

На правах рукописи

АМИРОВ Ахмед Магомедрасулович

*СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИНАМИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ В НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ИОННЫХ
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в Аналитическом центре коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской Академии Наук.

Научный руководитель: **Гафуров Малик Магомедович**,
доктор физико-математических наук,
заведующий Аналитическим центром
коллективного пользования ФГБУН
Дагестанского федерального
исследовательского центра РАН

Официальные оппоненты: **Хохряков Александр Александрович**,
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник ФГБУН Института металлургии
УрО РАН
Расковалов Антон Александрович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Ведущая организация: **ФГБУН Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН**

Защита диссертации состоится «27» мая 2020 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, актовЫй зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте Института http://www.ihte.uran.ru/?page_id=14077

Автореферат диссертации разослан

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиционные электролиты перспективны в качестве материалов для полностью твердофазных источников тока. В отличие от жидких электролитов, которые часто используются в различных электрохимических устройствах, твердые электролиты обладают важными преимуществами, такими как широкий диапазон рабочих температур, устойчивость к самовозгоранию и взрыву, механическая прочность. Твердые электролиты могут быть получены с помощью гетерофазного наполнения ионных систем, например, допированием солей щелочных металлов тонкодисперсными оксидами. При этом возможно увеличение проводимости соли, как это было обнаружено в 1973 году Лиангом [1].

К настоящему времени накоплен достаточно большой массив экспериментальных результатов по технологии синтеза и изучению, главным образом, электрофизических свойств нанокompозитов состава «соль–оксид». Вместе с тем, область спектроскопических исследований нанокompозитных ионных систем, в частности методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, в работах многих авторов затронута весьма скромно.

Эффект гетерофазного наполнения ионных систем зависит от размера частиц твердого наполнителя. В случае наноразмерных частиц оксида, в силу специфических поверхностных свойств наночастиц, подобные композитные системы приобретают особые свойства, что сопровождается заметными изменениями в целом ряде физико-химических свойств, и в первую очередь, транспортных и структурных свойств ионной соли. В тоже время значительное изменение ионпроводящих свойств системы при «наполнении» одного диэлектрика (ионной соли) другим диэлектриком (оксидные частицы) не нашел однозначного объяснения на атомно-молекулярном уровне. Исследования нанокompозиционных электролитных систем, направленные на получение информации о природе кинетических единиц, динамике ионов в них, вкупе с рентгеноструктурными, электрофизическими измерениями, данными термического и спектроскопического анализа послужат основой для выявления механизмов переноса заряда в подобных системах. А это, в свою очередь, будет способствовать целенаправленному прогнозированию свойств нанокompозиционных электролитных систем и расширит возможности их использования при разработке новых электрохимических устройств.

Объекты исследования – нитраты, допированные гамма оксидом алюминия, можно рассматривать как модельные системы, на которых апробируется метод спектрального анализа. Нитраты щелочных металлов являются удобными модельными системами для изучения влияния различных факторов на ориентационное разупорядочение анионной подрешетки и связанный с ним перенос ионов. К тому же колебательные спектры нитратов и перхлоратов изучены достаточно подробно, что существенно облегчает интерпретацию и анализ спектров соответствующих

композитов. В качестве гетерогенной добавки в данной работе выбран гамма оксид алюминия, который обеспечивает хорошую адгезию ионной соли, химически инертен по отношению к нитратам щелочных металлов, обладает низкой стоимостью и доступностью.

Степень разработанности темы исследования. Большинство проведенных ранее работ в рамках обозначенной темы связаны с исследованием электропроводности композитов на основе солей, допированных различными оксидами. В научной литературе имеется относительно небольшое число работ, посвящённых исследованию эвтектики солей, допированных оксидами. Практически нет работ, посвященных исследованию композитов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света. Информация о структурно-динамических процессах и молекулярно-релаксационных характеристиках ионов в композитах весьма ограничена.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния наноразмерного оксида алюминия на структуру, фазовые переходы, характер динамических взаимодействий частиц и транспортные свойства твердофазных композитных систем на основе нитратов щелочных металлов и бинарных солевых систем с перхлоратом лития.

Указанная цель работы ставит следующие основные задачи:

1. Синтез нанокompозитов $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определение структуры и фазового состава синтезированных композитов.

2. Изучение структурно-динамических особенностей нанокompозитов методами колебательной спектроскопии, расчет молекулярно-релаксационных характеристик колебаний нитрат- и перхлорат-ионов.

3. Исследование влияния наноразмерного оксида алюминия на процессы ориентационной и колебательной релаксации нитрат-иона и ионпроводящие свойства композита $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Научная новизна и теоретическая значимость работы.

Получена температурно-фазовая зависимость спектров комбинационного рассеяния и рассчитаны молекулярно-релаксационные характеристики колебаний нитрат-иона в композитах $(1-x)\text{MNO}_3\text{-xAl}_2\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, и $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3)\text{-xAl}_2\text{O}_3$. Получены спектральные и релаксационные характеристики колебаний нитрат- и перхлорат-ионов в композитах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4)\text{-xAl}_2\text{O}_3$.

Впервые обнаружена стабильная высокотемпературная фаза нитрата калия, которая является сегнетофазой, в композитах состава $(1-x)\text{KNO}_3\text{-xAl}_2\text{O}_3$ и $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3)\text{-xAl}_2\text{O}_3$. Методами рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии установлено, что данная фаза формируется в приповерхностной области частиц оксида алюминия и характеризуется относительным «замораживанием» анионной подсистемы.

Установлено влияние оксида алюминия на процессы ориентационной и колебательной релаксации нитрат-иона в синтезированных нанокompозитах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Ориентационная подвижность нитрат-иона уменьшается, в тоже время скорость релаксации его колебательного возбуждения возрастает.

Установлено, что энтальпии фазовых переходов солей, включая и фазовый переход плавления, значительно уменьшаются во всех синтезированных композитах. Установлены закономерности изменения энтальпии плавления $\text{MNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ от ионного радиуса катиона щелочного металла.

Методом импедансной спектроскопии установлено резкое увеличение ионной проводимости нанокompозита $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с эвтектикой солей $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ и уменьшение энергии активации проводимости.

Практическая значимость работы.

Исследованные в работе нанокompозиты могут рассматриваться в качестве возможных средне- и низкотемпературных электролитов ХИТ. Предложено использование эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ в качестве солевой компоненты композитов.

Предложена и определена удельная энтальпия фазовых переходов соли в составе композита в пересчете на единицу поверхности наноразмерного оксида для оценки влияния природы наноразмерных оксидов на термические свойства солей.

Для исследования композитов состава «ионная соль – инертный оксид» предложен подход, основанный на получении сведений о микроструктуре, молекулярно-релаксационных процессах и динамических взаимодействиях в композитах по данным методов колебательной спектроскопии, на основе анализа которых можно выявить причины изменения электропроводности в нанокompозитах.

Полученные в работе экспериментальные результаты и установленные на их основе закономерности могут быть использованы для прогнозирования физико-химических свойств подобных неисследованных систем.

Методология и методы исследования.

Нанокompозиты были получены механическим смешением расплава соли (солей) с предварительно прогретым гамма оксидом алюминия с последующим спеканием. В работе был использован комплекс современных экспериментальных методов исследования физико-химических свойств синтезированных нанокompозитов, выбор которых соответствует решаемым задачам. Для подтверждения аморфности структуры и определения фазового состава применялся метод рентгенофазового анализа (РФА). Температуры и энтальпии фазовых переходов были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для изучения структурно-динамических особенностей нанокompозитов были применены методы спектроскопии

комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Измерения сопротивления были выполнены методом импедансной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сравнительный анализ результатов экспериментальных данных термических, рентгенофазовых, спектроскопических и электрометрических измерений в чистых и наполненных оксидами солях щелочных металлов.

2. Закономерности изменения КР-спектров и ионпроводящих свойств солевой подсистемы нанокompозитов при допировании гамма оксидом алюминия при различных температурах и фазовых состояниях.

3. Анализ форм контуров колебательных полос, отвечающих внутренним колебаниям молекулярных анионов в нанокompозитах, при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях оксидной добавки, а также соответствующие расчеты параметров релаксации колебательных возбуждений нитрат- и перхлорат-анионов в результате динамических взаимодействий частиц в нанокompозитах.

4. Сведения о кристаллической структуре и фазовом составе индивидуальных и бинарных солей щелочных металлов, допированных наноразмерным оксидом алюминия, при различных концентрациях Al_2O_3 .

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов, адекватных поставленным задачам, воспроизводимостью результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в литературе данными, апробацией результатов в рецензируемых изданиях, а также на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в критическом анализе литературных данных; в синтезе всех исследованных в работе образцов, измерении синтезированных образцов термическими методами, анализе и обработке экспериментальных данных, полученных разными методами исследования и участии в интерпретации полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-18 (Туапсе, пос. Южный – 2015), Пятом «Сибирском семинаре по спектроскопии комбинационного рассеяния света» (Новосибирск – 2015), II Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск – 2015), Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург – 2017), V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» (Махачкала – 2017), 14-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка – 2018), Международной конференции «Фазовые переходы,

критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала – 2019).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных статей (9 из которых в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК) и 9 тезисных докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы.

