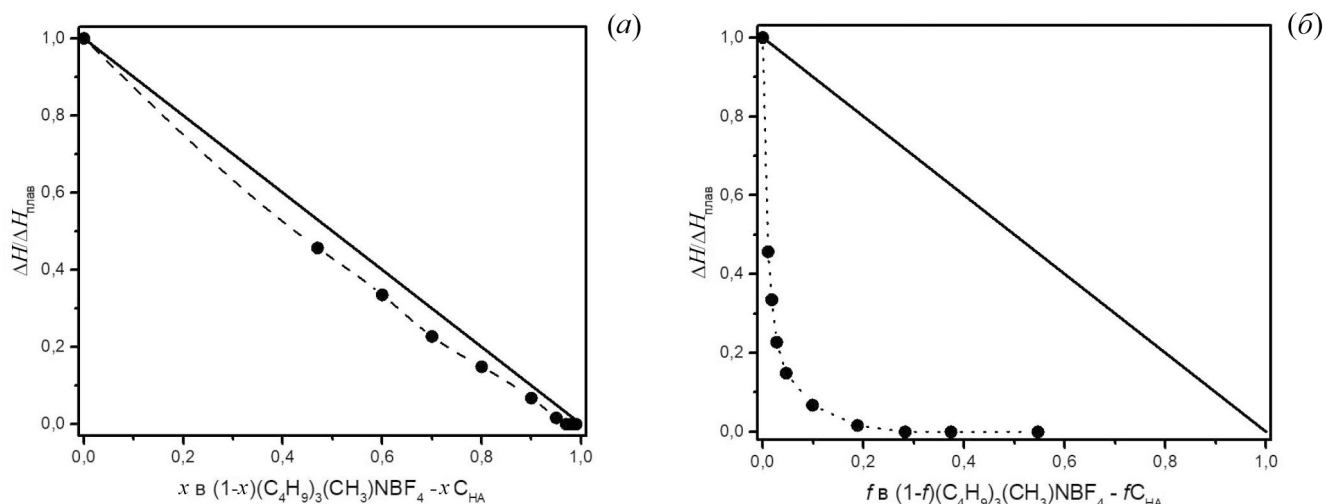


Рис. 3. Экспериментальные значения энтальпии плавления тетрафторобората трибутилметиламмония в композитах $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ (символы) в сравнении с ожидаемой для механической смеси соль + наноалмазы (линия) в зависимости от мольной (а) и объемной (б) доли наноалмазов.

соединение импеданса электролита, в который входят активное сопротивление R_b и элемент постоянной фазы (constant phase element) CPE_b , и электродного импеданса, описываемого элементом постоянной фазы CPE_e .

На основании анализа годографов импеданса были рассчитаны значения сопротивления R_b и проводимости σ при каждой температуре и построены температурные зависимости проводимости.

Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ ($0.47 \leq x < 1$) представлены на рис. 5а.

Перед измерениями образцы прогревались в форвакууме при температуре 150°C в течение 1 ч. Проводимость композитов измеряли на 4 циклах охлаждения-нагрев, при этом значения проводимости хорошо воспроизводились. Для всех составов наблюдалось увеличение значений проводимости композитов с ростом температуры. Для составов с $x < 0.95$ проводимость описывается уравнением Аррениуса. Рассчитанные параметры проводимости (энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя проводимости ($\lg A$)) приведены в табл. 1.

Для композитов с высоким содержанием наноалмазов $x \geq 0.95$ значения проводимости не линеаризуются в аррениусовых координатах. Неаррениусовский характер проводимости объясняется аморфизацией соли при высоком содержании наноалмазов, что согласуется с приведенными выше данными структурного и термического анализа.

Для двух температур 90 и 130°C были построены зависимости проводимости от мольной доли наноалмазов (рис. 5б). При увеличении концентрации гетерогенной добавки до $x = 0.98$ (объемная доля $f = 0.37$) происходит монотонное увеличение проводимости. Максимальное значение проводимости, $\sigma = 1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145°C , наблюдается для композита $0.02(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.98\text{C}_{\text{НА}}$, что на 4 порядка выше, чем у чистой соли. Дальнейшее увеличение концентрации гетерогенной добавки приводит к падению значений проводимости. Обычно максимум проводимости в композиционных твердых электролитах “ионная соль – инертная оксидная добавка” приходится на составы с концентрацией добавки $\sim 30\text{--}60$ об. % [2], при которой достигается максимальное значение площади контакта между компонентами композита.

