

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ДАГЕСТАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Гафуров М.М.

Махачкала – 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Структура и свойства нитратов щелочных металлов.....	11
1.2. Композиционные ионные системы	12
1.3. Дефекты кристаллической структуры и механизмы ионного переноса в твердых телах	13
1.4. Механизм ионного транспорта в нанокompозитах	16
«ионная соль – оксид»	16
1.5. Механизм образования нанокompозита	20
1.6. Методы синтеза композитов.....	22
1.7. Композиционные твердые электролиты на основе нитратов щелочных металлов.....	23
1.8. Композиционные твердые электролиты на основе перхлоратов щелочных металлов	26
1.9. Методы исследования физико-химических свойств нанокompозитов..	28
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	32
2.1. Синтез нанокompозитов на основе нитратов щелочных металлов	32
2.2. Методика термического анализа	32
2.3. Методика рентгенофазового анализа	33
2.4. Методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света композитных ионных систем	33
2.5. Методика регистрации ИК спектров нанокompозитов	34
2.6. Методика обработки КР спектров нанокompозитов.....	35
2.7. Методика выделения колебательного и ориентационного вкладов в ширины полос из ИК спектров композитных ионных систем	37
2.8. Методика измерения электропроводности нанокompозитов на основе нитратов щелочных металлов	39
3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	40
3.1. Композиты $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	40
3.1.1. Термический анализ	40
3.1.2. Рентгенофазовый анализ.....	42
3.1.3. Колебательная спектроскопия	44

3.2. Композиты $\text{NaNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	49
3.2.1. Термический анализ	49
3.2.2. Колебательная спектроскопия	50
3.3. Композиты $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	53
3.3.1. Термический анализ	53
3.3.2. Рентгенофазовый анализ.....	56
3.3.3. Колебательная спектроскопия	60
3.4. Композиты $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	63
3.4.1. Термический анализ	63
3.4.2. Колебательная спектроскопия	65
3.5. Композиты $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$	74
3.5.1. Термический анализ	74
3.5.2. Рентгенофазовый анализ.....	76
3.5.3. Колебательная спектроскопия	80
3.5.4. Измерение проводимости	90
3.6. Композиты $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$	92
3.6.1. Термический анализ	92
3.6.2. Колебательная спектроскопия	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время известно много твёрдых электролитов (ТЭ) с высокой проводимостью по различным ионам, в частности, по катионам щелочных металлов [1, 2]. В отличие от жидких и полимерных электролитов, которые часто используются в различных электрохимических устройствах, ТЭ обладают важными преимуществами, такими как широкий диапазон рабочих температур, устойчивость к самовозгоранию и взрыву, механическая прочность. Это дает возможность усовершенствовать характеристики устройств на основе типичных жидких электролитов и уменьшить их размеры.

В 1973 году Лианг [3] впервые обнаружил явление увеличения проводимости ионной соли, допированной инертной добавкой. По результатам исследований было выяснено, что композиты, содержащие оксид алюминия, обладают наиболее высокой проводимостью по сравнению с другими материалами. Впоследствии увеличение проводимости было обнаружено у широкого класса композитов на основе ионных солей [4-6].

С каждым годом увеличивается число научных работ, посвященных исследованиям композиционных ионных систем как в плане совершенствования методик синтеза, так и в комплексном изучении их физико-химических свойств. При этом переход от обычных композитов к нанокompозитам, когда для допирования используются порошки оксидов с наноразмерными частицами, сопровождается еще более заметными изменениями в целом ряде физико-химических свойств, и в первую очередь транспортных и структурных свойств ионной соли. Впервые в России под руководством Уварова Н.Ф. были начаты исследования композиционных твердых электролитов, результаты которых опубликованы в монографии [4].

К настоящему времени накоплен достаточно большой массив экспериментальных результатов по технологии синтеза и изучению, главным образом, электрофизических свойств нанокompозитов [5-27]. Анализ литературных данных показывает, что кроме электрофизических измерений,

как правило, используется лишь один, два дополнительных метода исследования, например, порошковая рентгенография или сканирующая электронная микроскопия. Вместе с тем, область спектроскопических исследований нанокompозитных ионных систем (НИС), в частности методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, в работах многих авторов затронута весьма скромно.

Исследование нанокompозиционных электролитных систем в различных фазовых и агрегатных состояниях является актуальным как в научном, так и в практическом плане. Информация, полученная о структуре и динамике ионов в НИС, вкупе с рентгеноструктурными исследованиями, данными термического анализа и электрофизическими измерениями, будет новой для определения корреляционных зависимостей, прогнозирования свойств и разработки новых НИС.

Объектами исследования выбраны нанокompозиты на основе нитратов щелочных металлов. Нитраты щелочных металлов плавятся при низких температурах и относительно негигроскопичны (кроме LiNO_3), в связи с чем, они являются удобными модельными системами для изучения влияния кристаллохимических факторов на ориентационное разупорядочение анионной подрешетки и связанный с ним перенос катионов [4]. 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.

Цель и задачи диссертационной работы.

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.

Для достижения поставленной цели решались следующие **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 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для решения этих задач в настоящей работе предполагается провести измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии, анализ фазового состава допированных систем методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифрактометрии, анализ межчастичных взаимодействий и динамики ионов соли, наполненной наноразмерными оксидными добавками, методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Подобного рода исследования с использованием современных экспериментальных методов неординарны, в особенности для допированных систем, и представляют собой приоритетные задачи современной физики и химии конденсированных систем.

Научная новизна.