Материал диссертации изложен на 124 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 18 таблиц, в списке использованной литературы 183 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, аргументирована научная новизна, показана практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен обзор литературы, состоящий из девяти частей. В первых двух частях рассмотрены структура и свойства индивидуальных нитратов щелочных металлов, а также композитные электролитные системы. С третьей по шестой части главы посвящены механизму ионного переноса в твердых телах и нанокompозитах, а также методам получения нанокompозитов. Седьмая и восьмая части посвящены обзору данных по композитам на основе нитратов и перхлоратов щелочных металлов соответственно. В девятой части приведены методы исследования нанокompозитов, некоторые преимущества метода комбинационного рассеяния света в изучении композитных электролитных систем.

Во второй главе описаны использованные в настоящей работе экспериментальные методики. Для синтеза исследованных в работе композитов был использован нанокристаллический оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%, «ABCR») с величиной удельной поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 20 \text{ нм}$.

Кривые ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Дифрактограммы образцов снимались на приборе Empyrean фирмы PANalytical и дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Измерения ИК спектров проводились на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker).

Спектры комбинационного рассеяния солей и композитов измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra (Bruker). Разложение сложных контуров полос в экспериментальных спектрах на компоненты проводили путем аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца с минимизацией абсолютной ошибки по методу Левенберга-Марквардта.

Используя экспериментально найденные значения колебательной временной корреляционной функции (ВКФ), были оценены вклады

однородного δ_n и неоднородного δ_i уширения линии полносимметричного валентного колебания ν_1 нитрат- и перхлорат-аниона в спектрах КР композитов различного состава при разных температурах и фазовых состояниях [2-4], определены времена колебательной релаксации τ_v , ориентационной релаксации τ_{IR} , угловой шаг диффузии ϵ молекулярных анионов.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные результаты, их объяснение и обсуждение.

На рисунке 1 представлены кривые ДСК нанокompозитов на основе нитрата лития $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Температура фазового перехода нитрата лития, связанная с плавлением, для низких концентраций оксида практически не зависит от x и остается постоянной. В отличие от температуры соответствующая энтальпия фазового перехода, которая пропорциональна площади пика, резко уменьшается с ростом x . При $x \geq 0.7$ на кривой ДСК практически не наблюдается теплового эффекта, указывающего на присутствие в композите кристаллического нитрата лития, что может свидетельствовать о возможной аморфизации нитрата лития.

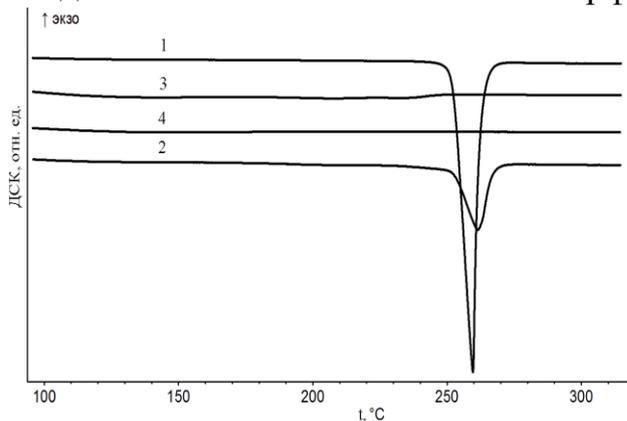


Рис. 1. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. 1 – $x=0$; 2 – $x=0.3$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.7$

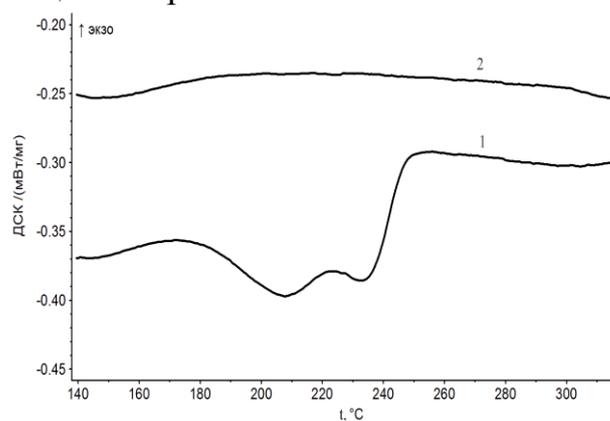


Рис. 2. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x=0.5$ (1) и 0.7 (2)

В случае содержания в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 мол.% оксида алюминия можно сказать, что температура плавления нитрата лития в композитах уменьшается до 224°C (рис. 2). Но в то же время на ДСК кривой видно, что при температуре приблизительно 185°C наблюдается новый фазовый переход, сливающийся или переходящий в фазовый переход при температуре 224°C . Даже если посчитать суммарную энтальпию фазового перехода, начавшегося при температуре 185°C , она значительно меньше, чем для чистого LiNO_3 (таблица 1).

Таблица 1. Температура и энтальпия фазовых переходов нитрата лития в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

x , мол. %	$T_{пл}$, $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
0	252.2	365.6
30	252.6	196.5
50	224.3	22.8

Значительное уменьшение энтальпии плавления нитрата лития можно объяснить уменьшением кристалличности, т.е. аморфизацией соли и, таким образом, превращением соли частично или полностью в аморфное состояние.

Образование новых химических соединений в композите исключено, что подтверждено рентгенофазовым анализом композита (рис. 3).

На рис. 3 видно, что с ростом концентрации оксида Al_2O_3 увеличивается значение фона, происходит увеличение полуширин пиков, падают разрешение и абсолютные значения интенсивностей пиков, увеличивается степень аморфности образцов. Уширение пиков во всем диапазоне измеренных углов говорит об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках при добавлении значительного количества оксида алюминия. Для этих композитов была оценена степень кристалличности. Степень кристалличности для композита с $x=0.5$ составила менее 60%, с $x=0.7$ – менее 40%. Также были оценены размеры кристаллитов $LiNO_3$ в обоих образцах методом Дебая-Шеррера. Для композита с $x=0.5$ оценочные размеры микрокристаллитов составили 110-140 нм, для состава с $x=0.7$ – 50-70 нм.

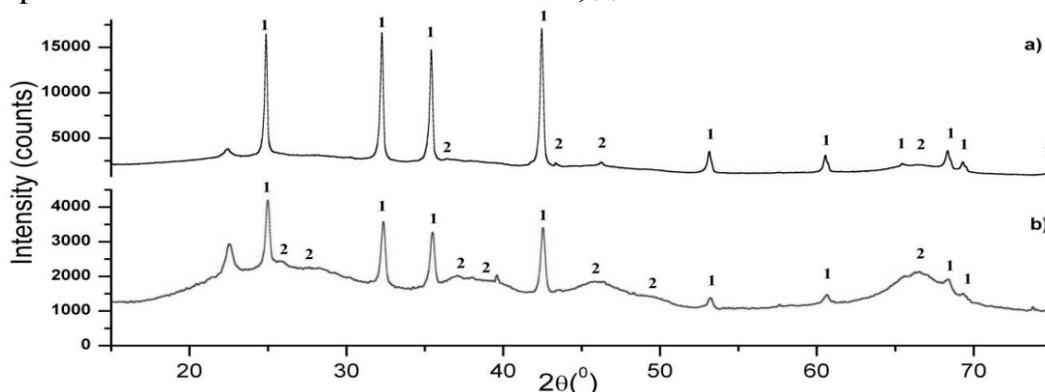


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы нанокompозитов $(1-x)LiNO_3-xAl_2O_3$ при $x=0.5$ (a) и $x=0.7$ (b) с наложением пиков $LiNO_3$ и Al_2O_3 , взятых из базы ICDD PDF4+. 1 – пики $LiNO_3$, соответствующие карте PDF 04-010-5519, 2 – пики Al_2O_3 , соответствующие карте PDF 00-056-0457

Молекулярный анион NO_3^- (симметрия D_{3h}) характеризуется следующими колебаниями: ν_1 – валентное полносимметричное колебание ($\sim 1070\text{ см}^{-1}$), ν_2 – внеплоскостное деформационное колебание ($\sim 820\text{ см}^{-1}$), ν_3 – дважды вырожденное асимметричное валентное колебание ($\sim 1300\text{ см}^{-1}$), ν_4 – дважды вырожденное деформационное колебание ($\sim 720\text{ см}^{-1}$). В настоящей работе детально проанализирована форма контура линии ν_1 в спектре КР исследуемых систем. Выбор этой линии обусловлен тем, что она наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, возмущающих нитрат-анион в композиционных системах, и форма его контура определяется процессами колебательной релаксации нитрат-аниона.

Отметим сложное строение контура полосы ν_1 в спектрах КР композита $LiNO_3-Al_2O_3$ (рис. 4). Это может подтверждать вышевысказанное предположение о формировании в структуре композита аморфной фазы.

Потому низкочастотную компоненту с $\nu_1 \sim 1065 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой сильно увеличивается с ростом концентрации наночастиц оксида алюминия, мы приписываем колебаниям нитрат-ионов, локализованных в приповерхностной области частиц оксида алюминия.

