

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 216–220

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 216–220

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ

Научная статья

УДК 544.6.018.462.4

КОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СОЛИ N-МЕТИЛ-N-ПРОПИЛПИПЕРИДИНИЯ, ДОПИРОВАННОЙ ЛИТИЕМ

Д. А. Кызласова^{1,2✉}, А. С. Улихин¹, Н. Ф. Уваров¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Кызласова Дарья Александровна, ¹лаборант-исследователь, ²студентка, d.kyzlasova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7136-5339>

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

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, доцент, uvarov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

Аннотация. Изучено влияние концентрации перхлората лития (LiClO_4) на транспортные и термические свойства тройной системы, включающей в себя N-метил-N-пропилпиперидиний перхлорат, высокодисперсный гамма оксид алюминия (удельная площадь поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$) и перхлорат лития. Показано, что полученные композиты термически стабильны как минимум до 190°C . С помощью импедансной спектроскопии было выяснено, что максимум проводимости твердых электролитов составляет $\sim 10^{-5} \text{ См/см}$ при $x(\text{LiClO}_4) = 0.50$ ($T = 40^\circ\text{C}$) и $3 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при $x = 0.55$ ($T = 110^\circ\text{C}$).

Ключевые слова: перхлорат лития, органические ионные пластические соли, композиционные твердые электролиты

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00556.

Для цитирования: 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, № 4. С. 216–220. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt

D. A. Kyzlasova^{1,2✉}, A. S. Ulihin¹, N. F. Uvarov¹

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Daria A. Kyzlasova, d.kyzlasova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7136-5339>

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

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

Abstract. The effect of lithium perchlorate (LiClO_4) on the transport and thermal properties of the ternary system consisting of N-methyl-N-propylpiperidinium perchlorate, highly dispersed γ -aluminum oxide (having the specific surface area of $200 \text{ м}^2/\text{g}$), and lithium perchlorate was investigated. It was shown that the obtained composites exhibited thermal stability up to at least 190°C . Using the impedance spectroscopy method, it was shown that the highest conductivity of solid electrolytes was $\sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ at 40°C , $x = 0.5$, and $3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ at $x = 0.55$ ($T = 110^\circ\text{C}$).

Keywords: lithium perchlorate, organic ionic plastic crystals, composite solid electrolytes

Acknowledgments. This work was carried out with the support of the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00556.

For citation: 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, no. 4, pp. 216–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается тенденция к переходу от жидких электролитов к твердотельным. Это обусловлено тем, что твердые электролиты отличаются механической прочностью, стойкостью к дендритообразованию и повышенной безопасностью по сравнению с жидкими электролитами. Однако они проигрывают жидким по значениям ионной проводимости. На сегодняшний день известны керамические твердые электролиты, значения проводимости которых сопоставимы с жидкими. Например, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ при 50°C имеет удельную проводимость порядка 10^{-2} См/см [1]. Однако существует сложность в организации разветвленной поверхности контакта между электродом и керамическим электролитом. У электрохимических ячеек с подобными электролитами наблюдается высокое контактное сопротивление. Другой тип твердотельных электролитов – полимерные электролиты. Они позволяют организовать хороший контакт с электродом, но при этом зачастую обладают относительно узкой шириной окна электрохимической стабильности. Ожидается, что электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО) будут широко использоваться в твердотельных электрохимических устройствах, где катодный потенциал электрохимической стабильности ПЭО относительно лития не превышает 3.9 В [2].

На сегодняшний день большое внимание уделяется электролитам на основе органических ионных пластических солей (ОИПК), в том числе композитным электролитам на их основе [3]. ОИПК характеризуются наличием высокотемпературной разупорядоченной фазы, широким ок-

ном электрохимической стабильности относительно лития и термической стабильностью в широком диапазоне температур. В расплавленном состоянии ОИПК представляют собой ионную жидкость [4]. К сожалению, проводимость низкотемпературных фаз ОИПК не удовлетворяет значениям, необходимым для использования их в качестве электролита. Известно, что введение литиевой соли приводит к увеличению ионной проводимости низкотемпературной фазы ОИПК за счет вклада литий-ионной проводимости. Однако необходимые для использования в электрохимических устройствах значения не достигаются. Увеличить ионную проводимость можно путем гетерогенного допирования инертными добавками с высокой удельной поверхностью – MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и др. [5–7]. Одним из перспективных представителей ОИПК для использования в качестве электролита является N-метил-N-пропилпиперидиния перхлорат ($[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$).