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

Впервые обнаружена стабильная высокотемпературная фаза нитрата калия, которая является сегнетофазой, в композитах состава $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с эвтектикой солей $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ и уменьшение энергии активации проводимости.

Теоретическая значимость работы.

Для исследования композитов состава «ионная соль – инертный оксид» предложен подход, основанный на получении сведений о микроструктуре, ионной динамике, молекулярно-релаксационных процессах и динамических взаимодействиях в композитах, на основе анализа которых можно выявлять механизмы переноса заряда. Детальный анализ колебательного спектра нанокompозитов с параллельным исследованием его структуры и фазового состояния позволит создать динамическую картину их строения на атомно-молекулярном уровне. Это, в свою очередь, позволит выявить причины увеличения ионной проводимости в более сложных, практически значимых

композиционных электролитах и определить пути оптимизации их электрофизических свойств.

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.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов, адекватных поставленным задачам, воспроизводимостью результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в литературе данными.

Личный вклад автора состоит в критическом анализе литературных данных, синтезе всех исследованных в работе образцов, исследовании нанокompозитов термическими методами, анализе и обработке всего массива экспериментальных данных 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.

Методология и методы исследования.

Наноконкомпозиты 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 наноконкомпозитов, 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 наноконкомпозитов были применены методы инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света

(КРС). Разложение сложных контуров полос в экспериментальных спектрах КР на компоненты проводили путем аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца с минимизацией абсолютной ошибки по методу Левенберга-Марквардта. Измерения сопротивления были выполнены методом импедансной спектроскопии.

Основные 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 .

Работа выполнена с использованием научного оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН при финансовой поддержке Госконтракта № 14.740.11.0803, Госконтракта № 16.552.11.7018, Госконтракта № 16.552.11.7092, Гранта Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00384-а.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура и свойства нитратов щелочных металлов

Структура кристаллических фаз нитратов лития, натрия, калия, рубидия и цезия изучена достаточно подробно [28-36]. В табл. 1.1 представлены структурные характеристики фаз, образованных нитратами щелочных металлов, существующих при нормальном давлении, в области температур от комнатной до температуры плавления.

Таблица 1.1. Температуры фазовых переходов и структурные данные нитратов щелочных металлов

MNO ₃	Структурные данные о фазах нитратов щелочных металлов	Литература
LiNO ₃	Ромбоэдрическая R $\bar{3}c$	[28-37]
NaNO ₃	II Ромбоэдрическая R $\bar{3}c$ $\xrightarrow{275.5^\circ C}$ I Ромбоэдрическая R $\bar{3}m$	
KNO ₃	II Орторомбическая Pmcn $\xrightarrow{128^\circ C}$ I Ромбоэдрическая R $\bar{3}m$	
	III Ромбоэдрическая R $\bar{3}m$	
RbNO ₃	IV Тригональная P $\bar{3}_1$ $\xrightarrow{164^\circ C}$ III Кубическая Pm $\bar{3}m$ $\xrightarrow{219^\circ C}$ I Кубическая Fm $\bar{3}m$	
	II Ромбоэдрическая R $\bar{3}m$ $\xrightarrow{291^\circ C}$ I Кубическая Fm $\bar{3}m$	
CsNO ₃	II Тригональная P $\bar{3}_1$ $\xrightarrow{154^\circ C}$ I Кубическая Pm $\bar{3}m$	

Из вышепредставленной таблицы видно, что все нитраты щелочных металлов, за исключением литиевой соли, имеют несколько кристаллических фаз, переход между которыми происходит при изменении температуры. Значения ионных радиусов щелочных металлов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Радиусы катионов щелочных металлов по Гольдшмидту [38]

Катион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радиус, нм	0.078	0.098	0.133	0.149	0.165

Физические свойства нитратов щелочных металлов приведены в табл. 1.3 [39, 40]. Для нитрата рубидия наблюдается отклонение от общей

тенденции изменения температуры плавления ($T_{пл}$) и молярного объема (V_M); по энтальпии и энтропии плавления выпадает нитрат цезия, что связано с изменением структуры $RbNO_3$ и $CsNO_3$ на кубическую при температуре близкой к плавлению.

Таблица 1.3. Физические свойства нитратов щелочных металлов

MNO_3	V_M , см ³ /моль	$T_{пл}$, °C	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль
$LiNO_3$	29.0	264	49.0	26.3
$NaNO_3$	37.6	307	25.5	19.0
KNO_3	47.9	334	19.2	11.7
$RbNO_3$	47.5	310	9.2	5.4
$CsNO_3$	52.9	414	19.7-20.9	14.2

Для кристаллов с аналогичными структурами энтропию плавления (ΔS) можно рассматривать как меру разупорядочения структуры кристалла перед плавлением. $RbNO_3$ имеет самые низкие значения энтальпии и энтропии плавления среди нитратов щелочных металлов. Таким образом, нитрат рубидия обладает наиболее разупорядоченной структурой среди нитратов щелочных металлов в окрестности температуры плавления соли.

1.2. Композиционные ионные системы

В обычных кристаллических и аморфных твердых телах перенос заряда ионами незначителен, удельная проводимость не превышает 10^{-10} - 10^{-12} См/см при комнатной температуре. В твердых суперионных проводниках (например, AgI , Ag_4RbI_5 , $Cu_4RbCl_3I_2$) удельная ионная проводимость достигает величины порядка 10^{-3} - 10^{-1} См/см. Эти значения близки к проводимости расплавов и концентрированных водных растворов электролитов [2, 41, 42].