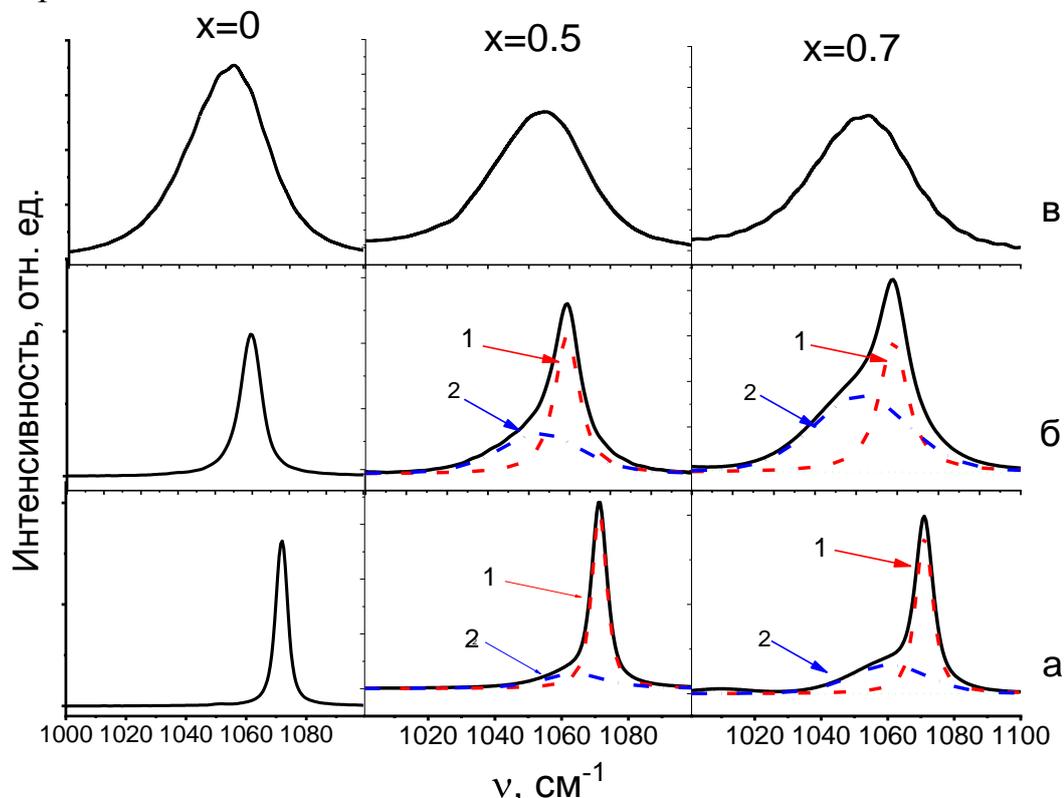


Рис. 4. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-иона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1070 \text{ см}^{-1}$ (1) и $\nu_1^b \sim 1065 \text{ см}^{-1}$ (2) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=150^\circ\text{C}$, в) $T=260^\circ\text{C}$

Основной причиной релаксации колебательных возбуждений NO_3^- является колебательная дефазировка колебаний молекулярного иона в ионной системе, которая может произойти по двум главным причинам: а) вследствие упругих столкновений с ближайшими соседями за счет случайных изменений расстояний и углов между частицами при неизменном характере самого локального окружения (однородное уширение полосы спектра КР); б) в результате диффузионного перехода молекулярного иона в «новое» локальное положение (неоднородное уширение полос спектра КР).

Результаты расчетов, полученные на основе анализа соответствующих ВКФ колебательной релаксации компонент моды $\nu_1(A)$ в спектрах КР композитов различного состава, систематизированы в таблице 2.

Таблица 2. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	$\delta_h, \text{см}^{-1}$	$\delta_i, \text{см}^{-1}$
0	25	1071.83	4.74	2.39	0.19	3.34	2.51
	150	1070.2	6.28	1.83	0.145	5.1	2.78
	280	1063.2	25.8	0.5	0.045	19.8	9.37

0.5	25	1071.23	5.5	2.07	0.165	4.3	2.57
		1063.23	22	0.59	0.055	16.1	9.55
	150	1070	6.78	1.71	0.135	5.54	3
		1063.3	23.3	0.55	0.045	20	4.2
	260	1062.5	26.6	0.51	0.045	18.17	10.2
0.7	25	1071.5	9.45	1.37	0.095	5.46	5.87
		1063.2	26	0.6	–	0	26
	160	1070	8.85	1.31	0.1	7.81	3.11
		1062.2	27.11	0.57	–	0	27.1
	260	1061.1	28.56	0.51	0.07	16.8	14.4

Как видно из этой таблицы, для чистого LiNO_3 в релаксацию колебательных возбуждений молекулярного аниона (в твердой и жидкой фазе) одновременно вносятся вклады, связанные с «быстрой» и «медленной» модуляцией соответствующей частоты колебания. Контур полосы формируется как за счет динамических взаимодействий NO_3^- с ближайшими соседями, так и в результате структурных корреляций, обусловленных переходом молекулярного аниона из одного локального состояния в другое (неоднородное уширение контура колебательной полосы). Что касается композитов, наночастицы твердого наполнителя вносят существенные изменения в картину динамических взаимодействий в них. Особенно это заметно для композита с $x=0.7$, в спектре КР которого низкочастотная компонента имеет чисто гауссову форму. Это означает, что релаксация колебательных возбуждений соответствующей компоненты в основном осуществляются в результате относительно медленных изменений микроструктуры аморфной фазы. Логично предположить, что причиной сбоя фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона в приповерхностной области наночастицы являются, в том числе, динамические взаимодействия аниона с самой наночастицей. Это обстоятельство способствует разрушению имеющих в ионной системе ион-ассоциированных комплексов и росту концентрации катионов, участвующих в переносе заряда.

На рис. 5 приводятся спектры КР нитрата натрия и его нанокompозитов. Видно, что полоса ν_1 в спектре КР чистого нитрата натрия имеет дополнительную компоненту со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой возрастает по мере повышения температуры. Появление подобных линий объясняется наложением спектра разупорядоченных анионов (повернутых в плоскости вокруг оси C_3 на 30°) на спектр упорядоченного кристалла. Высокочастотная компонента с $\nu_1^a \sim 1068 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям упорядоченных, а низкочастотная компонента с $\nu_1^b \sim 1064 \text{ см}^{-1}$ – колебаниям ориентационно-разупорядоченных анионов NO_3^- в кристаллической решетке нитрата натрия.

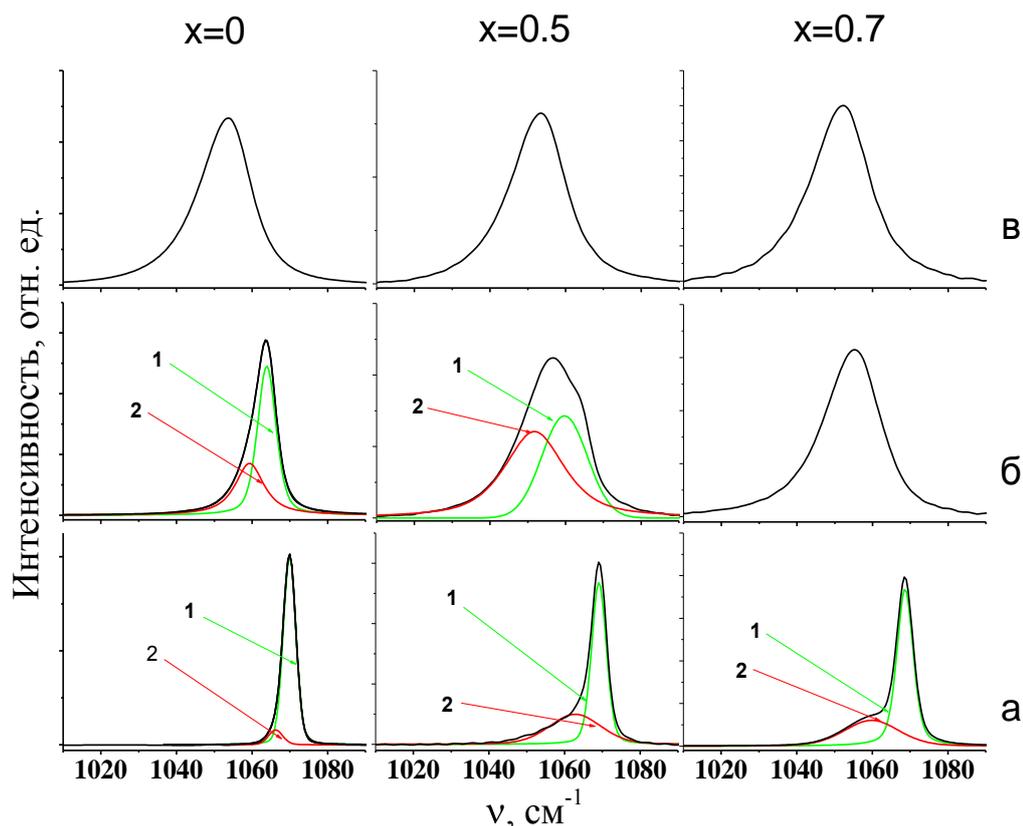


Рис. 5. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-иона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1068 \text{ см}^{-1}$ (1) и $\nu_1^b \sim 1064 \text{ см}^{-1}$ (2) при а) $T=25^\circ\text{C}$; б) $T=290^\circ\text{C}$; в) $T=395^\circ\text{C}$

При гетерогенном допировании наноразмерным оксидом алюминия видно, что доля разупорядоченной фазы (разупорядоченных анионов NO_3^-) увеличивается по сравнению с чистым нитратом натрия (рис. 5). В системе $0.5\text{NaNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом температуры наблюдается постепенное уменьшение интегральной интенсивности высокочастотной компоненты ν_1 , отнесенной к колебаниям нитрат-ионов в упорядоченной фазе, при одновременном росте интенсивности компоненты, связанной с колебаниями разупорядоченных анионов.