Ранее было показано, что введение гетерогенной добавки в систему $0.82[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-0.18\text{LiClO}_4$ приводит к увеличению проводимости на три порядка при 80°C [8].

В данной работе было изучено влияние концентрации перхлората лития на транспортные и термические свойства тройной системы $0.5([\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-\text{LiClO}_4)-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез перхлората N-метил-N-пропилпиперидиния и перхлората лития проводился по методике, описанной в работе [8]. Композиты состава $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4$ (где x – мольная доля) были синтезированы

из предварительно дегидратированных перхлората лития и $[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$, которые затем были смешаны в расчётных соотношениях. Полученные бинарные смеси выдерживались при 170°C в вакууме в течение 8 ч [9]. Из полученных бинарных систем были приготовлены смеси с оксидом алюминия в объёмном соотношении 1:1. Полученные смеси выдерживались при 170°C в вакууме в течение 8 ч.

Термические свойства композитов изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК500). Образцы помещались в алюминиевые чашечки и нагревались со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Анализ осуществлялся в атмосфере аргона, который подавался со скоростью 0.05 л/мин. В результатах представлен второй нагрев.

Образцы для исследования транспортных свойств представляли собой диски диаметром 0.5 см и толщиной 0.5 – 1 мм с серебряными электродами, которые были получены прессованием при давлении 400 бар. Измерения проводимости осуществлялись на переменном токе в диапазоне частот 30 Гц – 1 МГц с помощью прецизионного измерителя LCR Meter HP-4284A (CEYUAN, Китай) в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ торр при температурах 25 – 170°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические свойства

Ранее было показано, что гетерогенное допирование бинарной системы $0.82[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – 0.18LiClO_4 высокодисперсным оксидом алюминия ($S_{\text{уд}} \sim 200$ м²/г) приводит к росту проводимости и при этом при содержании γ - Al_2O_3 больше 50% об. тепловые эффекты, связанные с плавлением, отсутствуют. Возможной причиной этого является аморфизация ионной соли на поверхности оксида [8]. Это предположение также было подтверждено методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены кривые, полученные методом ДСК для композитов $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержа-

нием перхлората лития. Видно, что независимо от концентрации перхлората лития тепловых эффектов, связанных со структурными изменениями и плавлением, не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в исследуемых композитах бинарная система $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4$ находится в аморфном состоянии и термически стабильна в диапазоне температур 40 – 190°C .

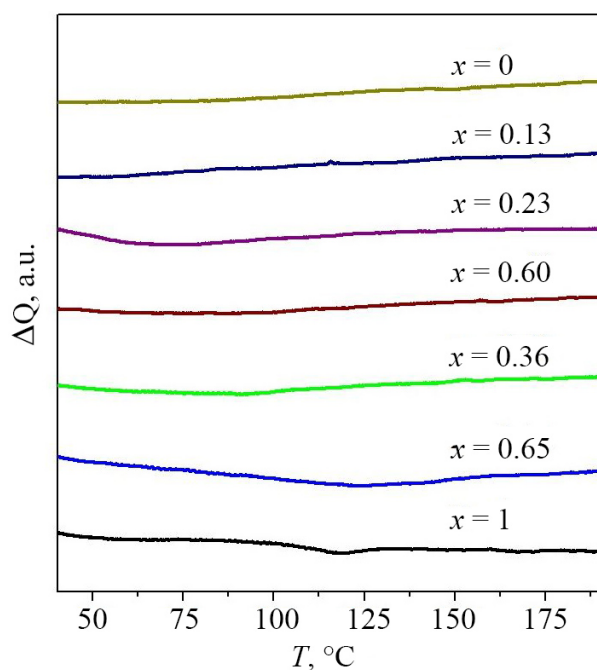


Рис. 1. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для композитов $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (цвет онлайн)

Fig. 1. The differential scanning calorimetry curves for $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ composites (color online)

Транспортные свойства

На рис. 2 представлена зависимость удельной проводимости композитов от температуры в аррениусовских координатах. Видно, что при низких концентрациях перхлората лития кривые проводимости нелинейны во всей области температур. Это обусловлено тем, что вся система $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4$ находится в аморфном состоянии. При высоком содержании добавки температурные зависимости имеют линейный вид.