Как было указано выше, Лианг впервые опубликовал данные об увеличении ионной проводимости неорганической соли, допированной оксидом алюминия [3, 43]. Композиты $LiI-Al_2O_3$, синтезированные Лиангом,

оказались впоследствии весьма удобными твердыми электролитами для химических источников тока [43]. Это открытие инициировало всплеск активности в этой области научных исследований, и за последующие годы было изучено большое число композитных ионных систем. Было установлено, что возрастание проводимости твердых электролитов при гетерогенном допировании, сопровождается увеличением механической прочности. Поэтому многие композиты, обладающие и высокой проводимостью, и хорошей механической прочностью, используются в качестве твердых электролитов для химических источников тока [44, 45].

Однако, несмотря на то, что композиты обладают повышенной ионной проводимостью относительно чистой соли, далеко не все они, к сожалению, обладают суперионными свойствами. Таким образом, для успешного поиска новых композиционных твердых электролитов необходимо понимание механизма процесса ионного переноса, а также правильный выбор исходных компонентов и условий синтеза.

1.3. Дефекты кристаллической структуры и механизмы ионного переноса в твердых телах

К началу XX века сформировались представления о твердых телах как о кристаллической структуре, которая составлена из регулярно повторяющихся элементов, что не позволяло объяснить явления переноса вещества и электрического заряда в этих материалах. В 1926 году Френкель [46] предложил модель, которая указывала на то, что в структуре реальных кристаллов образуются точечные дефекты, возникающие из-за тепловых колебаний ионов, занимающих узлы решётки [46, 47]. Доводы Френкеля в последующем нашли отражение в трудах Шоттки [48, 49].

Затем теория дефектов, основные положения которой были разработаны Френкелем и Шоттки, была развита Хауффе, Лидьярдом и Крегером, которые внесли значительный вклад в теорию точечных дефектов и объяснили эффект влияния примесей на характер и степень

разупорядоченности ионных кристаллических решеток [50-52]. Позже было установлено, что структура дефектов в кристаллах с большой степенью отклонения от стехиометрии, а также в смешанных кристаллах при повышенном содержании второй компоненты, как правило, более сложная, чем та, которая предполагается классической теорией точечных дефектов [53]. Основные разновидности точечных дефектов приводятся на рис. 1.1.

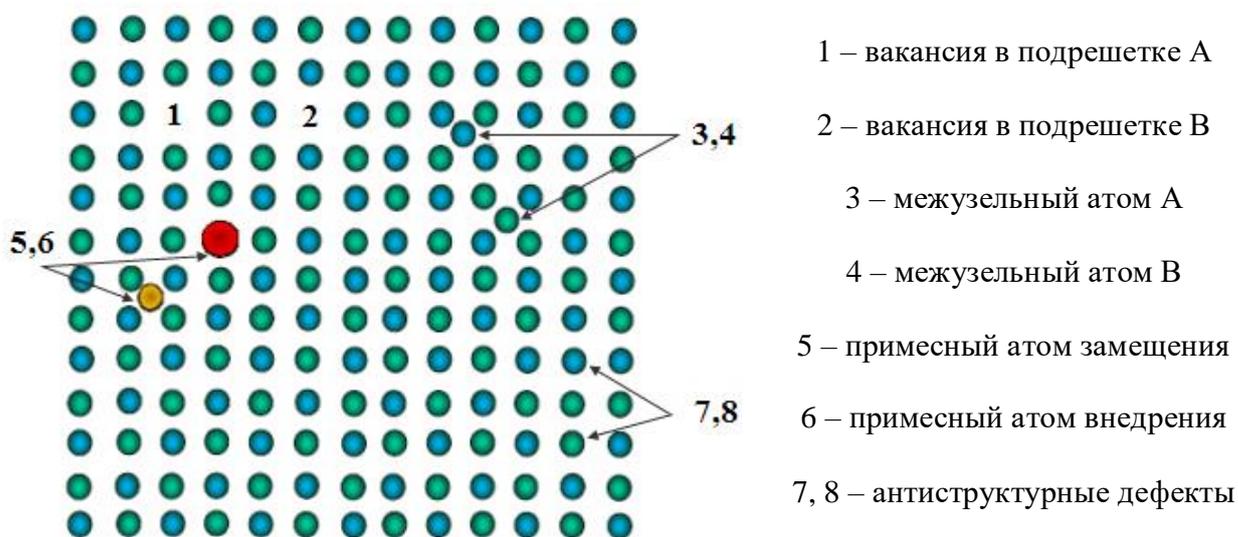


Рис. 1.1. Разновидности точечных дефектов соединения АВ

Такие свойства твердых тел, как электропроводность, оптические и полупроводниковые свойства, во многом определяются наличием дефектов. При тепловом возбуждении ионы могут получить достаточно энергии для того, чтобы перейти в междоузлия (дефекты Френкеля) из нормального положения в узлах кристаллической решётки, или на поверхность кристалла (дефекты Шоттки). Вакансии в кристаллической решётке образуются в обоих случаях.

Твёрдые электролиты с **собственной разупорядоченностью** – это твердые тела, проводимость которых определяется наличием собственных дефектов. Такими веществами являются галогениды щелочных металлов (дефекты Шоттки) и галогениды серебра (дефекты Френкеля). Электропроводность твёрдых электролитов с собственной разупорядоченностью обычно не превышает 10^{-2} - 10^{-3} См/см [54-62].

