

УДК 544.6.018.462.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОАЛМАЗОВ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ ¹

© 2022 г. Д. В. Алексеев^{a, b, *}, Ю. Г. Матейшина^{a, b, c, d, **}, Н. Ф. Уваров^{a, b, c}^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия^dСургутский государственный университет, Сургут, Россия

*e-mail: d.alekseev1@list.ru

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

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

В работе представлены исследования транспортных и электрохимических характеристик твердых композиционных электролитов $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-xC_{НА}$ (где $C_{НА}$ – нанодисперсные алмазы марки “УДА-С” с $S_{уд} = 300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$, $0 < x < 1$). Показано, что добавление наноалмазной инертной добавки приводит к увеличению электропроводности (σ) композиционного электролита на 2 порядка до значения $1.7 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 200°C при $x = 0.98$. Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0 < x < 0.98$ при температурах $25\text{--}200^\circ\text{C}$. Методом циклической вольтамперометрии исследована стабильность композиционных материалов в ячейке $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$. Показана принципиальная возможность применения композиционных твердых электролитов с добавками наноалмазов в электрохимических устройствах на примере твердотельного суперконденсатора $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$. Таким образом, было продемонстрировано, что наноалмазы могут рассматриваться как эффективная неоксидная добавка в композитные твердые органические электролиты, используемые в электрохимических устройствах.

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

DOI: 10.31857/S0424857022070039

ВВЕДЕНИЕ

Органические ионные пластические кристаллы представляют собой новый интересный класс твердых электролитов, в которых вследствие поступательного, вращательного или конформационного движения ионов возможны один или несколько переходов твердое состояние–твердое состояние перед плавлением, что способствует повышенной подвижности ионов в твердом состоянии [1–5]. Высокая пластичность таких систем весьма желательна при использовании в электрохимических устройствах, так как способствует улучшению контакта между электродами и электролитом во время заряда/разряда, когда возможны изменения объема материалов [6]. Однако, транспортные свойства органических

солей в твердом состоянии остаются пока еще слабо изученными. Например, в соединении $[(C_2H_5)_4N]N(CN)_2$ наблюдается существенное увеличение проводимости при фазовом переходе из фазы I ($\sim 10^{-8} \text{ См/см}$ при 240°C) в фазу II ($T_{ф.п} \sim 282^\circ\text{C}$) до значений $\sigma \sim 10^{-3} \text{ См/см}$ при $\sim 300^\circ\text{C}$. Предполагается, что крупные катионы случайно разориентируются в фазе I, что приводит к увеличению объема и облегчению транспорта аниона [6]. Было показано, что высокотемпературная фаза $(C_4H_9)_4NBF_4$ характеризуется значением проводимости по анионам $\sim 10^{-6} \text{ См/см}$ при 150°C [7, 8]. Известны способы увеличения проводимости за счет образования дефектов при гетероэпитаксиальном допировании примесями, изменении параметров структуры, гетерогенном допировании нанодисперсными добавками (оксиды, наноалмаз) [9–14]. Попытка увеличить значение проводимости $(C_4H_9)_4NBF_4$ путем гетерогенного допирования оксидом алюминия привела к росту значений

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

проводимости на 2 порядка до 7.2×10^{-4} См/см при 150°C [15]. При переходе к органическим солям с несимметричными катионами, например $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ в композитах $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вероятно, происходит взаимодействие двух протонов с полярными группами на поверхности оксида, что приводит к улучшению адгезии. В результате, в твердых композиционных электролитах $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит значительное снижение энтальпии и температуры плавления ионной соли с ростом концентрации гетерогенной добавки, что объясняется растеканием ионной соли по поверхности оксида, и резкое увеличение ионной проводимости с 9.3×10^{-6} См/см при 160°C для чистой соли до максимального значения 7.0×10^{-3} См/см при 160°C при $x = 0.6$. Поведение органической ионной соли в $(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ типично для композитов, где проводимость осуществляется за счет аморфной фазы, расположенной вдоль границ раздела ионная соль/оксид [16]. Тип носителя заряда в таких системах требует дополнительных исследований. В настоящей работе была предпринята попытка исследования транспортных свойств композиционных электролитов на основе органических солей с несимметричным катионом и инертной добавкой – наноалмазами (C_{HA}): $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-\text{C}_{\text{HA}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных твердых электролитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{HA}}$ (x – мольная доля, $0 < x < 1$) были взяты тетрафторборат триэтилметиламмония и наноалмазы (детонационные наноалмазы марки “УДА-С” производства ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 300 \pm 20$ м²/г). Тетрафторборат триэтилметиламмония был синтезирован по обменной реакции между хлоридом триэтилметиламмония (Sigma-Aldrich, 97%) и раствором тетрафторборной кислоты (“Реахим”, ч., 42 мас. %, $\rho = 1.28$ г/мл). Синтез композиционных твердых электролитов осуществлялся методом пропитки [10] в спирте с последующим прогреванием композитов при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 48 ч, в процессе которого не наблюдалось изменения массы образцов, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между компонентами. 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 CuK_α -излучения в интервале $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.0195^\circ$.

