

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 205–208

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 205–208

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMVL

Научная статья

УДК 544.6.018.462.4

## БИНАРНАЯ СИСТЕМА $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF<sub>4</sub>, ДОПИРОВАННАЯ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, КАК КОМПОЗИТНЫЙ ЛИТИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

А. В. Измоденова<sup>1,2</sup>, А. С. Улихин<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Измоденова Анна Владимировна, <sup>1</sup>лаборант-исследователь, <sup>2</sup>студент, [a.izmodenova@g.nsu.ru](mailto:a.izmodenova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0009-3766-4330>

Улихин Артем Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Аннотация.** Синтезированы композитные твердые электролиты на основе двойной соли тетрафторбората N-диэтилпиперидиния  $[N_{22}pip]BF_4$  и тетрафторбората лития  $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4 - LiBF_4\} - xAl_2O_3$ , исследованы их ионная проводимость и проведены гальваниостатические испытания в симметричной ячейке с электродами из металлического лития. Значения ионной проводимости полученных композитов проходит через максимум при  $\sim 0.3$ , достигая  $6.2 \cdot 10^{-4}$  См/см при 140°C.

**Ключевые слова:** органические ионные пластические соли, композитные твердые электролиты, литиевый электролит

**Благодарности.** Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 12132500065-5.

**Для цитирования:** Измоденова А. В., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Бинарная система  $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF<sub>4</sub>, допированная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как композитный литиевый электролит // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 205–208. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMVL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Binary system $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF<sub>4</sub> doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a composite lithium electrolyte

А. В. Измоденова<sup>1,2</sup>, А. С. Улихин<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Anna V. Izmodenova, [a.izmodenova@g.nsu.ru](mailto:a.izmodenova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0009-3766-4330>

Artem S. Ulihin, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

Nikolai F. Uvarov, [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Abstract.** In this work composite solid electrolytes based on the binary system of N-diethylpiperidinium tetrafluoroborate  $[N_{22}pip]BF_4$  and lithium tetrafluoroborate  $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4 - LiBF_4\} - xAl_2O_3$  were synthesized, their ionic conductivity was studied, and the galvanostatic tests were carried out in a symmetric cell with the electrodes made of metallic lithium. The values of the ionic conductivity of the obtained composites pass through a maximum at  $x \sim 0.3$ , reaching  $6.2 \cdot 10^{-4}$  S/cm at 140°C.

**Keywords:** organic ionic plastic crystals, composite solid electrolytes, lithium electrolyte

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the state assignment to ISSCM SB RAS, project No. 12132500065-5.

**For citation:** Izmodenova A. V., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Binary system  $[N_{22}pip]BF_4$ - $LiBF_4$  doped with  $Al_2O_3$  as a composite lithium electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 205–208 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMV

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Органические соли, обладающие разупорядоченной пластической фазой, сочетают в себе ряд необычных свойств. Расплав таких соединений является ионной жидкостью, обладающей высокими значениями ионной проводимости. Известно, что допирование солей пиперидиния  $C_5H_{10}R_1R_2NX$  ( $R_1, R_2 = CH_3; C_2H_5; C_4H_9; X = BF_4^-, ClO_4^-$ ) солями лития  $LiBF_4$  и  $LiClO_4$  приводит к появлению литий-ионной проводимости, при этом в полученных бинарных системах образуются смешанные соединения, в частности двойная соль состава  $0.6[N_{22}pip]BF_4$ - $0.4LiBF_4$  [1–3]. Следует отметить, что сопротивление подобных электролитных систем при комнатной температуре остается достаточно высоким, что препятствует их использованию в твердотельных электрохимических устройствах.

Известно, что гетерогенное допирование солей лития позволяет существенно увеличить их ионную проводимость. Ранее было показано, что допирование чистых солей пиперидиния оксидом алюминия также приводит к значительному увеличению ионной проводимости [4, 5].

Целью данного исследования является синтез и исследование электропроводности и электрохимических свойств композитных твердых электролитов, полученных допированием состава  $0.7[N_{22}pip]BF_4$ - $LiBF_4$ , нанокристаллическим оксидом алюминия.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления композитных систем предварительно прогретые для удаления сорбированной воды с поверхности

исходные компоненты, тетрафторборат  $N,N$ -диметил-пиперидиния  $C_5H_{10}(C_2H_5)_2NX$  ( $[N_{22}pip]BF_4$ ),  $\gamma$ - $Al_2O_3$  ( $S_{уд.} \sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $LiBF_4$  смешивали в расчетных соотношениях и выдерживали в вакууме при  $150^\circ\text{C}$  в течение 12 часов.