Проводимость композиционных твердых электролитов на основе органических солей и наноалмазов может быть приближенно рассчитана с помощью уравнения смешения [2]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = \sigma_1^{\alpha(f)}(1 - f - f_s) + \sigma_s^{\alpha(f)}f_s + \sigma_2^{\alpha(f)}f, \quad (1)$$

где σ_1 и σ_2 – проводимости чистых фаз ионной соли и наноалмазов соответственно; σ_s – эффективная проводимость соли вблизи контакта фаз; f – объемная доля наноалмазов, f_s – объемная доля областей, обладающих повышенной проводимостью и локализованных вблизи контакта фаз $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4/\text{C}_{\text{НА}}$, что подробно нами было рассмотрено ранее в работе [29]. Значение f_s оценивалось как для

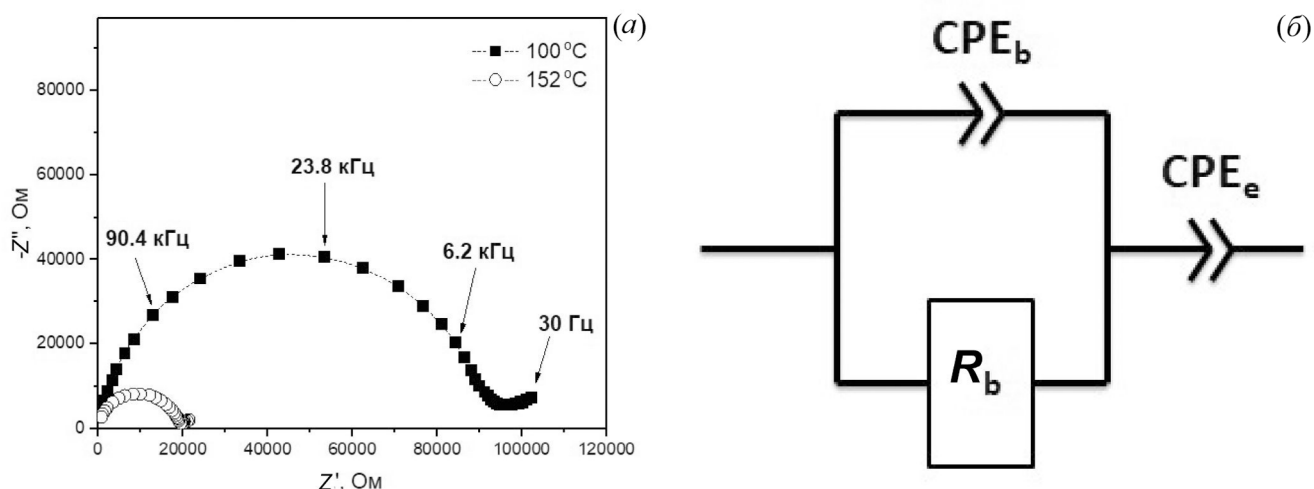


Рис. 4. Годографы импеданса композитов $0.01(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.99\text{C}_{\text{HA}}$, измеренные при температурах 100 и 152 °C. Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных, где R_b – объемное сопротивление образца, CPE_b и CPE_e – элементы постоянной фазы, описывающие геометрическую емкость образца и электродный импеданс, соответственно (б).

Таблица 1. Значения экспериментальных параметров проводимости для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ ($0.47 \leq x \leq 0.9$)

x	0.47	0.6	0.7	0.8	0.9
E_a , эВ	1.05 ± 0.01	0.92 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.96 ± 0.02	0.94 ± 0.02
$\lg A$	9.40 ± 0.10	8.18 ± 0.20	8.10 ± 0.10	9.40 ± 0.10	10.3 ± 0.2