Исследование электропроводности проводили на таблетках диаметром $d = 6.1\text{--}6.2$ 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 в диапазоне температур $25\text{--}200^\circ\text{C}$ в режиме ступенчатой изотермы 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. Значения электропроводности рассчитывали для каждой температуры путем анализа годографов импеданса $-Z'' = f(Z')$. Результаты обрабатывались в программе EIS Spectrum Analyser.

Электрохимические характеристики модельных электрохимических устройств исследовали с твердым электролитом $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{HA}}$ на таблетках с двумя одинаковыми углеродными электродами, изготовленными с помощью метода горячего прессования в течение 1 ч под давлением 10 МПа при температуре 200°C . Для определения электрохимической стабильности в качестве электродов использовалась углеродная ткань (вискозная углеродная ткань “Урал” марки Т-2 производства компании М-Карбо). Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при $T = 200^\circ\text{C}$ и скорости изменения напряжения $v = 5$ мВ/с.

В твердотельном суперконденсаторе (далее $\text{C}_\text{м}/0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{HA}}/\text{C}_\text{м}$) в качестве электродов использовалась смесь электролита $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{HA}}$ с мезопористым углеродом $\text{C}_\text{м}$ (с величиной удельной поверхности $S_{\text{уд}} \approx 1500$ м²/г), синтезированным полимеризацией фенолформальдегидной смолы с добавлением цитрата магния как темплатного агента и дальнейшим термолизом в атмосфере аргона при 900°C [17]. При приготовлении электрода композиционный твердый электролит смешивали с мезопористым углеродом в объемном соотношении 1 : 1. Циклические вольтамперограммы суперконденсатора $\text{C}_\text{м}/0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{HA}}/\text{C}_\text{м}$ были получены при $T = 200^\circ\text{C}$ с помощью прецизионного измерительно-питающего устройства ИПУ-01 при значениях скорости развертки потенциала 5 мВ/с, в диапазоне напряжений от -1.9 до 1.9 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав

Все полученные композиты $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{HA}}$ были исследованы методом РФА в диапазоне $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (рис. 1). Рефлексы, относящиеся к C_{HA} , отмечены на дифрактограммах символом “*” и наблюдаются лишь на составах, содержащих высокую концентрацию наноалмазов ($x > 0.5$).

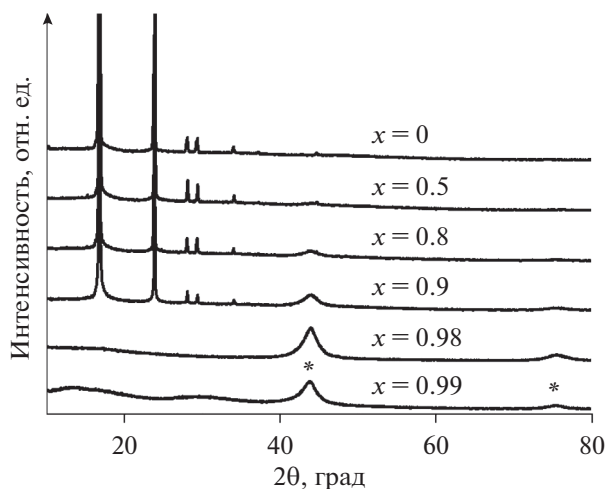


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$.