Нитрат калия интересен тем, что известен как материал, перспективный для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. Сегнетофаза в чистом объемном нитрате калия существует только при охлаждении в узком температурном интервале и поиск условий, при которых сегнетофаза KNO_3 остается стабильной вплоть до комнатной температуры и ниже, является актуальной задачей. Как видно (рис. 6), температура фазового перехода из фазы I в фазу III (сегнетофазу) уменьшается с 121.2°C (для чистого KNO_3) до 117.5°C (для композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$). А переход фазы III в фазу II (стабильную при комнатной температуре), практически не проявляется на кривой охлаждения ДСК для композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, можно предположить стабилизацию метастабильной сегнетофазы нитрата калия в композитах $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Методом ДСК для

состава $0.3\text{KNO}_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ практически не регистрируются какие-либо фазовые переходы.

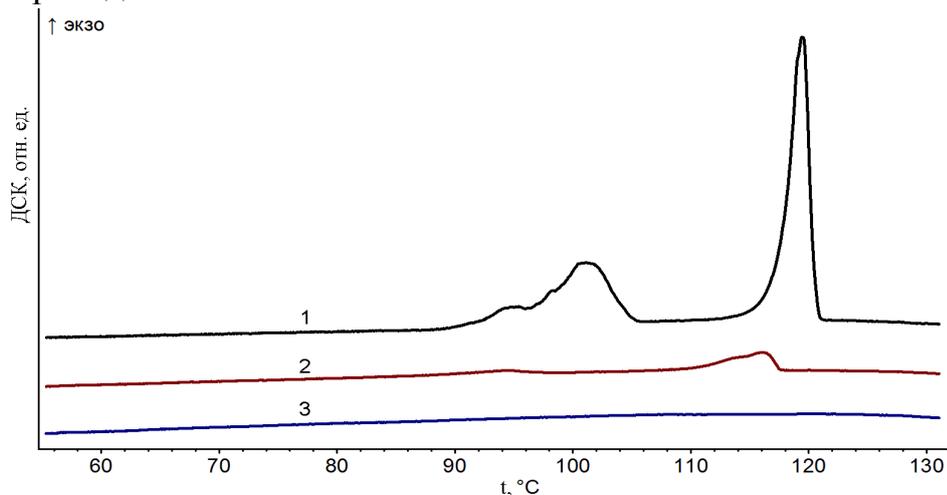


Рис. 6. ДСК кривые охлаждения композитов $(1-x)\text{KNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x = 0$ (1); 0.5 (2); 0.7 (3)

Как видно из рис. 7, помимо пиков, принадлежащих фазе II нитрата калия и оксиду алюминия, на дифрактограмме присутствует несколько достаточно заметных дополнительных пиков. В результате проведенного поиска соответствия данных пиков по базе ICDD PDF4+ было обнаружено, что они принадлежат высокотемпературной ромбоэдрической ($R3m$) фазе III нитрата калия.

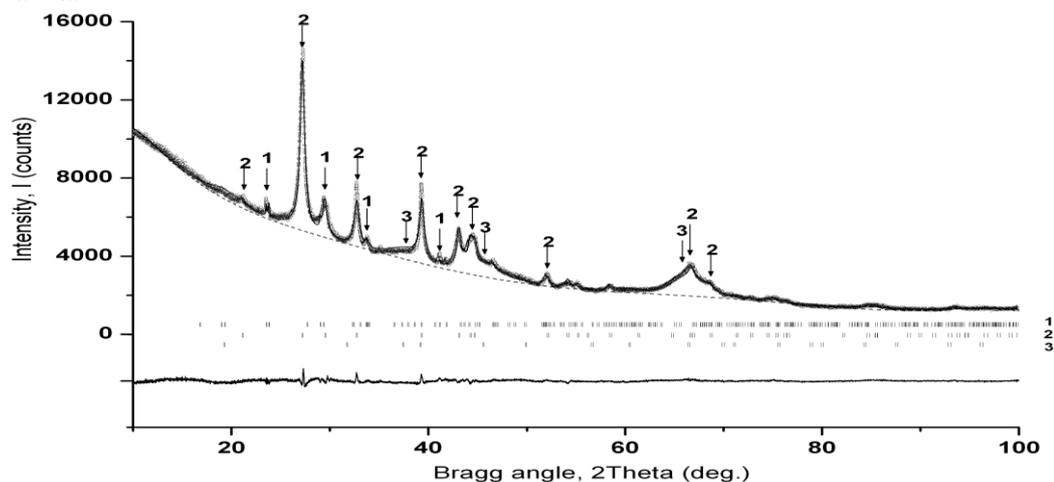


Рис. 7. Порошковая дифрактограмма нанокompозита $0.3\text{KNO}_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ с наложением пиков KNO_3 и Al_2O_3 : 1 – KNO_3 , фаза II; 2 – KNO_3 , фаза III; 3 – Al_2O_3

С увеличением концентрации Al_2O_3 содержание основной фазы KNO_3 (фаза II) значительно уменьшается, при этом растет относительная доля фазы III в общем содержании нитрата калия в составе нанокompозита. Если для состава с $x=0.5$ после проведенного уточнения оценочные содержания обеих фаз KNO_3 были примерно равны (с учетом погрешности определения), то для состава с $x=0.7$ содержание фазы II значительно уменьшилось – до уровня нескольких процентов в общей доле нитрата калия в композите.

В спектрах КР композитов $\text{KNO}_3\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1057 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8). И эту компоненту,

очевидно, следует приписать фазе III нитрата калия. Можно заметить, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ фаза III KNO_3 с повышением температуры исчезает.

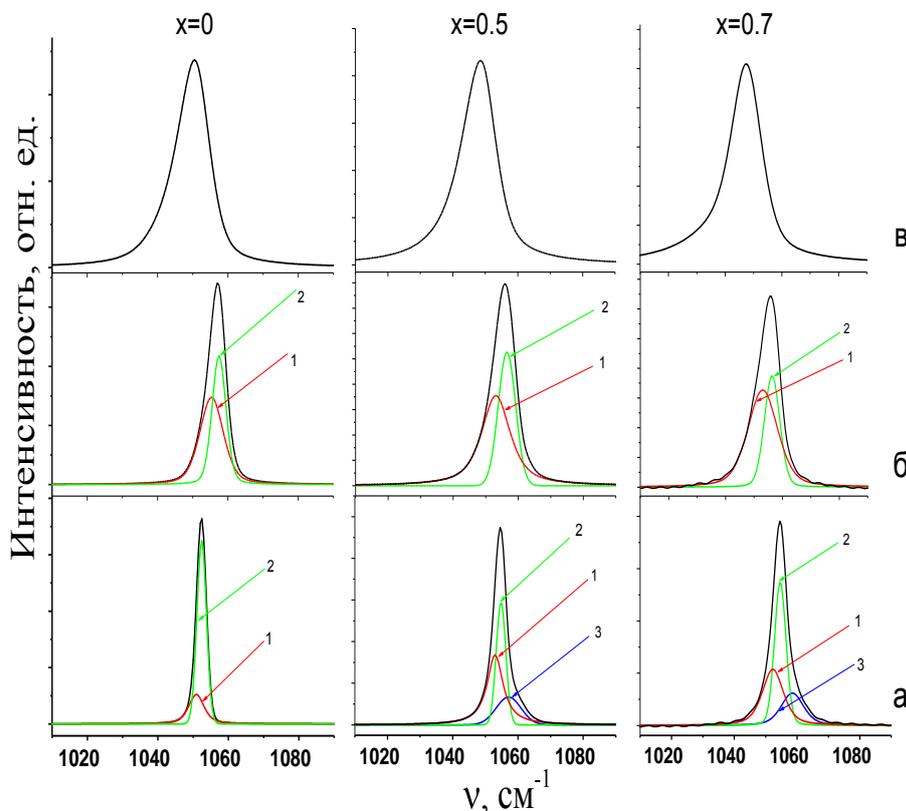


Рис. 8. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1052 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1054 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^c \sim 1057 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=25^\circ\text{C}$; б) $T=250^\circ\text{C}$; в) $T=360^\circ\text{C}$

При допировании оксидом алюминия значительно уменьшаются энтальпии фазовых переходов нитрата рубидия, включая и энтальпию плавления. Отношение энтальпии плавления RbNO_3 (ΔH_0) к энтальпии плавления RbNO_3 в композите $0.5\text{RbNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (ΔH_t) составило 2.11. Из экспериментальных результатов работы [5] следует $\Delta H_0/\Delta H_t=4.78$. Большое значение $\Delta H_0/\Delta H_t$, следовательно, и большее влияние Al_2O_3 на фазовые переходы RbNO_3 в [5] можно объяснить большей удельной поверхностью Al_2O_3 , использовавшегося в этой работе ($200 \text{ м}^2/\text{г}$). Для оценки влияния природы наноразмерных оксидов на термические свойства солей был введен параметр – удельная энтальпия фазовых переходов соли (в составе композитов) в пересчете на единицу поверхности оксида ΔH_s° , который определяется как $\Delta H_s^\circ=m_1 \cdot (\Delta H_0 - \Delta H_t)/(S \cdot m)$, где ΔH_0 – энтальпия плавления чистой соли, ΔH_t – энтальпия плавления соли в составе композита, S – удельная поверхность оксида, m , m_1 – масса оксида и соли в составе композита соответственно. Для композита $0.5\text{RbNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ значения ΔH_s° , полученные нами и в [5] оказались одинаковыми – 0.2.