Ионы примесей также являются точечными дефектами. Твёрдые электролиты с **примесной разупорядоченностью** – это твёрдые тела со структурными дефектами, которые образованы за счёт компенсации избыточного заряда иновалентных примесей. Проводимость примесных твёрдых электролитов обычно находится в пределах 10^{-1} - 10^{-3} См/см [63-67].

Твёрдые электролиты **со структурной разупорядоченностью** – это структуры, которые предполагают частичное или полное отсутствие дальнего порядка для ионов одного вида, при этом противоионы находятся в упорядоченном состоянии. Подобные соединения можно сравнить с раствором электролита. Ионы разупорядоченной подрешётки выполняют роль ионов электролита, при этом упорядоченная подрешётка кристалла выступает в роли растворителя. Такими соединениями являются α -AgI, α -Li₂SO₄, Ag₄RbI₅ и другие, характеризующиеся высокими значениями электропроводности, которые обычно превышают 10^{-2} См/см [68-77].

Существуют ионные соединения, которые кристаллизуются в структуры с неплотной упаковкой, образованные ионами несферической формы. В таком случае в элементарной ячейке кристаллической решётки ион может разместиться несколькими геометрически эквивалентными способами, которые характеризуются одинаковыми энергетическими уровнями. При этом если высота энергетического барьера, который разделяет эти состояния, незначительна, то ионы могут достаточно легко изменять свою конфигурацию [37, 78]. **Ориентационное разупорядочение** может оказать значительное влияние на процессы переноса заряда, так как свободный объем вокруг вращающегося несимметричного иона (например, аниона) создает дополнительные междоузельные позиции для противоионов (например, катионов). Если частота переориентации не слишком велика, то возникает возможность заполнения этих позиций с образованием дополнительных дефектов Френкеля [4]. К тому же процессы перескока и реориентации ионов могут протекать совместно. Реориентационные движения ионов могут значительно облегчить процесс перескока

противоионов. Подобный механизм ионного переноса в литературе известен как «механизм гребного колеса» [79, 80]. Примерами соединений с ориентационной разупорядоченностью являются нитраты щелочных металлов [81-100].

1.4. Механизм ионного транспорта в нанокompозитах

«ионная соль – оксид»

Результаты исследования транспортных свойств различных композитов свидетельствуют о том, что проводимость в таких материалах осуществляется вдоль границы раздела фаз «соль-оксид» [4, 100, 101], следовательно, эффект гетерогенного допирования связан с процессами, происходящими в поверхностном слое ионной соли, вблизи межфазного контакта с оксидом. Ионная проводимость обычных кристаллов обусловлена наличием точечных дефектов Френкеля или Шоттки, поэтому рост проводимости вблизи поверхности раздела фаз связан с изменением концентрации точечных дефектов в приповерхностной области.

В настоящее время существуют два основных механизма увеличения ионной проводимости в композитах:

1. Модель пространственного заряда. Известно, что на свободной поверхности любого ионного кристалла существует поверхностный двойной электрический слой, заряд которого определяется разницей энергий адсорбции дефектов разного знака на поверхности кристалла [18]. При увеличении расстояния от поверхности вглубь ионного кристалла МХ происходит резкое уменьшение дефектов, и на бесконечном удалении от поверхности концентрация дефектов стремится к нулю.

Рассмотрим границу раздела между ионной солью МХ и инертной добавкой А. На рис. 1.2 представлена схема образования двойного электрического слоя на границе раздела МХ-А. Концентрация дефектов внутри объема оксида незначительна, и только первый оксидный слой участвует в межфазном взаимодействии МХ-А.

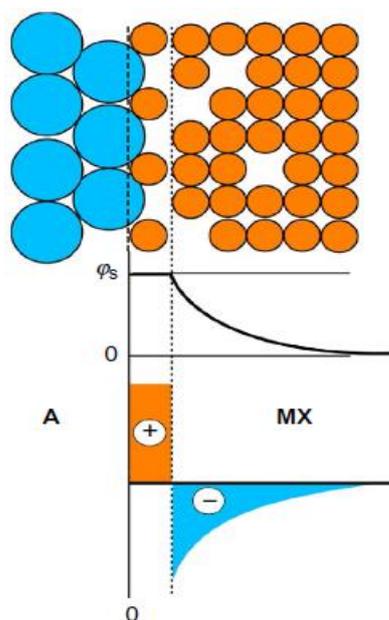


Рис. 1.2. Схема образования двойного электрического слоя и изменение поверхностного потенциала φ_s на поверхности кристалла ионной соли MX при введении оксидной добавки А [4]

На поверхности раздела фаз между MX и А наблюдается специфическая адсорбция катионов M^+ ионной соли на поверхности оксида, т.е. оттягивание катионов из объема соли на интерфейс MX-А. Это приводит к изменению энергий адсорбции дефектов, поверхностного потенциала, и, следовательно, изменению концентрации точечных дефектов в диффузном слое, которое ведет к увеличению проводимости композитов. Физически это эквивалентно изменению энергии адсорбции положительно заряженных дефектов и образованию высокого положительного заряда на границе раздела. В результате на границе фаз появляется избыточный положительный поверхностный заряд, а под поверхностью (вблизи границы раздела) образуется диффузный слой, обогащенный катионными вакансиями. Эти вакансии обуславливают высокую ионную проводимость композита. Такой механизм был предложен Майером [18, 102] и подробно описан в нескольких работах [15-17].

Майером [18] было показано, что во многих композитах энергия активации проводимости близка по величине к энергии миграции катионных вакансий E_m , образующих диффузный слой, а ионная проводимость σ в

области небольших концентраций оксидной добавки описывается выражением:

$$\sigma = A \cdot \frac{\lambda}{L} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (1)$$

где A – константа, зависящая от многих факторов, в том числе от концентрации гетерогенной добавки; λ – дебаевская длина экранирования, нм; L – размер кристалла, нм.