Из дифрактограмм видно, что рефлексы тетрафторбората триэтилметиламмония присутствуют на дифрактограммах вплоть до состава с $x = 0.9$. Заметного уширения рефлексов, относящихся к фазе соли, на дифрактограммах не наблюдается (рис. 1). Согласно литературным данным, температура плавления чистой соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ равна $T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$ [18]. При исследовании термических свойств композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}$, при температурах в диапазоне $290\text{--}310^\circ\text{C}$, начинаются экзотермические процессы, которые могут быть связаны с разложением соли. Вследствие этого, синтез композитов проводили при существенно более низкой температуре 200°C . Также был проведен эксперимент по исследованию термической стабильности при температуре синтеза. Композит состава $0.6(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.4\text{C}_{\text{НА}}$ был выдер-

жан в течение 48 ч при $T = 200^\circ\text{C}$, при этом потерь массы не наблюдалось.

Транспортные свойства

Полученные композиционные твердые электролиты состава $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 2а представлены типичные годографы импеданса, полученные для композитов $0.5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.5\text{C}_{\text{НА}}$ и $0.1(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.9\text{C}_{\text{НА}}$ при 150°C .

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. 2б и включающая последовательное 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 $\sigma = R_b^{-1}dS^{-1}$ (d – толщина таблетки; S – площадь поверхности электрода) при каждой температуре и построены температурные зависимости проводимости.

Аррениусовы зависимости электропроводности композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ представлены на рис. 3а.

После предварительного прогрева в вакууме проводимость композитов монотонно возрастает с увеличением температуры и хорошо воспроизводится в циклах нагрев – охлаждение. На рис. 3б

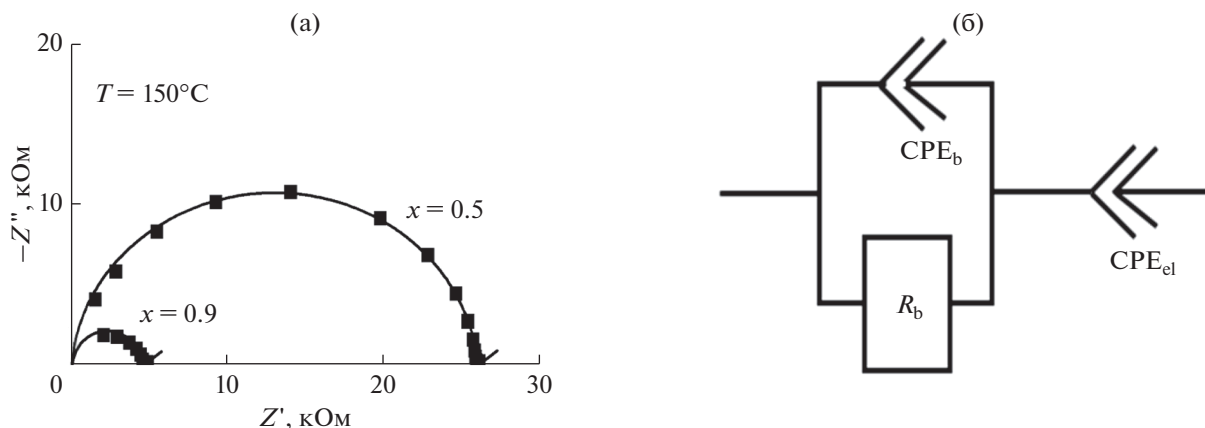


Рис. 2. Годографы импеданса композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$, где $x = 0.5, 0.9$ при 150°C (а). Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных, где R_b – объемное сопротивление, CPE_b и CPE_e – элементы постоянной фазы (б).