Энтальпии фазовых переходов нитрата рубидия для композита $0.5\text{RbNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ относительно чистого RbNO_3 уменьшились в 2.38, 2.12, 2.08 и 2.11 раз для соответствующих переходов IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I \rightarrow плавление соли. Это может говорить об определенной стабилизации высокотемпературной фазы II нитрата рубидия в композите с $x=0.5$.

На рис. 9 приводятся спектры КР композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$.

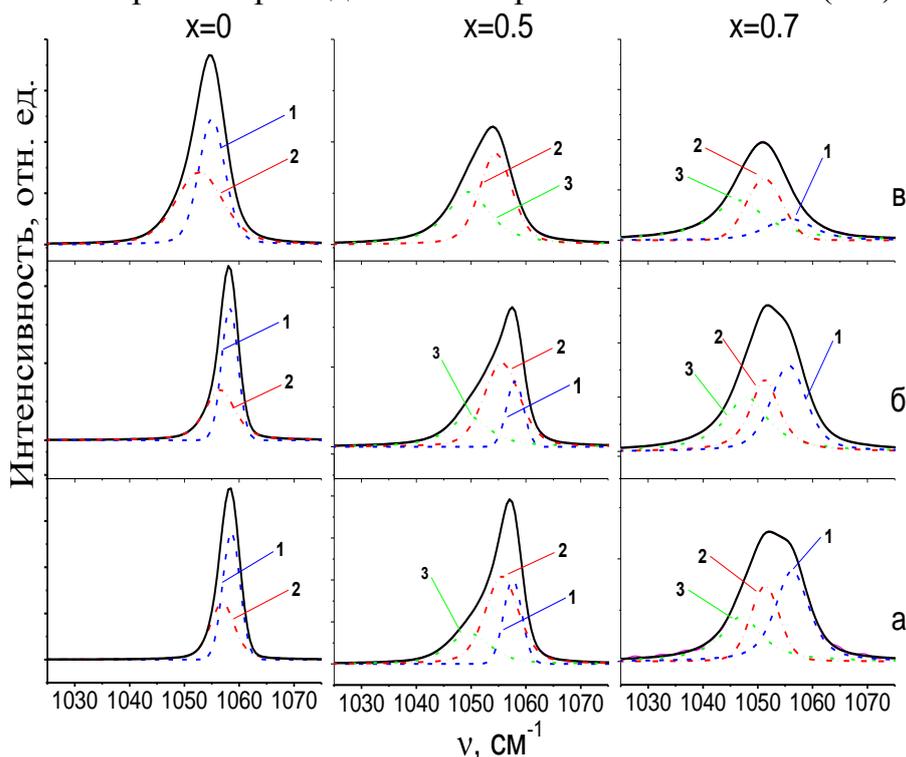


Рис. 9. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=100^\circ\text{C}$, в) $T=200^\circ\text{C}$

Высокочастотная компонента хорошо описывается гауссовой функцией, в то время как форма низкочастотной компоненты близка к дисперсионной. При концентрациях Al_2O_3 $x \geq 0.5$ спектре в КР композитов помимо высокочастотной компоненты с $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ и низкочастотной с $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$, обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает с увеличением температуры и концентрации оксида алюминия. Очевидно, что обнаружение дополнительной компоненты в спектре КР композитов $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ связано с появлением в исследуемой системе нового типа нитрат-ионов, отличающихся от упорядоченных и разупорядоченных анионов характером силового окружения. Указанная компонента в спектре КР может быть отнесена к колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц оксида алюминия.

В табл. 3 приводится примерное содержание обнаруженных фаз в композитах, полученных допированием эвтектики $0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3$ оксидом алюминия, исходя из рентгенофазового анализа. Судя по вычисленным весовым долям каждой из компонент, после проведенного уточнения видно, что массовые доли каждой из солей (LiNO_3 и KNO_3) в общем составе композитов падают при добавке наноразмерного Al_2O_3 , а когда содержание Al_2O_3 доходит до 70 мол.% это падение становится более существенным. Уменьшается как весовая доля нитрата калия, даже с учетом превращения части KNO_3 из фазы II в фазу III, так и нитрата лития. Для LiNO_3 этот эффект еще заметнее.

Таблица 3. Уточненные значения параметров решетки и примерное содержание обнаруженных фаз в композитах $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Концентрация Al_2O_3 (мольные доли)	KNO_3 , Pnma	KNO_3 , $R\bar{3}m$	LiNO_3 , $R\bar{3}c$	Al_2O_3 – Gamma, Fm-3m	Аморфная фаза, Массовые доли, %
	Массовые доли, %	Массовые доли, %	Массовые доли, %	Массовые доли, %	
0	62	-	38	-	0
0.5	21.4	2.5	5.3	53.8	17
0.7	5.4	4.8	0.8	73.1	15.9

Как видно из спектра КР (рис. 10), эвтектика солей $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ при комнатной температуре представляет собой смесь поликристаллов индивидуальных солей LiNO_3 и KNO_3 . В присутствии Al_2O_3 спектр КР регистрирует сложную полосу, которая может быть разложена на отдельные компоненты. В композитах $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ помимо основных пиков, характерных для колебаний индивидуальных нитратов калия и лития, появляется дополнительная, достаточно широкая линия с частотой колебания $\nu_1^c \sim 1060 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 . Мы предполагаем, что данный контур соответствует колебаниям нитрат-ионов, локализованных в приповерхностной области Al_2O_3 .

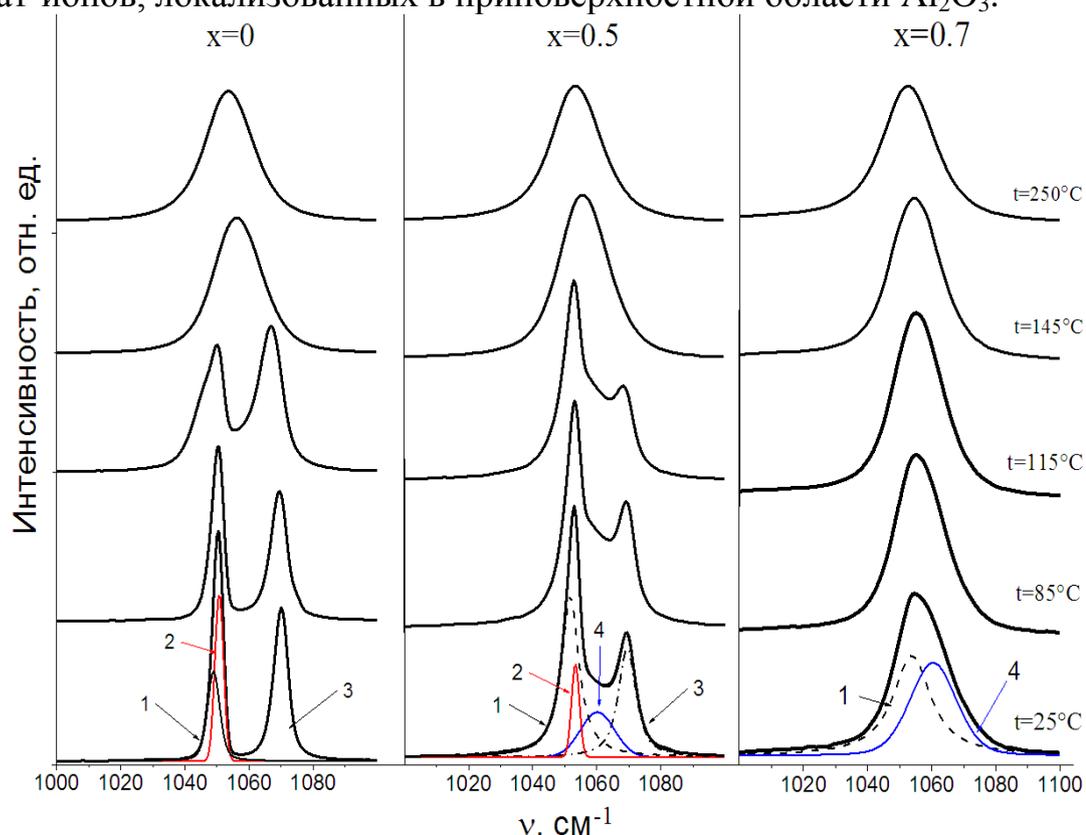


Рис. 10. Спектры КР композитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и концентрациях в области колебаний $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами $\sim 1047 \text{ см}^{-1}$ (1), $\sim 1052 \text{ см}^{-1}$ (2), $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ (3) и $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$ (4)

В ИК спектрах $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ при комнатной температуре колебание $\nu_1(\text{A})$ не активно. Однако, в ИК спектре композита $0.5(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ запрещенная полоса $\nu_1(\text{A}_1)$ становится активной и имеет дуплетный вид (рис. 11). Это говорит о том, что в композиционной системе появилась часть анионов с симметрией, отличной от D_{3h} , а также Al_2O_3 одновременно влияет на кристаллическую решетку нитратов калия и лития.