С помощью модели Майера удастся объяснить многие закономерности, наблюдаемые в композитах. При этом наиболее хорошо интерпретируются экспериментальные данные для композитов с добавками относительно крупнодисперсных оксидов [103].

2. Модель поверхностной фазы. Модель Майера применима в случае, когда структура ионной соли в области контакта фаз остается неизменной. В таком случае также остаются неизменными дебаевская длина λ и энергия активации проводимости E_a . В настоящее время известны экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что эти условия выполняются лишь в композитах с относительно большими размерами областей МХ и А, выше ~ 30 -100 нм [101, 103]. При меньших размерах частиц МХ и А композиты могут быть отнесены к классу нанокомпозитов. По своим свойствам нанокомпозиты значительно отличаются от обычных композитов, что объясняется большим вкладом поверхностного взаимодействия между ионной солью и оксидом [4-6, 103-107]. В частности, наблюдается изменение структурных и термодинамических свойств солей. Сильное поверхностное взаимодействие приводит к стабилизации в нанокомпозитах высокотемпературных фаз ионных солей, могут образоваться новые разупорядоченные или аморфные фазы. Это приводит к изменению характера ионной проводимости соли и композита в целом. А микрокомпозиты близки по свойствам к поликристаллическим образцам, а все физико-химические свойства (за исключением ионной проводимости) в этих системах близки свойствам чистых исходных соединений [15, 103, 108].

При небольшой концентрации оксидной добавки уравнение (1) описывает экспериментальные данные, однако в этом случае роль дебаевской длины λ играет толщина поверхностной фазы, а значение E_m соответствует энергии миграции дефектов в поверхностной фазе. Уравнение (1) не описывает экспериментально наблюдаемую зависимость (имеющую вид кривой с максимумом) при больших концентрациях оксидной добавки. Для количественного расчета физико-химических характеристик композита МХ-А может быть использована модель кубических блоков (рис. 1.3) [109]. Объем соли МХ фактически разбит на блоки, равные по размеру оксидным частицам А. Все частицы оксида А окружены ион-проводящим межфазным слоем соли МХ толщиной λ .

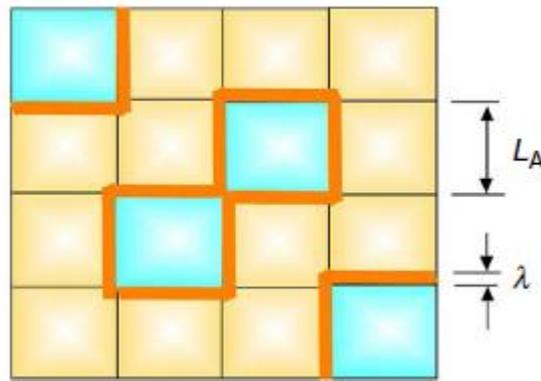


Рис. 1.3. Модель кубических блоков композита МХ-А [110]

Если вблизи границы раздела фаз существует слой λ , свойства которого отличаются от свойств фазы МХ в глубине вещества, то этот слой можно условно считать поверхностной фазой. Модель кубических блоков позволяет оценить объемную и мольную доли поверхностной фазы (f_s и x_s соответственно) при равномерном случайном распределении одинаковых по размеру частиц МХ и А в композите [4, 110]:

$$f_s = \frac{2\beta \cdot \lambda \cdot f \cdot (1-f)}{L_A}, \quad (2)$$

$$x_s = \frac{2\beta \cdot \lambda \cdot \delta \cdot x \cdot (1-x)}{L_A \cdot (1+x \cdot (\delta-1))}, \quad (3)$$

где β – постоянная, зависящая от геометрической формы частиц, для кубических и сферических частиц $\beta \approx 3$; f и L_A – объемная доля и размер

частиц А в композите; λ – толщина поверхностной фазы; δ определяется отношением плотностей ρ и молекулярных масс μ компонентов $\delta = \frac{\mu_A \rho_{MX}}{\rho_A \mu_{MX}}$; x – мольная доля компонента А.

Объемная и мольная доля ионной соли f_b , не находящейся в поверхностной фазе, может быть определена с помощью выражений:

$$f_b = 1 - f - f_s; \quad (f_b \geq 0), \quad (4)$$

$$x_b = 1 - x - x_s; \quad (x_b \geq 0), \quad (5)$$

которые удобны для оценки толщины слоя поверхностной фазы, если известен размер частиц А.

Для количественного описания проводимости композита можно использовать обобщенное уравнение смешения [4, 107]:

$$\sigma^\alpha = (1 - f - f_s) \cdot \sigma_{MX}^\alpha + f_s \sigma_s^\alpha + f \sigma_A^\alpha, \quad (f_s < f) \quad (6)$$

где σ_{MX} и σ_A – проводимости отдельных компонентов МХ и А; σ_s – проводимость в области контакта фаз или проводимость поверхностной фазы. Показатель степени α определяется морфологией композита и может варьироваться в зависимости от концентрации:

$$\alpha = \alpha_1(1 - f) + \alpha_2 f, \quad (7)$$

где α_1 и α_2 – константы, соответствующие морфологии композита в областях при $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$, соответственно. Для композиционных твердых электролитов справедливо $\sigma_s \gg \sigma_{MX}, \sigma_A$, в этом случае уравнение (6) с учетом формулы (2) имеет вид:

$$\sigma = \sigma_s \left[\frac{6\lambda}{L_A} f(1 - f) \right]^{1/\alpha}. \quad (8)$$

