

УДК 544.6.018.42-16

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ ¹

© 2021 г. А. С. Улихин^{а, *}, Н. Ф. Уваров^{а, б, с}

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

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^сНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Синтезированы композиционные твердые электролиты $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ в широком диапазоне составов. Исследованы их термические, структурные и электропроводящие свойства. Проводимость композитов проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения 7.2×10^{-4} См/см при 150°C для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, а также отсутствие рефлексов тетрабутиламмония тетрафторбората на дифрактограмме для композита, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствуют о том, что при $x \geq 0.9$ $(C_4H_9)_4NBF_4$ находится в аморфном состоянии, и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид.

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

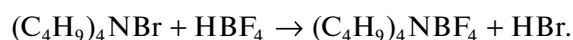
DOI: 10.31857/S0424857021080144

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе имеется крайне мало работ, связанных с исследованием транспортных свойств солей четвертичного аммония R_4NX . Недавно было показано, что у соли тетрафторбората тетрабутиламмония Bu_4NBF_4 в области температур 62–161°C существует ориентационно-разупорядоченная фаза с кубической элементарной ячейкой, которая характеризуется высокой подвижностью анионов BF_4^- и высокой анионной проводимостью [1]. В связи с этим представляет собой интерес разработка твердых электролитов на основе этой соли, в частности композиционных твердых электролитов типа $(C_4H_9)_4NBF_4-Me_xO_y$ с нанокристаллическими оксидами. Такие электролиты могли бы найти применение в твердотельных электрохимических устройствах. В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов $(C_4H_9)_4NBF_4 - \gamma-Al_2O_3$ с добавкой оксида $\gamma-Al_2O_3$, обладающего величиной удельной поверхности 200 м²/г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль $(C_4H_9)_4NBF_4$ синтезировали из 0.1 М водных растворов тетра-н-бутиламмонийбромид (чистота 99%) и тетрафторборной кислоты (чистота 99.9%) по реакции:



Продукт осаждали выпариванием раствора, перекристаллизовывали и сушили при 120°C.

Оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ (удельная поверхность 200 м²/г, спецификация ИКТ-02-6М, производство Catalyst Inc., Новосибирск, Россия) был предварительно выдержан при 600°C в течение 2 ч для дегидратации.

Композиты $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-x\gamma-Al_2O_3$ (где x – мольная доля) были приготовлены из предварительно дегидратированных компонентов. Исходные компоненты были смешаны в расчетных соотношениях в агатовой ступке в сухом перчаточном боксе. Полученные смеси были нагреты в вакуумном сушильном шкафу до 180°C, после чего выдерживались при данной температуре в течение 1 ч, после чего были охлаждены до комнатной температуры. Термические свойства соединений были изучены на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC-200 F3

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

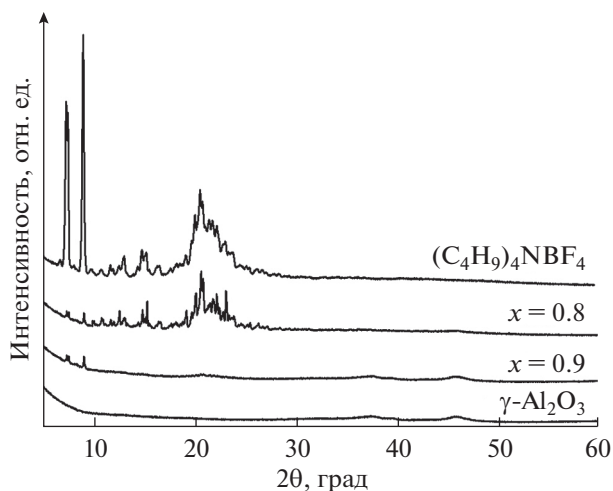


Рис. 1. Рентгенограммы исходных соединений и композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$.

Maia (скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$). Структурные свойства полученных соединений были исследованы методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении. Образцы представляли собой таблетки, спрессованные под давлением 3.5 МПа вместе с двумя порошковыми серебряными электродами. Измерения проводили в вакууме 5×10^{-2} торр в диапазоне температур $30-160^\circ\text{C}$ на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот 30 Гц–1 МГц. Проводимость рассчитывалась путем анализа годографов импеданса в координатах Найквиста $Z''-Z'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа композитов $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$. Из представленных дифрактограмм видно, что при $x = 0.8$ интенсивность рефлексов, соответствующих тетрафторборату тетрабутиламмония заметно снижается по сравнению с чистым соединением, а при концентрации $x = 0.9$ рефлексы ионной соли практически отсутствуют.