Измерения проводимости бинарной системы проводились из расплава в диапазоне температур  $30$ – $170^\circ\text{C}$ . Для исследования тройных систем были спрессованы диаметром 5 мм и толщиной 0.5–1 мм с серебряными электродами. Прессование проводилось при давлении 400 бар. Проводимость измерялась на переменном токе в диапазоне частот  $30 \text{ Гц} – 1\text{МГц}$  с помощью прецизионного измерителя LCR Meter HP-4284A в вакууме  $5 \cdot 10^{-2}$  торр при температурах  $25$ – $170^\circ\text{C}$ .

Электрохимические исследования проводились в дисковом элементе типоразмера CR2032 на спрессованном диске толщиной 0.5 мм и диаметром 16 мм с прижатыми литиевыми электродами при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Ионная проводимость

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности композитов  $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4$ - $LiBF_4\} - xAl_2O_3$ , где  $x$  – объемная доля оксида. Видно, что для исходной бинарной системы  $0.7[N_{22}pip]BF_4$ - $LiBF_4$  наблюдается три температурных области:

- в области температур ниже  $60^\circ\text{C}$  в системе существуют две твердых фазы – двойная соль  $0.6[N_{22}pip]BF_4$ - $0.4LiBF_4$  и  $N_{22}pipBF_4$ ;

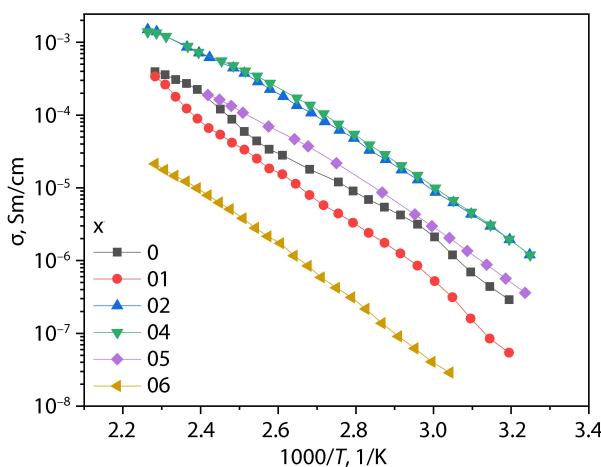


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости композитов  $(1-x)\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  с различной концентрацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры в аррениусовских координатах (цвет онлайн)

Fig. 1. Temperature dependences of the specific conductivity of composites  $(1-x)\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  with different concentrations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Arrhenius coordinates (color online)

- при температуре около 60 °С происходит плавление эвтектики  $\{0.6[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-}0.4\text{LiBF}_4\}\text{-N}_{22}\text{pipBF}_4$ , при этом двойная соль остается частично в твердом состоянии;
- при 145 °С происходит полное плавление и при температурах 145–170 °С все компоненты системы находятся в жидком состоянии.

Проводимость бинарной системы  $0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$  изменяется на три порядка ( $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$  См/см) в диапазоне температур 35–170 °С.

При допировании системы добавкой оксида алюминия наблюдается ряд эффектов. При  $x = 0.1$  фазовые переходы становятся менее явными, однако все же можно выделить три линейные области, характерные для недопированной системы. Снижение проводимости может быть вызвано уменьшением концентрации носителей заряда ввиду сорбции катионов одного типа на поверхности добавки и образования композита ионная соль/оксид обладающего значениями существенно ниже по сравнению с оставшейся в свободном виде бинарной системой. При  $x \geq 0.3$  подобные эффекты отсутствуют. Однако кривые проводи-

мости имеют нелинейный характер во всей области температур. Это свидетельствует о том, что  $0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$  находится в аморфном состоянии на поверхности оксида. Эффект аморфизации соли в композите подтверждается отсутствием тепловых эффектов, связанных с плавлением соли в композитах с  $x \geq 0.3$ . Увеличение концентрации оксида алюминия до значений  $x = 0.3\text{--}0.4$  приводит к росту проводимости на один порядок по сравнению с исходной системой. Наиболее вероятной причиной этого является достаточная концентрация гетерогенной добавки для полной аморфизации двойной соли и формирования протяженной границы раздела фаз двойная соль/оксид. Дальнейшее увеличение концентрации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  до значений  $x = 0.5\text{--}0.6$  приводит к снижению проводимости. Это обусловлено тем, что вся бинарная солевая система находится на поверхности оксида и допирование оксидом алюминия приводит к разрыву переключательной сети.