1.5. Механизм образования нанокомпозита

Как следует из вышеизложенных моделей, первичной причиной образования избыточных дефектов на поверхности «ионный проводник – оксидная добавка» или поверхностных фаз является межфазное поверхностное взаимодействие, приводящее к распространению ионного

компонента по свободной поверхности оксида. Если ионная соль обладает хорошей адгезией к поверхности оксидной добавки, то возможно явление эффекта самодиспергирования, т.е. самопроизвольного уменьшения размера кристаллитов МХ, который можно экспериментально определить уширением рентгеновского пика. Процесс самодиспергирования протекает не только во время плавления соли МХ, но также при температурах, существенно ниже температуры плавления МХ, то есть когда ионная соль находится в кристаллическом состоянии [103, 106, 111].

Процесс самодиспергирования (растекания) ионной соли МХ по плоской поверхности происходит при условии:

$$\gamma_a > 2 \cdot \gamma_{MX}, \quad (9)$$

где γ_a – энергия адгезии, γ_{MX} – поверхностная энергия ионной соли. В этом случае при растекании образуются две поверхности: поверхность контакта МХ-А и свободная поверхность МХ. Если ионный компонент приведен в контакт с плотным агрегатом наноразмерных частиц, то растекание происходит по механизму капиллярной инфильтрации. В этом случае образование свободной поверхности МХ не происходит, и условие растекания может быть записано в виде:

$$\gamma_a > \gamma_{MX}, \quad (10)$$

этот процесс идет значительно легче. Оба случая схематически показаны на рис. 1.4. [103].

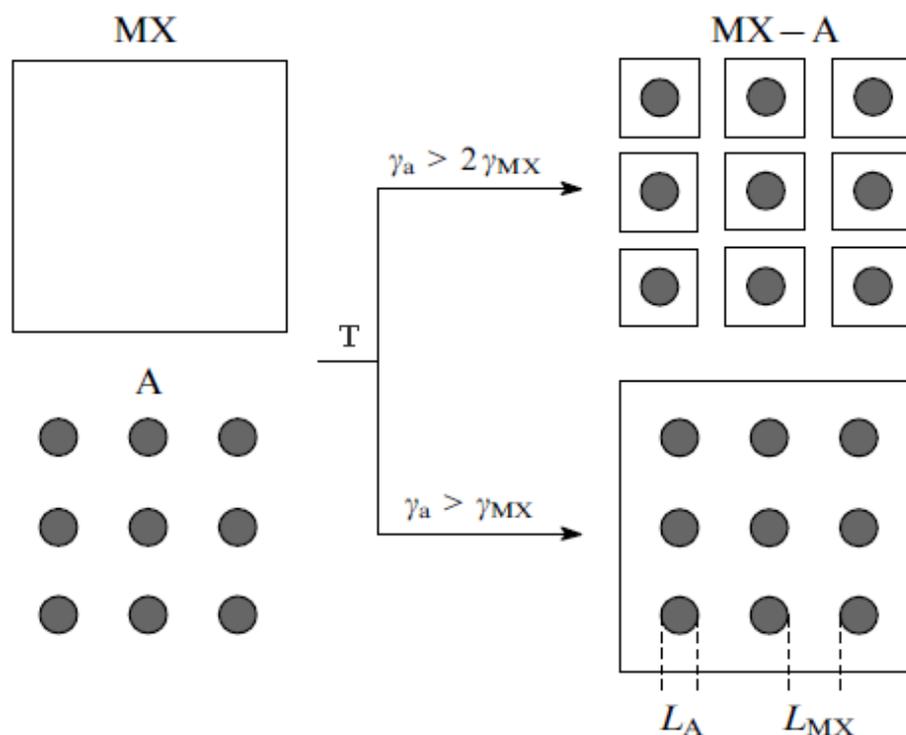


Рис. 1.4. Схема образования нанокompозита при $\gamma_a > 2\gamma_{MX}$ и $\gamma_a > \gamma_{MX}$ [4]

При выполнении условий (9) или (10) в системе происходит самопроизвольный рост площади межфазного контакта или «смачивание» ионной солью MX достаточно развитой поверхности оксида А. Если вещество А является наноразмерным, то процесс самодиспергирования MX приводит к самопроизвольному образованию нанокompозита MX-A при спекании [103].

1.6. Методы синтеза композитов

Среди методов синтеза композиционных твердых электролитов наиболее распространенным является керамический метод: компоненты тщательно перемешиваются в ступке или в специальных аппаратах [4]. Затем полученная смесь прогревается при температуре, превышающей обычно температуру плавления ионной соли, при условии, что не происходит разложения неорганической соли. Для солей, имеющих хорошую адгезию к поверхности оксида, имеет место полное смачивание, растекание и самодиспергирование по поверхности оксида, что приводит к образованию нанокompозитов [4, 103]. Полученные таким образом композиты обладают

структурой с взаимопроникающими компонентами, обеспечивающей благоприятные условия для ионного транспорта.

Композиты «соль – оксид» можно получать осаждением ионной соли на поверхности оксида, инертного по отношению к соли. Гетерогенную добавку помещали в раствор ионной соли, далее испарением растворителя получали композит [112, 113].

В работе [114] сообщается о получении композитов из стеклообразной матрицы методом кристаллизации ионной соли. Авторы [115] получали композиты термическим разложением прекурсоров.