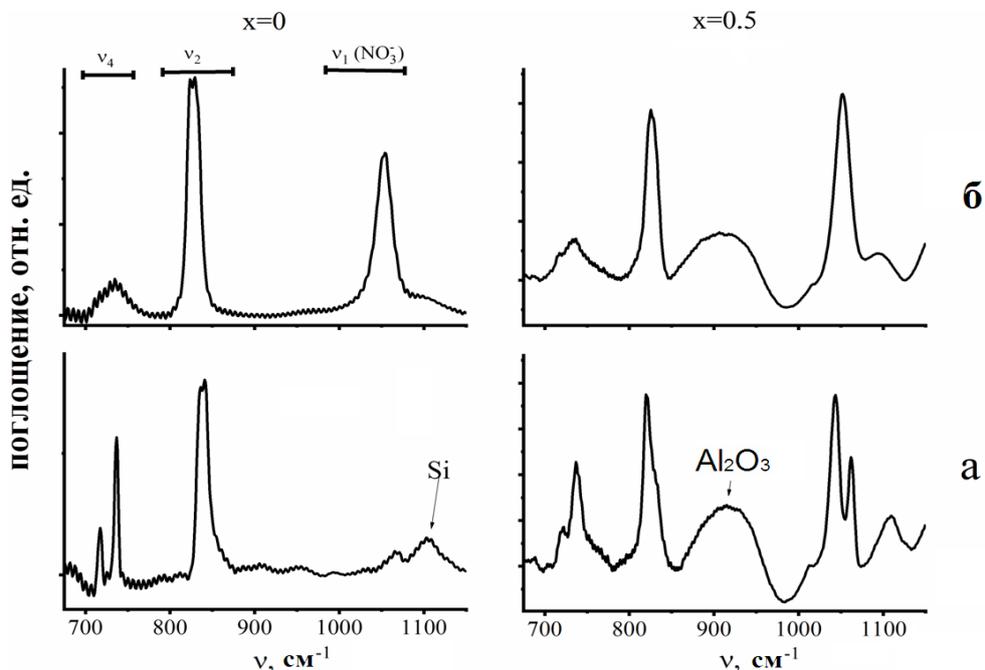


Рис. 11. Спектры ИК поглощения композитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.5$) в области колебаний $\nu_1(\text{A})$, $\nu_2(\text{A})$, $\nu_4(\text{E})$ при температурах а) 25°C , б) 150°C

Что касается расплавленной фазы, колебательный контур $\nu_1(\text{A})$ становится активным и в бинарной системе солей $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$, и в композите при $x=0.5$. При этом как в расплаве эвтектики солей, так и в композитах при различных концентрациях Al_2O_3 контур $\nu_1(\text{A})$ в спектрах КР и ИК поглощения регистрируется в виде одиночной симметричной полосы.

Для более детального описания динамики частиц в исследуемых композитных системах были проведены расчеты молекулярно-релаксационных характеристик по спектрам КР. Параметры колебательной релаксации для аморфной фазы несколько ниже, чем для фазы LiNO_3 и разупорядоченной фазы KNO_3 . Это говорит о том, что при низких температурах на поверхности оксида, где локализована аморфная фаза, анионная решетка «заморожена». В то же время скорости релаксации для фазы LiNO_3 и разупорядоченной фазы KNO_3 с ростом концентрации оксида алюминия увеличиваются.

Для оценки влияния Al_2O_3 на поворотную подвижность нитрат-иона в композите были рассчитаны параметры времен ориентационной релаксации, которые представлены в табл. 4 и 5. Оксид алюминия по-разному влияет на процессы ориентационной и колебательной релаксации в композите $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 4. Параметры ориентационной релаксации нитрат-иона в бинарной системе $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$

T, K	$\delta^{\text{IR}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta^{\text{RS}}, \text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{IR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{FR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{BC}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{IR}}/\tau_{\text{FR}}$	$\varepsilon, \text{град}$
413	23.31	17.87	1.952	0.385	0.0270	5.07	4.76
423	23.69	17.89	1.83	0.380	0.0280	4.81	5.02
433	24.11	17.86	1.70	0.376	0.0295	4.523	5.34
443	24.58	17.95	1.60	0.372	0.0306	4.31	5.61
453	25.15	17.99	1.48	0.367	0.0324	4.03	5.99
463	25.84	18.02	1.36	0.364	0.0346	3.74	6.47
473	27.44	18.07	1.13	0.360	0.0406	3.15	7.67

Таблица 5. Параметры ориентационной релаксации нитрат-иона в композите $0.5(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$

T, K	$\delta^{\text{IR}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta^{\text{RS}}, \text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{IR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{FR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{BC}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{IR}}/\tau_{\text{FR}}$	$\varepsilon, \text{град}$
413	21.57	18.57	3.55	0.385	0.0148	9.21	2.62
423	21.65	18.58	3.46	0.380	0.0149	9.09	2.66
433	21.92	18.60	3.19	0.376	0.0157	8.50	2.84
443	22.24	18.77	3.05	0.372	0.0161	8.22	2.94
453	22.49	18.97	3.02	0.3676	0.0159	8.22	2.94
473	23.11	19.28	2.77	0.360	0.0166	7.71	3.13

Все вышеперечисленные параметры, характеризующие ориентационную подвижность нитрат-иона, испытывают значительные изменения в наполненной (дисперсной) системе. Можно отметить, что при добавлении наноразмерного оксида алюминия наблюдается рост времени ориентационной релаксации τ_{IR} , также уменьшается величина среднего углового шага диффузии. Это говорит о том, что при допировании бинарной эвтектической смеси нитратов $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ порошком Al_2O_3 происходит снижение вращательной подвижности нитрат-анионов.

На рис. 12 представлена зависимость электропроводности $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры. Рассчитанные по температурным зависимостям энергии активации проводимости приведены в табл. 6.

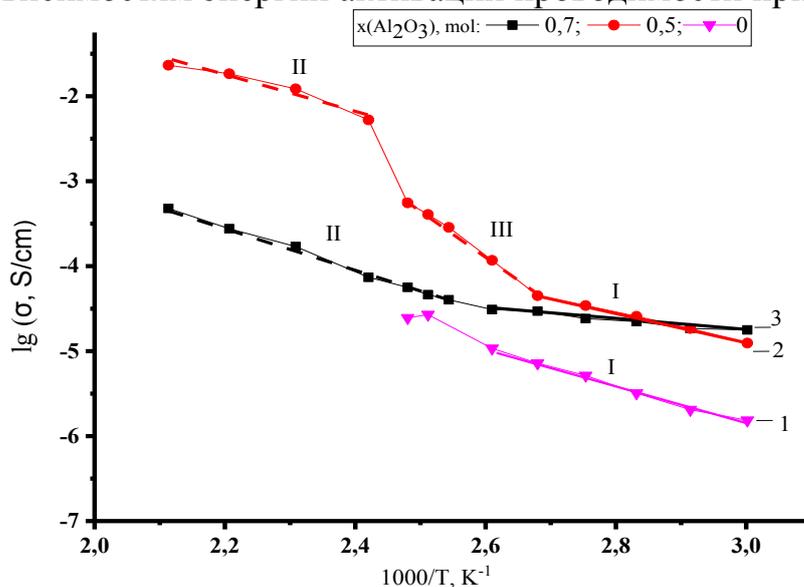


Рис. 12. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры в композитах $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. x : 0 (1), 0.5 (2), 0.7 (3)

Таблица 6. Энергии активации проводимости в композитах $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Участок I			Участок II			Участок III		
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E,$ кДж/ моль	$E, \text{эВ}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E,$ кДж/ моль	$E, \text{эВ}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E,$ кДж/ моль	$E, \text{эВ}$
0	40-100	42.37	0.44	–	–	–	110- 130	–	–
0.5		33.03	0.34	140-200	39.80	0.41		100.5	1.04
0.7		12.13	0.17	110-200	44.43	0.46			

Допирование эвтектики нитратов оксидом алюминия приводит к заметному увеличению проводимости. Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев-охлаждение. При повышении температуры для нанокompозита $0.5(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается значительное увеличение проводимости, обусловленное переходом солевой фазы в расплавленное состояние (рис. 12, участок III). Этот участок кривой характеризует проводимость системы оксидная матрица–солевой расплав. При таких концентрациях открывается возможность сочетания механических и электрических свойств компонентов.

Методом ДСК была исследована бинарная система солей $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, а также композиты, полученные допированием данной системы наноразмерным Al_2O_3 . Как и в случае остальных композитов, с увеличением доли оксида в композитах уменьшается энтальпия фазовых переходов солевой подсистемы. Температура фазового перехода $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ (170°C) изменяется незначительно для композитов. Энтальпия плавления бинарной системы $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ составила 206 Дж/г. В случае композита $0.5(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ энтальпия фазового перехода $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ уменьшилась на 81%, а для композита $0.7(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ – на 47%. Уменьшение энтальпии плавления бинарной системы может быть связано с аморфизацией системы солей.

Были проанализированы наиболее интенсивные линии $\nu_1(\text{A})$, отвечающие полносимметричным внутренним колебаниям нитрат- и перхлорат-ионов в спектрах КР систем $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Интенсивность остальных колебаний в спектрах КР низкая, что затрудняет их обработку (рис. 13). При допировании наноразмерным оксидом алюминия контуры колебаний заметно усложняются. С ростом концентрации Al_2O_3 наблюдаем переход в аморфное состояние как фазы LiNO_3 , так и фазы LiClO_4 .