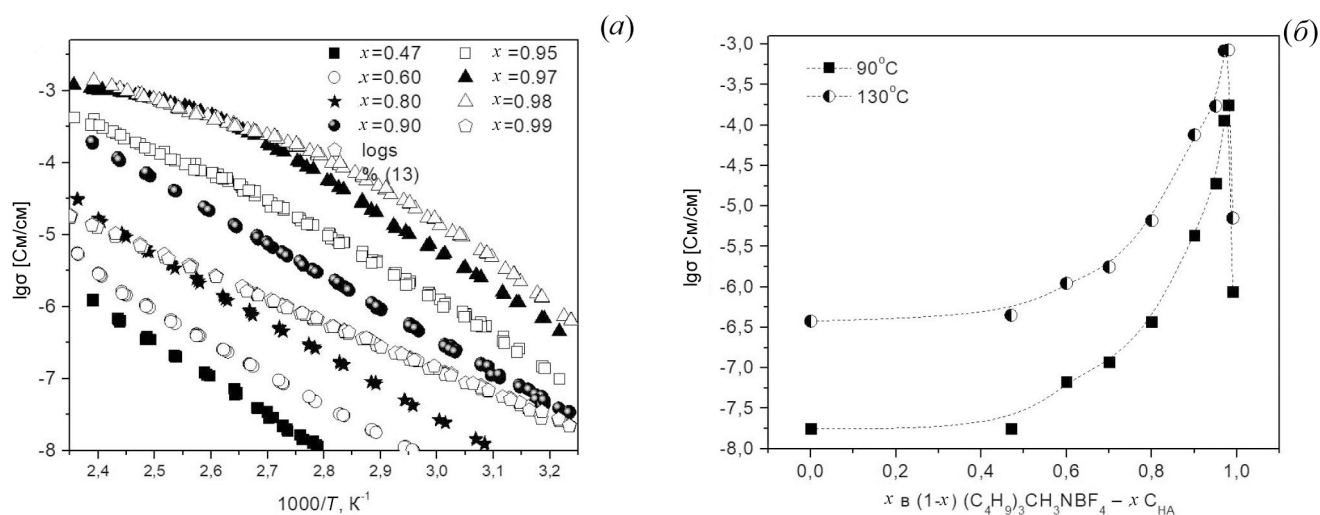


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ (x – мольная доля C_{HA}) (а) и зависимость удельной проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ в зависимости от концентрации наноалмазов C_{HA} в композитах при температурах 90 и 130 °C (б).

статистической смеси компонентов с помощью соотношения: $f_s = \beta\lambda/L_{\text{HA}} \cdot f(1-f) = \beta\lambda \cdot f(1-f)$, где λ – толщина проводящего слоя; L_{HA} – размер частиц наноалмазов; β – геометрический фактор [2]; $\gamma = \beta\lambda/L_{\text{HA}}$. Параметр $\alpha(f)$ определяется с помощью линейной зависимости

$$\alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2 f, \quad (2)$$

где параметры $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита. Проводимость порошка наноалмазов (σ_2) была принята равной 10^{-12} См/см независимо

Таблица 2. Значения параметров, используемых для описания проводимости композитов $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - C_{НА}$, полученные подгонкой теоретических зависимостей при 84 и 127 °С под экспериментальные значения проводимости

Параметр	$T = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$
σ_1 , См/см	$4.48 \cdot 10^{-9}$	$1.37 \cdot 10^{-7}$
σ_s , См/см	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$
γ	3.0 ± 0.1	2.7 ± 0.1
α_1	0.19 ± 0.01	0.15 ± 0.01
α_2	-0.020 ± 0.001	-0.040 ± 0.001