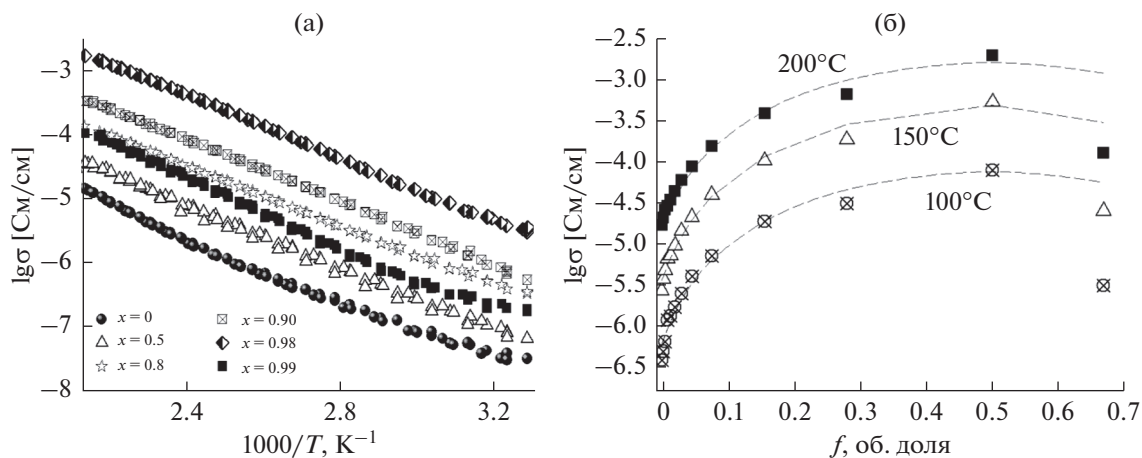


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ (x – мольная доля $\text{C}_{\text{НА}}$) (а) и изменение удельной проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ в зависимости от объемной доли наноалмазов $\text{C}_{\text{НА}}$ в композитах (б).

представлены зависимости проводимости композитов в зависимости от объемной доли $\text{C}_{\text{НА}}$ при температурах 100, 150, 200°C. При увеличении концентрации гетерогенной добавки до $x = 0.98$ (объемная доля $f = 0.5$) происходит монотонное увеличение проводимости. Максимальным значение проводимости, $\sigma = 1.7 \times 10^{-3}$ См/см при 200°C, наблюдается для композита $0.02(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-0.98\text{C}_{\text{НА}}$. Дальнейшее увеличение концентрации гетерогенной добавки приводит к падению значений проводимости. Обычно максимум проводимости в композиционных твердых электролитах наблюдается в области составов с концентрацией инертной оксидной добавки ~30–60 об. % [10], при которой достигается максимальное значение площади контакта между компонентами композита. Такое значение объемной доли гетерогенной добавки типично для композиционных твердых электролитов [12], проводимость которых обусловлена наличием границ раздела фаз ионная соль/оксид.

Проводимость композиционных твердых электролитов может быть приближенно рассчитана с помощью уравнения смешения [10]

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

где σ_1 и σ_2 – проводимости чистых фаз ионной соли и добавки соответственно; σ_s – эффективная проводимость соли вблизи контакта фаз; f – объемная доля добавки. В уравнение (1) входит параметр f_s – объемная доля областей, обладающих повышенной проводимостью и локализованных вблизи контакта фаз $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4/\text{C}_{\text{НА}}$. Для статистической смеси компонентов значение f_s можно оценить с помощью соотношения: $f_s = (\beta\lambda/L_{\text{НА}})f(1-f) = \gamma f(1-f)$, где λ – толщина проводящего слоя; $L_{\text{НА}}$ – размер частиц наноалмазов;

β – геометрический фактор [10]; $\gamma = (\beta\lambda/L_{\text{НА}})$. Параметр $\alpha(f)$ определяется с помощью линейной зависимости

$$\alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2f, \quad (2)$$

где параметры $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита. Для описания всех экспериментальных данных необходимо учитывать также температурные зависимости проводимости. Проводимость порошка наноалмазов, измеренная в прижимной двухэлектродной ячейке, составила менее 10^{-10} См/см, поэтому для оценки было принято, что значение σ_2 равно 10^{-10} См/см и не зависит от температуры. Для расчета объемной проводимости $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ (σ_1) и проводимости межфазных областей (σ_s) использовались уравнения Аррениуса:

$$\sigma_1 = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{A_s}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (4)$$

где A_1, A_s – предэкспоненциальные множители проводимости, E_1, E_s – соответствующие значения энергии активации. Аппроксимация данных проводилась в программе MathCad 14.0. В результате были оценены следующие параметры: $A_1, E_1, A_s, E_s, \gamma, \alpha_1, \alpha_2$, достаточные для получения теоретических зависимостей проводимости во всей исследованной области концентраций и температур. Расчетные параметры, полученные аппроксимацией, приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 3б, теоретические кривые (линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (символы) в интервале тем-

Таблица 1. Значения параметров, используемых для описания проводимости композитов $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-C_{НА}$, полученные подгонкой теоретических зависимостей (1)–(4) под экспериментальные значения проводимости

Параметр	Значение
$\lg(A_1, \text{См/см})$	6.0 ± 0.4
$E_1, \text{эВ}$	0.66 ± 0.02
$\lg(A_S, \text{См/см})$	1.9 ± 0.4
$E_S, \text{эВ}$	0.60 ± 0.02
γ	1.8 ± 0.1
α_1	0.40 ± 0.01
α_2	0.60 ± 0.02

ператур 25–200°C во всем концентрационном диапазоне наноалмазов.