Спектральные и колебательно-релаксационные характеристики спектров КР систем $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 7 и 8. Времена колебательной релаксации нитрат- и перхлорат-ионов, локализованных в приповерхностной области оксида алюминия, при низких температурах сопоставимы с соответствующими значениями времен релаксации для чистого расплава $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$.

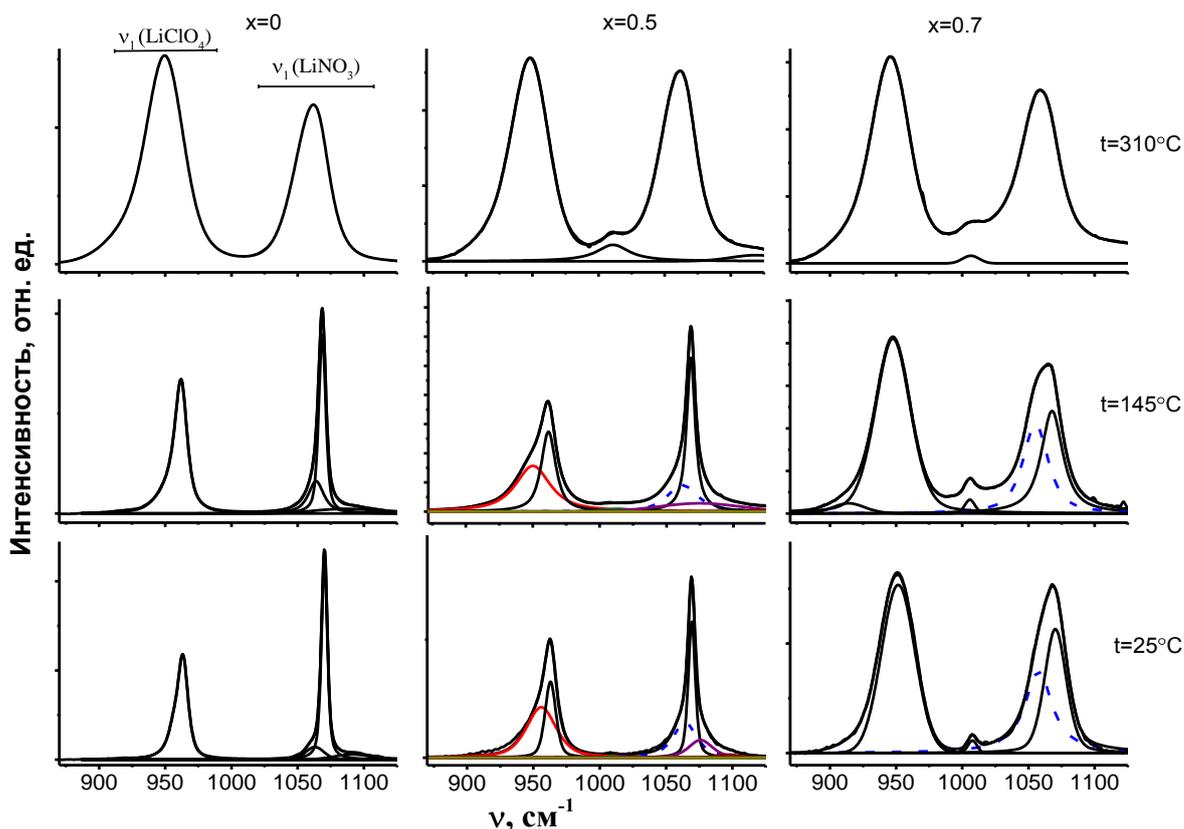


Рис. 13. Спектры КР композитов $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4)\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.5; 0.7$;) в области колебаний нитрат-ионов ($\nu_1 \sim 1070 \text{ см}^{-1}$) и перхлорат-ионов ($\nu_1 \sim 960 \text{ см}^{-1}$) и результаты их разложения на компоненты при различных температурах

Таблица 7. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(\text{A})$ перхлорат-иона в композитах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4)\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	$\delta_h, \text{см}^{-1}$	$\delta_i, \text{см}^{-1}$
0	25	965.3	7.56	1.38	0.062	5.39	5.71
	145	961	10.51	1.16	0.055	7.3	5.52
	310	950.3	32.7	0.38	0.021	26.11	10.17
0.5	25	962.6	11.5	1.11	0.053	7.4	6.11
	145	961.7	12.9	0.9	0.047	11.6	3.6
	310	950.6	32.36	0.46	0.046	17.8	16.1
0.7	25	952.3	30.1	0.5	0.096	16.51	16.1
	145	947.5	31.2	0.45	0.034	18.52	14.3
	310	945.9	33.2	0.45	0.05	17.9	16.78

Таблица 8. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона в композитах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4)\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	$\delta_h, \text{см}^{-1}$	$\delta_i, \text{см}^{-1}$
0	25	1072.17	5.33	2.24	0.1	3.1	3.4
	145	1068.6	6.31	1.94	0.086	3.7	4
	310	1065.3	24	0.52	0.028	19	7.7
0.5	25	1069.2	5.94	2.06	0.091	3.35	3.9
		1062	16.5	0.68	0.037	16.23	2.1
	145	1068.2	7.6	1.5	0.078	7.46	1.5
		1061.92	26	0.45	0.024	22.38	7.36
	310	1065	23.31	0.55	0.031	17.7	8

0.7	25	1069.9	19.31	0.71	0.045	12	8.5
		1056.38	23.35	0.46	0.026	24.74	–
	145	1067.8	19.6	0.57	0.031	19.3	2.4
		1055.48	23	0.52	0.028	19.5	5.87
	310	1065.3	22.94	0.54	0.029	18.2	7.15

В заключении приводятся расчеты кристалличности нитратов в композитах, соотношение удельных энтальпий плавления различных солей и закономерности изменения этих параметров от радиуса катиона щелочного металла.

Зависимости изменения энтальпии плавления и удельной энтальпии плавления (рис. 14) нитратов щелочных металлов в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса катиона имеют линейный характер. Предварительно была рассчитана суммарная площадь оксида алюминия на 1 г соли в композитах $MNO_3-Al_2O_3$.

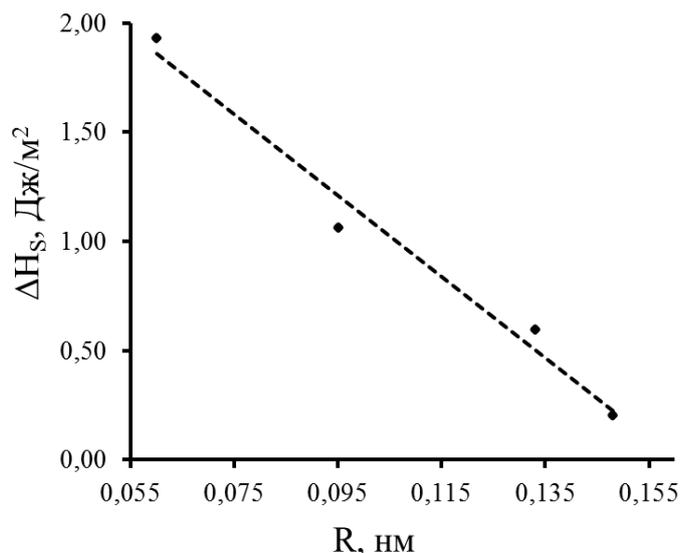


Рис. 14. Изменение удельной энтальпии плавления MNO_3 в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса M^+

Солевая подсистема композита в исследованных системах при больших концентрациях наполнителя находится в сильно разупорядоченном состоянии. Спектральные и релаксационные характеристики молекулярного аниона (нитрат- и перхлорат-ионы) вблизи поверхности твердого наполнителя и в объеме солевой системы претерпевают заметные изменения, что свидетельствует о наличии заметных структурно-динамических изменений в приповерхностной области частиц оксида алюминия. Эти изменения обуславливают поверхностную активацию ионной динамики в межфазной области ионная соль (соли)–наноразмерный оксид алюминия.

Помимо молекулярно-релаксационных характеристик нитрат-аниона в композитах была также рассчитана силовая постоянная K_q , характеризующая упругость валентной связи N–O в нитрат-анионе. Зависимость уменьшения силовой постоянной K_q от катионного радиуса близка к линейной (рис. 15). В композитах в сравнении с чистыми нитратами щелочных металлов уменьшается частота валентного полносимметричного колебания нитрат-аниона и силовая постоянная связи азот–кислород.

С увеличением ионного радиуса (с уменьшением ионного момента катиона) как в чистых нитратах, так и в композитах слабее поляризуется нитрат-анион, что приводит к уменьшению силовой постоянной связи N–O.