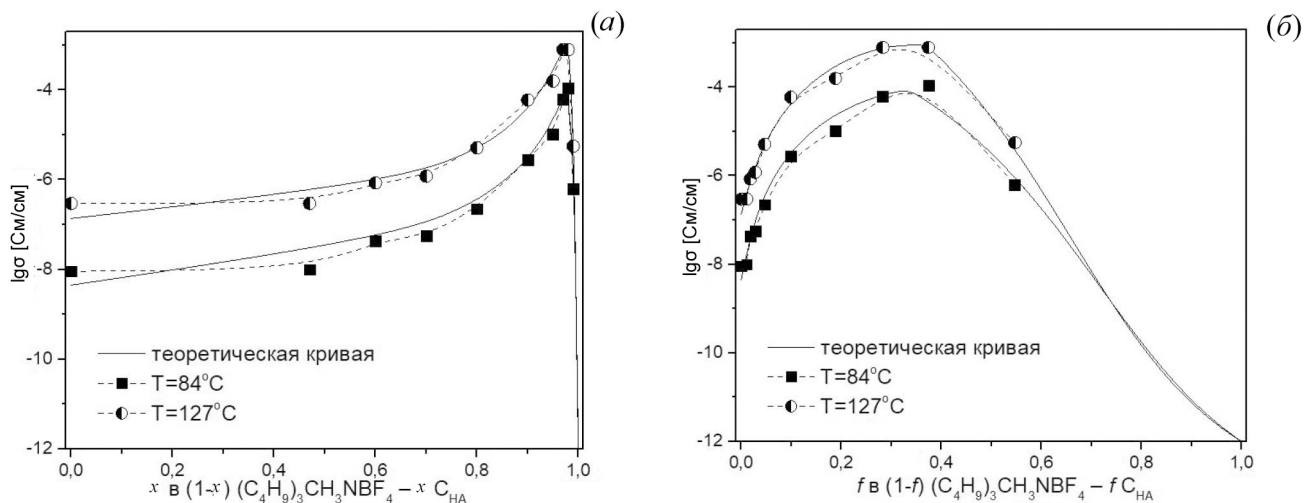


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) концентрационные зависимости удельной проводимости композитов $(1 - x) (C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - x C_{НА}$ от мольной доли (а) и объемной доли (б) наноалмазов для температур 84 и 127 °С.

от температуры. Подгонка проводилась в программе MathCad 14.0, в результате которой были рассчитаны следующие параметры: σ_1 , σ_s , γ , α_1 , α_2 , для двух температур 84 и 127 °С. Расчетные параметры, полученные подгонкой, приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 6, теоретические кривые (линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (символы) для двух температур 87 и 127 °С во всем диапазоне концентраций наноалмазов $0 \leq x \leq 0.99$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были впервые исследованы структурные, термические и транспортные свойства твердых композиционных электролитов $(1 - x) (C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - x C_{НА}$ ($0 \leq x < 1$) в широком диапазоне концентраций. Методом Паули была оценена кристаллическая структура низкотемпературной фазы соли $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ в рамках пространственной группы $P4_2/ncm$ ($a = b = 15.94$; $c = 13.79$ Å).