Электрохимические свойства

Методом циклической вольтамперометрии были определены пределы электрохимической стабильности твердого электролита состава $0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}$. Изготовленные с помощью метода горячего прессования твердотельные электрохимические ячейки $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ с электродами из углеродной ткани исследовались при температуре 200°C в диапазоне напряжений от 0 до 3 В при скорости развертки напряжения 5 мВ/с.

По данным циклической вольтамперометрии, представленным на рис. 4а, видно, что в ячейке с графитовой тканью при увеличении напряжении выше 1.9 В наблюдается рост тока, связанный с электрохимическим разложением электролита. Наблюдаемое значение напряжения разложения

несколько ниже соответствующих значений для $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$, находящегося в виде ионной жидкости [19], что может быть связано с наличием примесей, содержащихся в реагентах, используемых для получения тетрафторбората триэтилметиламмония.

Для исследования возможности практического использования композитов в качестве электролита для твердотельных суперконденсаторов была изготовлена симметричная ячейка $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$ с электродами из мезопористого углерода C_M .

Для симметричной ячейки с идентичными электродами, одинаковыми по массе, величины накопленного заряда и емкости определялись по формулам (5) и (6):

$$\Delta Q = \frac{1}{v} \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU, \quad (5)$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta Um} = \frac{2I}{vm}, \quad (6)$$

где $I(U)$ и I – реальное и среднее значения тока, соответственно; m – масса электрода, г; v – скорость развертки (В/с).

Методом циклической вольтамперометрии были проведены исследования ячейки $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$ при $T = 200^\circ\text{C}$ и скоростях развертки напряжения 5, 10, 100 мВ/с. Типичная вольтамперограмма, полученная при скорости развертки напряжения $v = 5$ мВ/с, представлена на рис. 4б. Значения удельной емкости, измеренные при разных скоростях развертки напряжения, представлены в табл. 2.

Относительно низкое значение емкости, полученное для углеродного материала в твердотельных ячейках $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$,

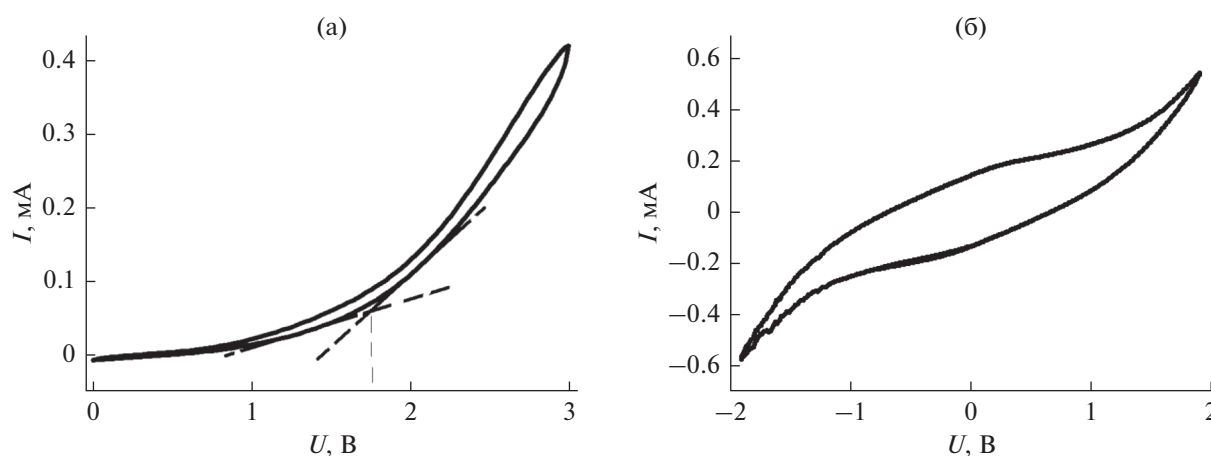


Рис. 4. Вольтамперограммы, полученные для симметричных ячеек $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ (а), $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$ (б), где C_M – мезопористый углерод, при $v = 5$ мВ/с.