Термический анализ

Исследование термических свойств композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что с увеличением концентрации добавки наблюдается уменьшение эндотермического теплового эффекта плавления ионной соли, вплоть до его полного исчезновения при $x = 0.9$ (рис. 2). Отсутствие тепловых эффектов в композитах с $x \geq 0.9$ свидетельствует о

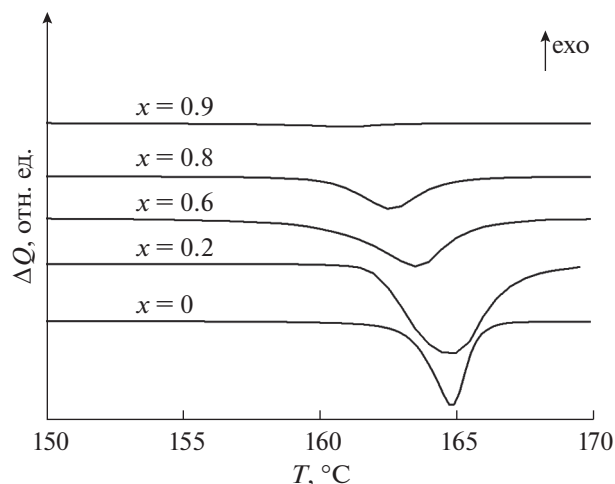


Рис. 2. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии чистой ионной соли и композитов с различной концентрацией оксида алюминия.

том, что вся ионная соль находится в нехарактерном для тетрафторбората тетрабутиламмония аморфном состоянии. Подобный эффект наблюдался ранее в композиционных твердых электролитах, содержащих гетерогенную добавку с величиной удельной поверхности более $200 \text{ м}^2/\text{г}$: $RbNO_3-A$ ($A=Al_2O_3$ [2], SiO_2 [3]), $CsHSO_4-SiO_2$ [4], $AgI-Al_2O_3$ [5–8] $LiClO_4-A$ ($A = Al_2O_3$ [9], MgO [10]), $(CH_3)_2NH_2Cl-Al_2O_3$ [11]. С увеличением количества оксида алюминия в композитах наблюдается смещение эндотермических пиков плавления ионной соли в область низких температур. Данный эффект может быть обусловлен размерным эффектом [12]. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии композитов хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и подтверждают предположение о том, что ионная соль находится на поверхности гетерогенной добавки в аморфном состоянии.

Ионная проводимость

Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ представлена на рис. 3а. Политермы проводимости для наглядности приведены в координатах $\lg(\sigma)-1/T$. Проводимость чистого тетрабутиламмония тетрафторбората изменяется на два порядка (от 10^{-8} до $10^{-6} \text{ См}/\text{см}$) в диапазоне температур $70-130^\circ\text{C}$. При температурах выше 145°C наблюдается резкий скачок проводимости, связанный плавлением ионной соли. Гетерогенное допирование оксидом алюминия приводит к заметному росту ионной проводимости. Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев–охлаждение, что свидетельствует о том, что проводимость обусловлена ионами соли, а не протонами

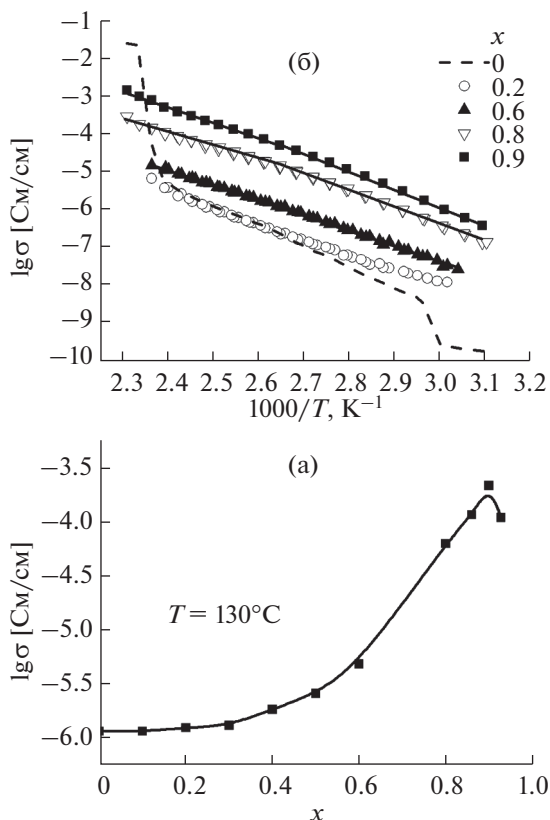


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ (а) и изотерма проводимости при $T = 130^\circ C$ (б).