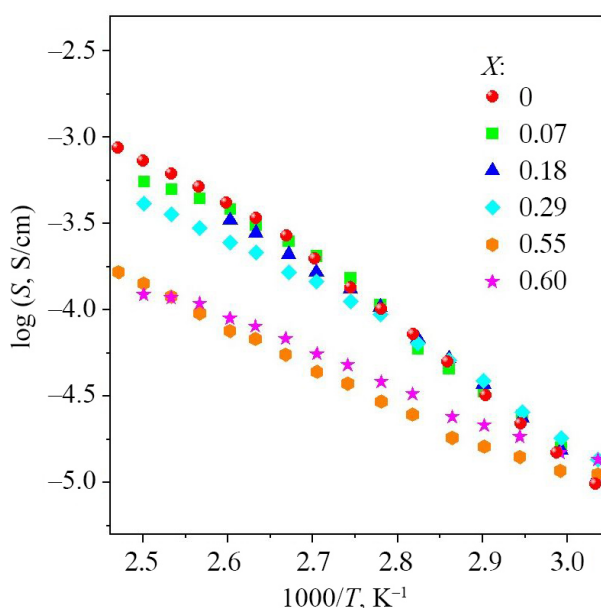


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости композитов $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$ с различной концентрацией $LiClO_4$ от температуры в аррениусовских координатах (цвет онлайн)

Fig. 2. The temperature dependences of conductivity of composites $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$ composites (color online)

На рис. 3 представлена зависимость удельной проводимости от мольной доли $LiClO_4$. Видно, что с увеличением концентрации $LiClO_4$ вплоть до $x \geq 0.5$ изменение проводимости при $T = 110^\circ C$ незначительно, при этом наблюдается тенденция к уменьшению. Это связано с тем, что при $110^\circ C$ органическая пластическая ионная соль представляет собой ионную жидкость и внесение твёрдых добавок значительно снижает подвижность ионов соли. Однако при низкой температуре ($T = 40^\circ C$) с ростом концентрации до $x \sim 0.55$ наблюдается рост проводимости. Это связано с тем, что с ростом концентрации перхлората лития проводимость реализуется как за счет $[N_{13}pip]ClO_4$, так и за счет $LiClO_4$, который локализуется преимущественно на поверхности Al_2O_3 . При высоких концентрациях добавки происходит формирование многофазного композита, состоящего из перхлората лития, оксида алюминия и системы $[N_{13}pip]ClO_4-LiClO_4$, что приводит к тому, что проводимость реализу-

ется в основном за счет $LiClO_4$ находящегося на поверхности гетерогенной добавки.

При низких температурах введение добавки литиевой соли приводит к тому, что появляется вклад литий-ионной проводимости в общую, возрастающий с увеличением концентрации $LiClO_4$ вплоть до $x \sim 0.55$. При $x < 0.2$ и температуре $40^\circ C$ наблюдается плато, которое может свидетельствовать о распределении перхлората лития по поверхности оксида алюминия. Однако при большей концентрации $LiClO_4$ поверхность оксида алюминия не может его вместить, и $LiClO_4$ распределяется по объему композита, формируя смесь $LiClO_4-Al_2O_3$, $[N_{13}pip]ClO_4 \times LiClO_4$ и $[N_{13}pip]ClO_4$. При $x > 0.55$ вся система представляет собой смесь, состоящую из композита $LiClO_4-Al_2O_3$, $[N_{13}pip]ClO_4 \times LiClO_4$ и $LiClO_4$, проводимость которой меньше, так как отсутствует свободная органическая соль, способствующая ионному переносу. Аналогичная ситуация наблюдается и при высокой температуре (при $T = 110^\circ C$ проводимость монотонно спадает до $x = 0.50$, затем стремительно