В композиционных электролитах наблюдается существенное уменьшение энтальпии плавления с ростом концентрации наноалмазов, причем при $x > 0.95$ тепловой эффект полностью отсутствует, что свидетельствует о переходе $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ в аморфное состояние, стабилизированное границей раздела фаз. Гетерогенное допирование $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ наноалмазами приводит к увеличению значений проводимости до 4 порядков, при этом максимальным значением проводимости обладает состав $0.02(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - 0.98C$ ($\sigma = 1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145 °С). Теоретические зависимости, рассчитанные с помощью уравнения смешения, хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.99$ при температурах 84 и 127 °С. Анализ полученных данных указывает на то, что повышенная проводимость композитов определяется наличием аморфной фазы соли в области контакта фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20–13–00302.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. СПб: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., *Solid state ionics* (in Russian), St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ, 2010. 1000 p.]
- Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008, 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2008. 258 p.]
- Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustain*, 2023, in press.
- Xu, L., Li, J., Shuai, H., Luo, Zh., Wang, B., Fang, S., Zou, G., Hou, H., Peng, H., and Ji, X., Recent advances of composite electrolytes for solid-state Li batteries, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 67, p. 524.
- Jian, S., Cao, Y., Feng, W., Yin, G., Zhao, Y., Lai, Y., Zhang, T., Ling, X., Wu, H., Bi, H., and Dong, Y., Recent progress in solid polymer electrolytes with various dimensional fillers: a review, *Mater. Today Sustain*, 2022, vol. 20, 100224.
- Sun, Y-Y., Zhang, Q., Yan, L., Wang, T-B., and Hou, P-Y., A review of interfaces within solid-state electrolytes: fundamentals, issues and advancements, *J. Chem. Eng.*, 2022, vol. 437, part 1, 135179.
- Pringle, J.M., Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 1339.
- MacFarlane, D.R. and Forsyth, M., Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol.13, no. 12–13, p. 957.
- Sherwood, J.N., *The Plastically Crystalline State: Orientationally Disordered Crystals*, John Wiley & Sons, Ltd., 1979, p. 416.
- Huang, J., Hill, A., Forsyth, M., MacFarlane, D., and Hollenkamp, A., Conduction in ionic organic plastic crystals: The role of defects, *Solid State Ion.*, 2006, vol. 177, p. 2569.
- Pringle, J.M., Howlett, P.C., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Organic ionic plastic crystals: recent advances, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 2056.
- MacFarlane, D.R., Huang, J., and Forsyth, M., Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries, *Nature*, 1999, vol. 402, p. 792.
- Zhou, Zh-B. and Matsumoto, H., Lithium-doped, organic ionic plastic crystal electrolytes exhibiting high ambient-temperature conductivities, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1017.
- Howlett, P.C., Shekibi, Y., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Li-Metal Symmetrical Cell Studies Using Ionic Organic Plastic Crystal Electrolyte, *Adv. Eng. Mater.*, 2009, vol. 11, no. 12, p. 1044.
- Basile, A., Hilder, M., Makhlooghiyazad, F., Pozo-Gonzalo, C., MacFarlane, D.R., Howlett, P.C., and Forsyth, M., Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, 1703491.
- Rana, U.A., Forsyth, M., Macfarlane, D.R., and Pringle, J.M., Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 84, p. 213.
- Luo, J., Jensen, A.H., Brooks, N.B., Sniekers, J., Knipper, M., Aili, D., Li, Q., Vanroy, B., Wübbenhorst, M., et.al., 1,2,4-Triazolium perfluorobutanesulfonate as an archetypal pure protic organic ionic plastic crystal electrolyte for all-solid-state fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8 (4), p. 1276.
- Abouimrane, A., Belharouak, I., and Abu-Lebdeh, Y.A., An all-solid-state electrochemical double-layer capacitor based on a plastic crystal electrolyte, *Front. Energy Res.*, 2015, vol. 3, p. 1.
- Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerasimov, K.B., Slobodyuk, A.B., and Kavun, V. Ya., Ion Conductivity of the Plastic Phase of the Organic Salt [(C₄H₉)₄N]BF₄, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 491.
- Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Yu. G., *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis*, Characterization and Applications, in A volume in Advanced Nanomaterials, Vladislav A. Sadykov Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2019, p. 587.
- Maier, J., Ionic conduction in space charge regions, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, vol. 23, p. 171–263.
- Shekibi, Y., Gray-Weale, A., MacFarlane, D.R., Hill, A.J., and Forsyth, M., Nanoparticle Enhanced Conductivity in Organic Ionic Plastic Crystals: Space Charge versus Strain Induced Defect Mechanism, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p.11463.
- Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Rabadanov, K. Sh., Gafurov, M.M., and Gerasimov, K.B., Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes (1 – x) (C₄H₉)₄NBF₄–xAl₂O₃, *Solid State Ion.*, 2022, vol. 378, 115889.
- Adebahr, J., Ciccotillo, N., Shekibi, Y., MacFarlane, D.R., Hill, A.J., and Forsyth, M., The “filler-effect” in organic ionic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO₂, *Solid State Ion.*, 2006, vol. 177, iss. 9–10, p. 827.
- Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakova, A.A., and Mateyshina, Yu.G., Physicochemical

- Properties of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.
26. Mateyshina, Y.G., Alekseev, D.V., and Uvarov, N.F., Ionic Transport in CsNO_2 -Based Nanocomposites with Inclusions of Surface Functionalized Nanodiamonds, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 414.
27. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Transport Properties of LiClO_4 —Nanodiamond Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1037.
28. Mateyshina, Yu., Alekseev, D., and Uvarov, N., The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Mater. Today: Proc.*, 2020, p. 373.
29. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Effect of Nanodiamond Additives on the Ionic Conductivity of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ Organic Salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, no. 7, p. 594.
30. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, vol. 14, p. 357.
31. https://abcr.com/ru_en/ab333813
32. Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, p. 265.
33. Uvarov, N.F., Vanek, P., Yuzyuk, Yu.I., Zelezny, V., Studnicka, V., Bokhonov, B.B., Dulepov, V.E., and Petzelt, J., Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Solid State Ion.*, 1996, vol. 90, p. 201.
34. Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol.15, p. 367.