возможной сорбированной на поверхности композитов воды. Изотерма проводимости $\sigma(x)$ приведена на рис. 3б. Максимум ионной проводимости приходится на композиты с $x \sim 0.9$ мол. доли $\gamma-Al_2O_3$. Удельная проводимость достигает значения 7.2×10^{-4} См/см при $150^\circ C$ для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. При $x = 0.8$ и 0.9 кривые зависимости проводимости – не линейны во всей области температур. При температурах выше $100^\circ C$ наблюдается уменьшение угла наклона кривой проводимости. Параметры ионной проводимо-

сти приведены в табл. 1. Значения рассчитывались из уравнения Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ (A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости) в области температур $100-140^\circ C$.

Относительное изменение проводимости в максимуме составляет $\sigma/\sigma_0 = 1.3 \times 10^2$ и 2.5×10^2 при 140 и $100^\circ C$ соответственно. Гетерогенное допирование приводит к снижению энергии активации проводимости в области температур $100-140^\circ C$. Согласно результатам термического и рентгенофазового анализов, в композитах $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ при концентрациях $x < 0.9$ наблюдается как размерный эффект, так и аморфизация ионной соли на поверхности оксида. При концентрации $x \geq 0.9$ ионная соль переходит в аморфное состояние. Согласно работам [13–15], наиболее сильный эффект от гетерогенного допирования ионной соли нанокристаллическими оксидными добавками наблюдается для композитов, в которых вследствие поверхностного взаимодействия происходит аморфизация ионной соли на поверхности оксида. В случае, когда проводимость в композитах реализуется вдоль границы раздела фаз, максимальный эффект увеличения ионной проводимости наблюдается для композитов с наибольшим количеством межфазных границ “ионная соль/оксид”, что соответствует объемному соотношению ионная соль/оксид $\sim 1/1$.

На основании данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, была проведена оценка концентраций кристаллической и аморфной фаз в зависимости от количества оксидной добавки. Расчет проводился в рамках модели кубических блоков, согласно которой композит может быть представлен в виде плотноупакованных частиц ионной соли и оксида с равномерным распределением между компонентами.

Для оценки были использованы следующие уравнения [15]:

$$f_s = \beta 2(\lambda/L_A) f(1-f), \quad (1)$$

$$f_b = 1 - f - f_s = [1 - f\beta 2(\lambda/L_A)](1-f), \quad (2)$$

Таблица 1. Параметры ионной проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$

Соединение	σ_{100} , См/см	σ_{140} , См/см	$E_{акт}^*$, эВ	$\lg(A, \text{Cm K/cm})$
$(C_4H_9)_4NBF_4$	1.33×10^{-7}	3.07×10^{-6}	1.06 ± 0.02	10.05
$0.8(C_4H_9)_4NBF_4-0.2Al_2O_3$	1.67×10^{-7}	2.86×10^{-6}	0.96 ± 0.02	8.80
$0.4(C_4H_9)_4NBF_4-0.6Al_2O_3$	8.93×10^{-7}	9.57×10^{-6}	0.84 ± 0.02	7.83
$0.2(C_4H_9)_4NBF_4-0.8Al_2O_3$	9.51×10^{-6}	8.65×10^{-5}	0.76 ± 0.02	7.82
$0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$	3.48×10^{-5}	4.13×10^{-4}	0.79 ± 0.02	8.73

* Температурный диапазон $100-140^\circ C$.

где f_b – объемная доля оксидной добавки, f_s – объемная доля аморфной фазы ионной соли, L_A – размер частицы оксида, λ – толщина межфазного аморфного слоя ионной соли, β – геометрический параметр (для кубической частицы – $\beta \approx 3$ при $\lambda/L_A \ll 1$). Объемные доли компонентов композита были рассчитаны исходя из значений плотности $(C_4H_9)_4NBF_4$ и $\gamma-Al_2O_3$ ($\rho((C_4H_9)_4NBF_4) = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho(\gamma-Al_2O_3) = 3.7 \text{ г/см}^3$).