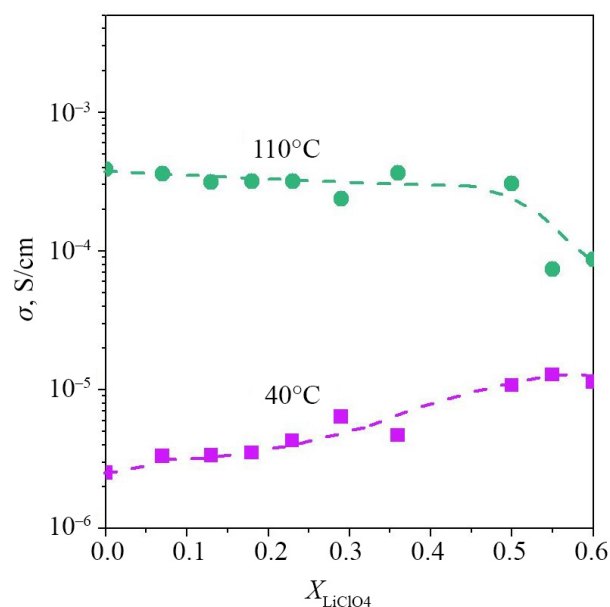


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости композитов $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$ от мольной доли $LiClO_4$ (цвет онлайн)

Fig. 3. The concentration dependences of conductivity of $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$ composites (color online)

снижается более чем на порядок: с 3.1×10^{-4} См/см при $x = 0$ до $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см при $x = 0.55$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы композиты состава $0.5 \{(1-x)[N_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4\}-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, где x – мольная доля. Исследованы их термические и транспортные свойства. При низкой температуре ($T = 40^\circ\text{C}$) максимум удельной проводимости достигается при $x = 0.55$ мольных долей LiClO_4 и составляет $\sim 10^{-5}$ См/см. Выяснено, что при концентрации перхлората лития $x \geq 0.2$ происходит

увеличение вклада литиевой проводимости, что приводит к росту общей проводимости. При $x \geq 0.55$ основной вклад в проводимость обусловлен перхлоратом лития, находящимся на поверхности оксида алюминия. При высокой температуре ($T = 110^\circ\text{C}$) с ростом концентрации LiClO_4 до $x \geq 0.5$ проводимость изменяется незначительно и составляет $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ См/см, однако при $x > 0.5$ наблюдается резкое снижение, что также связано с тем, что основной вклад в проводимость обусловлен перхлоратом лития, находящимся на поверхности оксида алюминия и отсутствием жидкой фазы $[N_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, no. 9, pp. 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
2. Qiu J., Liu X., Chen R., Li Q., Wang Y., Chen P., Gan L., Lee S., Nordlund D., Liu Y., Yu X., Bai X., Li H., Chen L. Enabling Stable Cycling of 4.2 V High-Voltage All-Solid-State Batteries with PEO-Based Solid Electrolyte. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 22, article no. 1909392. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909392>
3. Howlett P. C., Sunarso J., Shekibi Y., Wasser E., Jin L., MacFarlane D. R., Forsyth M. On the use of organic ionic plastic crystals in all solid-state lithium metal batteries. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 204–205, pp. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.012>
4. Basile A., Hilder M., Makhlooghiazad F., Pozo-Gonzalo C., MacFarlane D. R., Howlett P. C., Forsyth M. Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies. *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, no. 17, article no. 1703491. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703491>
5. Mateyshina Y., Stebnitskii I., Shvitsov D., Ilyina E., Ulihin A., Bukhtiyarov A., Uvarov N. Hybrid Nanocomposite Solid Electrolytes $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{-MgO}$. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, no. 13, article no. 10949. <https://doi.org/10.3390/ijms241310949>
6. Ulihin A. S., Uvarov N. F., Rabadanov K. Sh., Gafurov M. M., Gerasimov K. B. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 2022, vol. 378, article no. 115889. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
7. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Effect of the Nature of a Heterogeneous Dopant on the Transport and Thermodynamic Properties of Composites Based on n-Methyl-n-Butylpiperidinium Tetrafluoroborate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 67–72. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>
8. Kyzlasova D., Ulihin A., Uvarov N. Electrolytes for solid state lithium batteries in the $[N_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4\text{-LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system for solid state lithium batteries. *Chimica Techno Acta*, 2024, vol. 11, no. 3, article no. 202411304. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.3.04>
9. Kyzlasova D., Ulihin A., Uvarov N. Phase behavior and electrochemical properties of lithium-doped N-methyl-N-propyl-piperidinium perchlorate. *Ionics*, 2024, 18 October. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 08.11.2024
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 08.11.2024; accepted for publication 08.11.2024