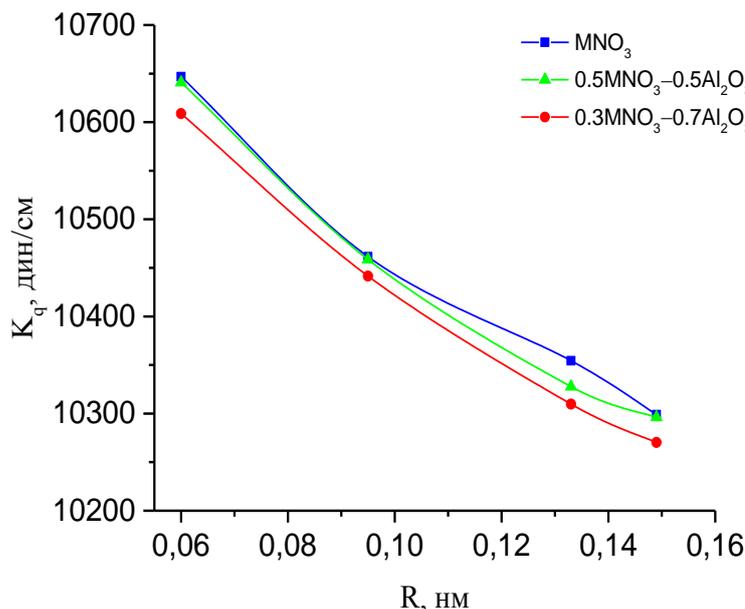


Рис. 15. Зависимость силовой постоянной связи N–O в нитрат-анионе в MnO_3 и $MnO_3-Al_2O_3$ от радиуса M^+

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что в композитах состава $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$ и $(1-x)(LiNO_3-KNO_3)-xAl_2O_3$ образуется стабильная высокотемпературная фаза KNO_3 – фаза III (сегнетофаза). Сделано предположение, что данная фаза формируется в приповерхностной области частиц оксида алюминия и характеризуется относительным «замораживанием» анионной подсистемы. Проведена оценка размера кристаллитов KNO_3 – фазы III.

2. Для композитов состава $(1-x)LiNO_3-xAl_2O_3$ методом ДСК, рентгенофазового анализа и КР спектроскопии установлено образование аморфной фазы, локализованной в приповерхностной области оксида алюминия.

3. Исследована температурно-фазовая зависимость спектров комбинационного рассеяния и рассчитаны молекулярно-релаксационные характеристики колебаний нитрат-иона в композите $(1-x)RbNO_3-xAl_2O_3$. При больших концентрациях Al_2O_3 исчезают спектральные проявления фазовых переходов кристаллического $RbNO_3$.

4. Впервые предложен параметр для оценки влияния природы наноразмерных оксидов на термические свойства солей – удельная энтальпия фазовых переходов соли в составе композита в пересчете на единицу поверхности наноразмерного оксида. Установлены закономерности изменения энтальпии плавления $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса катиона щелочного металла.

5. Установлено резкое увеличение ионной проводимости нанокompозита $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с эвтектикой солей $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ и уменьшение энергии активации проводимости. Показано, что в композите образуется аморфная фаза нитрата лития.

6. Установлено, что оксид алюминия по-разному влияет на процессы ориентационной и колебательной релаксации нитрат-иона в синтезированных нанокompозитах на примере $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Ориентационная подвижность иона NO_3^- уменьшается, в то время как скорость релаксации его колебательного возбуждения возрастает. Локализация части анионов вблизи поверхности частиц оксида алюминия приводит к частичной дезактивации их ориентационной подвижности при одновременном росте частоты трансляционных динамических взаимодействий (в том числе с поверхностью частиц оксида), приводящие к сбою фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$.

7. В композитах состава $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации оксида алюминия наблюдается переход в аморфное состояние как фазы нитрата лития, так и фазы перхлората лития. Времена колебательной релаксации нитрат- и перхлорат-ионов, локализованных в приповерхностной области наполнителя, при низких температурах сопоставимы с соответствующими значениями времен релаксации для чистого расплава $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$.

Список цитированной литературы:

1. Liang, C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide–Aluminum Oxide Solid Electrolytes / C.C. Liang // J. Electrochem. Society. – 1973. – Vol. 120. – P. 1289-1292.
2. Погорелов, В.Е. Колебательная релаксация в конденсированных средах / В.Е. Погорелов, А.И. Лизенгевич, И.И. Кондиленко, Г.П. Буян // УФН. – 1979. – Т. 127. № 4. – С. 683-704.
3. Kato, T. Raman spectral studies of the dynamics of ions in molten $\text{LiNO}_3\text{--RbNO}_3$ mixtures. II. Vibrational dephasing: Roles of fluctuations of coordination number and concentration / T. Kato // J. Chem. Phys. – 1986. Vol. 84. № 6. – P. 3409-3417.
4. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю. Спектры комбинационного рассеяния и строение систем $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 457-465.
5. Uvarov, N.F. Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites / N.F. Uvarov, P. Vanek, Yu.I. Yuzyuk, V.Zelezny, V. Studnicka, B.B. Bokhonov, V.E. Dulepov, J.Petzelt // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 90. – P. 201-207.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

а) статьи в журналах из перечня ВАК

1. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю. Спектры комбинационного рассеяния и строение систем $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 457-465.
2. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Структурно-динамические свойства нанокompозитов $\text{LiNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 10. – С. 2011-2017.

3. **Амиров А.М.**, Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Анализ системы $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – № 9. – С. 1864-1866.

4. Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М., Рабаданов К.Ш., **Амиров А.М.** Исследование фазового состава и структуры нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ методом рентгеновской дифракции // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – № 12. – С. 2336-2339.

5. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Какагасанов М.Г., **Амиров А.М.**, Кубатаев З.Ю. Температурно-фазовая зависимость спектральных и молекулярно-релаксационных характеристик композита $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 13-18.

6. **Amirov A.M.**, Gafurov M.M., Suleymanov S.I. Effect of doping with nanosized oxides on thermal properties of the $\text{NaNO}_3\text{-NaClO}_4$ system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 131. – Is. 3. – P. 3169-3173.

7. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., **Амиров А.М.**, Атаев М.Б. Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Колебательные спектры и структура системы $(1-x)\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 422-429.

8. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Кубатаев З.Ю., **Амиров А.М.**, Ахмедов М.А., Шабанов Н.С., Атаев М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{+Al}_2\text{O}_3$ // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 6. С. 750-756.

9. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Кубатаев З.Ю., **Амиров А.М.**, Алиев А.Р., Асваров А.Ш., Какагасанов М.Г. Колебательная и ориентационная релаксация нитрат-иона в системе $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{+Al}_2\text{O}_3$ // Расплавы. – 2019. – № 5. С. 434-443.

б) прочие статьи в научных журналах

10. **Amirov A.M.**, Gafurov M.M., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. Study of phase composition and structure of $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites // Applied solid state chemistry. – 2018. – № 3. – P. 12-16.

11. **Амиров А.М.**, Гафуров М.М., Сулейманов С.И. Исследование влияния наноразмерных оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 на фазовые переходы в $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34. – № 2. – С. 105-110.

в) публикации в материалах конференций

12. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., **Амиров А.М.**, Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Исследование нанокompозитов $(1-x)\text{LiNO}_3\text{+}x\text{Al}_2\text{O}_3$ методами КРС спектроскопии // Пятый «Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света», 28-30 сентября 2015 г., Новосибирск. – С. 27-28.

13. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Кубатаев З.Ю., **Амиров А.М.**, Какагасанов М.Г. Колебательная спектроскопия нанокompозитных нитратных систем // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: Тезисы докладов II Всероссийской конференции (с международным участием), 25-28 октября 2015 г., Новосибирск / Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – С. 85.

14. **Амиров А.М.**, Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М. Влияние допирования наноразмерными оксидами на термические свойства электролитных систем // Труды XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), 16-23 сентября 2016 г., Санкт-Петербург. – СПб: изд-во СПбПУ, 2016. Т. I. – С. 399-401.

15. **Амиров А.М.**, Атаев М.Б., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Кубатаев З.Ю., Омаров З.М. Синтез и исследование нанокompозитов состава $(1-x)\text{KNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Материалы Российской научно-практической конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования»,

8-9 декабря 2016 г., Махачкала / Даггосуниверситет. – Махачкала: изд-во ДГУ, 2016. – С. 193-196.

16. Кубатаев З.Ю., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., **Амиров А.М.**, Какагасанов М.Г. Исследование структурно-динамических свойств нанокompозитов состава $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), 18-22 сентября 2017 г., Екатеринбург: Сборник докладов. Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. – С. 391-394.

17. **Амиров А.М.**, Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Применение методов термического анализа в исследовании композитов «ионная соль – нанокристаллический оксид» // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», 23-26 октября 2017 г., Махачкала / Под ред. д.т.н. Алхасова А. Б. – Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2017. Т. 2. – С. 167-170.

18. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., **Амиров А.М.**, Кубатаев З.Ю., Атаев М.Б., Какагасанов М.Г. Спектры комбинационного рассеяния света композитов $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$) // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», 21-24 ноября 2017 г., Москва / Сборник материалов. – М.: ООО «Буки Веди», 2017. – С. 330-333.

19. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Кубатаев З.Ю., **Амиров А.М.**, Ахмедов М.А., Шабанов Н.С., Атаев М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ // Тезисы докладов 14-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 9-13 сентября 2018 г., Московская обл., г. Черноголовка. – Черноголовка: изд-во «ИПХФ РАН», 2018. – С. 47

20. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Кубатаев З.Ю., Шабанов Н.С., Алиев А.Р., **Амиров А.М.**, Атаев М.Б. Структурно-динамические свойства композитов $\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4$, допированных Al_2O_3 // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 15-20 сентября 2019 г., Махачкала. – С. 338-340.