Расчеты показали, что при концентрации оксида алюминия ~0.43 объемной доли (что соответствует 0.9 мол. доли) практически вся ионная соль находится в аморфном состоянии. Полагая размер зерна оксида алюминия ~10 нм (оценка проведена исходя из удельной площади поверхности оксида), можно оценить толщину межфазного аморфного слоя $(C_4H_9)_4NBF_4$ $\lambda \approx 3$ нм. Согласно литературным данным, размеры ионов $(C_4H_9)_4N^+$ и BF_4^- составляют 0.84 и 0.48 нм соответственно [16]. Таким образом, можно предположить, что композит представляет собой плотноупакованный ансамбль частиц оксида алюминия, покрытых тетрафторборатом тетрабутиламмония толщиной в 1–2 монослоя.

Согласно оценке концентраций аморфной и кристаллической фаз тетрабутиламмония тетрафторбората, в композитах $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$, при $x \sim 0.9$ ионная соль находится в аморфном состоянии, что соответствует максимальному количеству границ раздела фаз “ионная соль/оксид”. Таким образом, предполагая, что ионный перенос осуществляется вдоль межфазных границ, максимум ионной проводимости должен приходиться на композит состава $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Это согласуется с результатами исследования проводимости от состава композита (рис. 3б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы композиционные твердые электролиты $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ и исследованы их термические, структурные и электропроводящие свойства. Проводимость композитов проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения $7.2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при 150°C для композита $0.1(C_4H_9)_4NBF_4-0.9Al_2O_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, а также отсутствие рефлексов тетрабутиламмония тетрафторбората на дифрактограмме для композита, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствуют о том, что при $x \geq 0.9$ $(C_4H_9)_4NBF_4$ находится в аморфном состоянии, и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № FWUS-2021-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров, Н.Ф., Исакова, А.А., Булина, Н.В., Герасимов, К.Б., Слободюк, А.Б., Кавун, В.Я. Ионная проводимость пластической фазы органической соли $[(C_4H_9)_4N]BF_4$. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 564. [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 $[(C_4H_9)_4N]BF_4$, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 491.]
2. Uvarov, N.F., Vanek, P., Yuzyuk, Yu.I., Zelezny, V., Studnicka, B.B., Bokhonov, B.B., Dulepov, E., and Petzelt, J., Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $RbNO_3-Al_2O_3$ nanocomposites, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 201.
3. Lavrova, G.V., Ponomareva, V.G., and Uvarov, N.F., Nanocomposite ionic conductors in the system $MeNO_3-SiO_2$ ($Me = Rb, Cs$), *Solid State Ionics*, 2000, vols. 136–137, p. 1285.
4. Ponomareva, V.G., Uvarov, N.F., Lavrova, G.V., and Hairetdinov, E.F., Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4-SiO_2$ system, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 161.
5. Uvarov, N.F., Shastry, M.C.R., and Rao, K.J., Structure and ionic transport in aluminum oxide containing composites, *Rev. Solid State Sci.*, 1990, vol. 4, p. 61.
6. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., and Bratel, N.B., *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 573.
7. Uvarov, N.F., Vanek, P., Savinov, M., Zelezny, V., Studnicka, J., and Petzelt, J., Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in $AgI-Al_2O_3$ composites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 127, p. 253.
8. Tadanaga, K., Imai, K., Tatsumisago, M., and Minami, T., Preparation of $AgI-Al_2O_3$ composites with high ionic conductivity using Al_2O_3 aerogel and xerogel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 4061.
9. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Yu. G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes $LiClO_4-Al_2O_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
10. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $LiClO_4-MgO$. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 755. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Electrochemical properties of composition solid electrolytes $LiClO_4-MgO$, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 707.]
11. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф., Герасимов, К.Б., Исакова, А.А., Матейшина, Ю.Г. Физико-химиче-

- ские свойства композитов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 936. [Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakova, A.A., and Mateishina, 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.]
12. Uvarov, N.F. and Vanek, P., Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites, *J. Mater. Synthesis and Processing*, 2000, vol. 8, p. 319.
 13. Wasserman, B., Martin, T.P., and Maier, J., Electrical properties of the hexagonal modification of lithium iodide, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 1514.
 14. Maier, J., Defect chemistry in heterogeneous systems, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 75, p. 139.
 15. Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 307. [Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Reviews*, 2001, vol. 70, p. 265.]
 16. Sun, G, Song, W., Liu, X., Long, D. Qiao, W., and Ling, L., Capacitive matching of pore size and ion size in the negative and positive electrodes for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 9248.