Следует отметить, что систематических исследований влияния методики синтеза на свойства композиционных твердых электролитов не проводилось.

1.7. Композиционные твердые электролиты на основе нитратов щелочных металлов

Целый ряд нитратов щелочных металлов является удобной модельной системой для изучения влияния кристаллографических факторов на ориентационное разупорядочение анионной подрешетки и транспортные свойства катионов [4]. Механизм влияния гетерогенной добавки на структуру и динамические свойства кристаллической решетки нитратов неясен.

Были измерены электропроводности нитратной эвтектики солей $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ и ее композитов с различным содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [116]. Увеличение проводимости на три порядка наблюдалось при $92\text{ }^\circ\text{C}$ и максимум проводимости указывается примерно для 35 мол. % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме данных об ионной проводимости, в статье не приводятся результаты исследований композитов другими методами, не дается информация о структуре нитратов в композитах.

Композитные твердые электролиты в системе $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили золь-гель методом с использованием деионизированной воды в качестве среды для приготовления золя [117]. Структурный анализ показал наличие аморфной фазы LiNO_3 во всех композитных образцах. Значения

электропроводности композитов находились в диапазоне от 10^{-3} См/см при температуре от комнатной до 180°C . Исследование [117] показывает, что вода подходит для приготовления композиционных твердых электролитов. В статье [94] сообщается о влиянии гетерогенной добавки ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на ионную проводимость нитрата цезия. С повышением доли оксида алюминия увеличивается электропроводность системы $\text{CsNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом максимальная проводимость наблюдается при содержании в композите 60 мол.% дисперсоида. Проводимость композита $\text{CsNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно на три порядка выше, чем у чистого нитрата цезия, в области низких температур (80°C). Результаты ДСК показывают, что добавление оксида алюминия к CsNO_3 приводит к образованию новых фаз при температуре около 260°C для дисперсных систем [94].

В работе [118] приводятся результаты исследования электропроводности нитрата натрия и его композитов с различными оксидами. Установлено, что со всеми дисперсоидами (оксиды алюминия, церия, циркония и кремния) наблюдается увеличение проводимости, причем наибольшее повышение электропроводности наблюдается при допировании оксидом алюминия. Увеличение проводимости также наблюдается в случае допирования NaNO_3 примесью нитрата кальция. При этом одновременное применение обоих допантов (нитрата кальция – гомогенное, и оксида алюминия – гетерогенное допирование) приводило к еще большему повышению проводимости [118].

Было предложено [119-120] использовать композиты на основе нитратов, допированных оксидом алюминия, в высокотемпературных топливных элементах. Эти материалы в основном являются протонными проводниками при температуре от 300 до 600°C . Самая высокая протонная проводимость для температур выше 400°C , от 10^{-2} до 10^{-1} См/см, была получена в материалах на основе RbNO_3 и CsNO_3 . Были построены твердотельные топливные элементы, использующие эти материалы в качестве электролитов.

Комплексный импедансный анализ RbNO_3 и нитрата рубидия, допированного различными концентрациями оксида алюминия, показал значительное увеличение проводимости переменного тока в дисперсных системах по сравнению с чистым RbNO_3 . Максимальная электропроводность наблюдалась для композита с содержанием 40 мол.% [96].

В работе [121] различными методами исследуется влияние добавок оксида кремния, с размером частиц $\sim 10\text{-}20$ нм, на свойства бинарной солевой системы $85.32(\text{NaNO}_3)\text{-}14.68(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$. По данным ДСК пики, соответствующие фазовому переходу плавления солевой подсистемы, уменьшаются с увеличением содержания SiO_2 по сравнению с чистой солевой системой $\text{NaNO}_3\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$, что указывает на образование аморфной фазы. В ИК-спектре солевой системы ассиметричный пик нитрат-ионов при 1385 см^{-1} становится широким, уменьшается интенсивность, и волновое число изменяется с 1385 до 1365 см^{-1} при увеличении концентрации SiO_2 . Рентгенограммы композитов также показывают уширение пиков. Аморфизацией солевой подсистемы композита объясняется повышение проводимости.

Результаты систематических исследований проводимости композитов на основе нитратов щелочных металлов представлены в работах [4, 5, 26, 92-96, 109, 122]. Допирование нитратов щелочных металлов высокодисперсным оксидом алюминия ($270\text{ м}^2/\text{г}$) сопровождается резким увеличением проводимости (рис. 1.5) [4]. Проводимость композитов $(1-x)\text{MNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) проявляет максимумы при $x=0.5\text{-}0.6$; относительное увеличение (σ/σ_0 , где σ_0 – проводимость чистой соли) зависит от типа катиона и варьируется в диапазоне от 10^2 ($\text{CsNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) до 10^8 при 343 К (в $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). При $x > 0.5\text{-}0.6$ графики Аррениуса всех композитов не являются линейными, и скачки проводимости не наблюдаются. Например, для $0.4\text{RbNO}_3\text{-}0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ кривая Аррениуса является гладкой линией без четырех резких скачков, обусловленных фазовыми переходами (включая плавление), наблюдаемых в чистом нитрате рубидия [26].