### Гальваностатические испытания

На рис. 2 приведены кривые гальваностатического циклирования ячейки

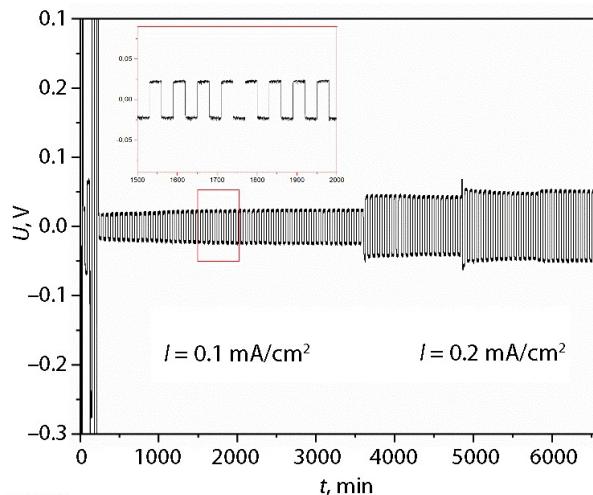


Рис. 2. Кривые гальваностатического циклирования ячейки  $\text{Li}/0.7\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}\text{-}0.3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}$  при плотностях тока 0.1 и 0.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (цвет онлайн)

Fig. 2. Galvanostatic cycling curves of the  $\text{Li}/0.7\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}\text{-}0.3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}$  cell at the current density of 0.1 and 0.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (color online)

Li/0.7{0.7[N<sub>22</sub>pip]BF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub>}–0.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li, полученные при плотностях тока 0.1 и 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. В ходе первых десяти циклов происходит образование устойчивого контакта между границами электрод/электролит, сопровождаемого образованием твердо-электролитного интерфейса. Последующие циклы показывают значения напряжений, которые не превышают 0.05 В при плотности тока 0.1 mA/cm<sup>2</sup> и 0.1 В при плотности тока 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. Это свидетельствует о том, что ионный перенос обусловлен в том числе катионами лития.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиты состава (1 – x){0.7[N<sub>22</sub>pip]BF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub>}–xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где x – объемная доля. Исследованы их транспортные свойства и электрохимические. Значения ионной проводимости полученных композитов проходит через максимум при x ~ 0.3, достигая  $6.2 \cdot 10^{-4}$  См/см при 140°C. Гальванистические испытания симметричной ячейки Li/0.7{0.7[N<sub>22</sub>pip]BF<sub>4</sub>-LiBF<sub>4</sub>}–0.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li при различных плотностях тока свидетельствует о том, что ионный перенос обусловлен в том числе катионами лития.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Electrolytes in the [N<sub>13</sub>pip]ClO<sub>4</sub>-LiClO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for solid state lithium batteries // *Chimica Techno Acta*. 2024. Vol. 11, № 3. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>
2. Mousavi M. P. S., Kashefolgheta S., Stein A., Bühlmann P. Electrochemical Stability of Quaternary Ammonium Cations: An Experimental and Computational Study // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 2, № 163. P. 74–80. <https://doi.org/10.1149/2.0671602jes>
3. Zhu H., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // *Trends in Chemistry*, 2019. Vol. 1, № 1. P. 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.002>
4. Кызласова Д. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Композитные твердые электролиты на основе соли N-метил-N-пропилпиперидиния допированной литием // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 216–220. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ
5. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Influence of the nature of the heterogeneous dopant on the transport and thermodynamic properties of composites based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2024. Vol. 60, № 1. P. 85–92. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>

## REFERENCES

1. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Electrolytes in the [N<sub>13</sub>pip]ClO<sub>4</sub>-LiClO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for solid state lithium batteries. *Chimica Techno Acta*, 2024, vol. 11, no. 3, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>
2. Mousavi M. P. S., Kashefolgheta S., Stein A., Bühlmann P. Electrochemical Stability of Quaternary Ammonium Cations: An Experimental and Computational Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol. 2, no. 163, pp. 74–80. <https://doi.org/10.1149/2.0671602jes>
3. Zhu H., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. *Trends in Chemistry*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.002>
4. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 216–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ
5. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Influence of the nature of the heterogeneous dopant on the transport and thermodynamic properties of composites based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 85–92. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;

принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;

accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025