Таблица 2. Зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Удельная емкость C , Ф/г
100	4 ± 1
50	8 ± 2
10	23 ± 4
5	40 ± 7

обусловлено недостаточно плотным контактом между мезопористым углеродом и ионной солью, что является типичной проблемой при работе твердотельных суперконденсаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были впервые исследованы транспортные свойства твердых композиционных электролитов $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-xC_{НА}$ ($0 < x \leq 0.99$) в широком диапазоне концентраций. Было показано, что значение проводимости проходит через максимум с ростом концентрации нанодобавки. Максимальным значением проводимости характеризуется состав $0.02(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.98C$ ($\sigma = 1.7 \times 10^{-3}$ См/см при 200°C). Проведены исследования электрохимической стабильности, проведенные с помощью метода ЦВА в ячейках $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ с электродами из углеродной ткани. Показано, что композиционный твердый электролит стабилен в области напряжений до 1.9 В. Методом циклической вольтамперометрии исследован твердотельный суперконденсатор $C_M/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C_M$ с электродами из мезопористого углерода при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ и значениях скорости развертки напряжения 5–100 мВ/с. Значение емкости углеродного материала в твердотельном суперконденсаторе $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$ составило 40 Ф/г при $v = 5$ мВ/с.

Таким образом, в работе впервые были исследованы транспортные свойства, электрохимическая стабильность и проведены первые эксперименты, направленные на создание твердотельных устройств на основе нового типа композиционных твердых электролитов $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-C_{НА}$ с неоксидной добавкой из нанодобавки $C_{НА}$. Продемонстрирована принципиальная возможность использования этих электролитов в твердотельных электрохимических устройствах.

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

- MacFarlane, D.R. and Forsyth, M., Plastic crystal electrolyte materials: new perspectives on solid state ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, nos. 12–13, p. 957.
- Every, H.A., Bishop, A.G., MacFarlane, D.R., Oradd G., and Forsyth, M., Room temperature fast-ion conduction in imidazolium halide salts, *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 11, p. 3031.
- Asayama, R., Kawamura, J., and Hattori, T., Phase transition and ionic transport mechanism of $(C_4H_9)_4NI$, *Chem. Phys. Letters*, 2005, vol. 414, p. 87.
- Hayasaki, T., Hirakawa, S., and Honda, H., Investigation of new ionic plastic crystals in tetraalkylammonium tetrabutylborate, *Z. Naturforsch.*, 2014, Bd 69a, S. 433.
- Matsumoto, K., Harinaga, U., Tanaka, R., Koyama, A., Hagiwara, R., and Tsunashima, K., The structural classification of the highly disordered crystal phases of $[N_n][BF_4]$, $[N_n][PF_6]$, $[P_n][BF_4]$, and $[P_n][PF_6]$ salts (N_n^+ = tetraalkylammonium and P_n^+ = tetraalkylphosphonium), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 23616.
- 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.
- Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerashimov, 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.
- Iskakova, A.A., Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerashimov, K.B., and Mateyshina, Yu.G., Tetrabutylammonium Salts $(C_4H_9)_4N]BF_4$ and $[(C_4H_9)_4N]Br$, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 880.
- Иванов-Шиц, А.К., Мулин, И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб: Изд-во СПбУ, 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, Новосибирск, 2008. 258 с.* [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2008. 258 p.]
- 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 Sci. Ltd., 2019, p. 587.
- 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.
- 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.

14. Mateyshina, Yu., Alekseev, D., and Uvarov, N., The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Materials Today:Proceedings*, 2020, p. 373.
15. Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Ionic Conductivity of Composite Solid Electrolytes $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1015.
16. Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakov, A.A., and Mateishina, Yu.G., Physicochemical Properties of $(CH_3)_2NH_2Cl-Al_2O_3$ Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.
17. Синельникова, Ю.Е. Синтез мезопористых углеродных материалов *Тез. Докл. 30 Зимней Школы по химии твердого тела*, Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2021. С. 34. [Sinelnikova, Yu.E., Synthesis of mesoporous carbon materials, Title, *30 Winter School on Solid State Chemistry* (in Russian), Yekaterinburg: UrFU Publ. House, 2021, p. 34.]
18. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9920428.html?rid=a29b7e9c-4a03-4317-93e5-87d937aecc15>
19. Galinski, M., Lewandowski, A., and Stepniak, I., Ionic liquids as electrolytes: A critical review, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 5567.