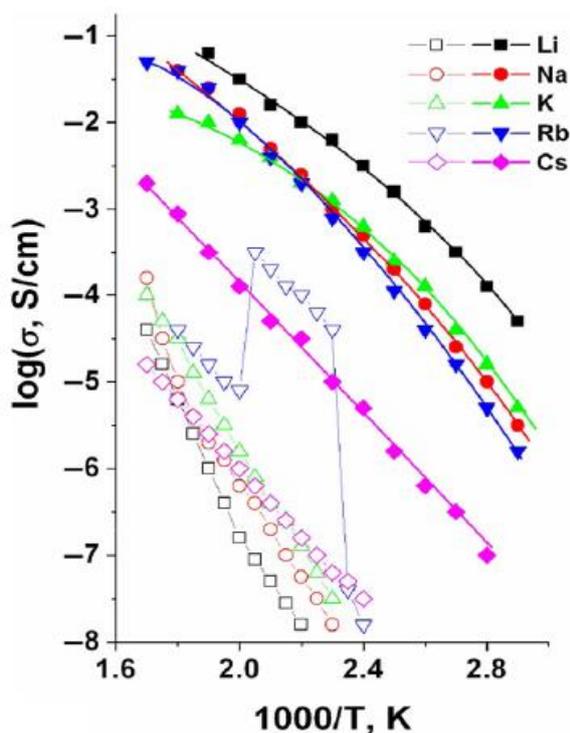


Рис. 1.5. Зависимости проводимости для чистых нитратов MnO_3 (пустые символы) и нанокompозитов $\text{MnO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (закрашенные символы) от температуры [106]

В работе [121] сообщалось, что композиты на основе нитратов являются протонными проводниками во влажной атмосфере. Уваровым с соавторами были изучены транспортные свойства композитов на основе нитрата рубидия [26, 109]. Напряжение разложения равно 4 В, полученное вольтамперметрическими измерениями в вакууме, было близким к соответствующим значениям в расплавленных нитратах и галогенидах щелочных металлов. Это позволяет предположить, что катионы рубидия являются основными подвижными носителями заряда в композите $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.8. Композиционные твердые электролиты на основе перхлоратов щелочных металлов

Температурные и концентрационные зависимости проводимости композитов на основе перхлоратов щелочных металлов MeClO_4 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были представлены в работе [27] в сравнении с

данными проводимости для чистых перхлоратов. Во всех рассматриваемых системах проводимость композитов проходит через максимум при концентрации Al_2O_3 $x=0.2-0.6$. Максимальные значения проводимости находятся в диапазоне от $\sim 10^{-4}$ См/см при 400 °С для $0.5\text{CsClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ до $\sim 10^{-2}$ См/см при 200 °С для $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$.

Свойства нанокompозитов на основе перхлората лития были подробно изучены в работах [6, 27, 123-126]. Добавление нанокристаллической гетерогенной оксидной добавки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ведет к резкому увеличению проводимости, максимальное значение проводимости $8.0 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °С наблюдается для композитов с концентрацией оксидной добавки $x = 0.4-0.5$ (что соответствует объемной доле $\sim 50\%$ Al_2O_3). Энергия активации проводимости уменьшается от 0.99 эВ для чистого LiClO_4 до 0.73 эВ для композитов с концентрацией оксида $0.1 < x < 0.9$.

Для изучения влияния природы гетерогенной добавки на транспортные свойства перхлората лития, авторами [127] было проведено сравнительное исследование композитов на основе $\text{LiClO}_4\text{-A}$ с добавками $\text{A} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$, для которых характерны различные кристаллические структуры и значения удельной площади поверхности. Показано, что композитные электролиты, содержащие 40-50 об. % добавок, обладают максимальной электропроводностью. Установлено, что проводимость композитов увеличивается с ростом поверхности гетерогенной добавки. Проводимость зависит также от химической природы и структуры добавки. Так, например, при одинаковом значении удельной площади поверхности, композиты с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$ имеют более низкую энергию активации проводимости и более высокую электропроводность, чем композиты, содержащие добавки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Возможной причиной влияния кристаллической структуры добавки на проводимость, по мнению авторов [101], является наличие (отсутствие) незаполненных октаэдрических позиций в оксидной структуре. Возможно, межфазное взаимодействие между перхлоратом лития и γ фазами Al_2O_3 и LiAlO_2 включает химическую

адсорбцию литиевых катионов соли преимущественно в незаполненные октаэдрические места оксидной поверхности. Тогда наличие незаполненных октаэдрических позиций в структуре будет способствовать поверхностному взаимодействию.

Механизм адсорбции катионов можно рассматривать как донорно-акцепторное взаимодействие кислоты Льюиса (литиевый катион Li^+) с основным центром (O^{2-} или OH^- ионы) на поверхности оксида. Таким образом, увеличение основности оксида должно способствовать межфазному взаимодействию и, следовательно, вести к увеличению ионной проводимости. По сравнению с оксидом алюминия, оксид магния MgO имеет более высокую основность [6]. В результате, композиты $\text{LiClO}_4\text{-MgO}$ имеют более высокую ионную проводимость и более низкие энергии активации по сравнению с композитами, содержащими добавки различных модификаций оксида алюминия и алюмината лития при близких значениях удельной площади поверхности гетерогенной добавки. Максимальная проводимость композиционных твердых электролитов $(1-x)\text{LiClO}_4\text{-}x\text{MgO}$ наблюдалась для образцов с $x=0.8\text{-}0.9$, что соответствует объемной концентрации оксида 40-50%. В тоже время авторы [22] исследовали влияние MgO , Al_2O_3 и SiO_2 на ионную проводимость нитрата цезия и установили, что при одинаковой объемной доле оксидов большую проводимость имеют композиты с оксидом алюминия. Влияние допированных оксидов Al_2O_3 и MgO на проводимость соли более значительное.

1.9. Методы исследования физико-химических свойств нанокompозитов

Самыми часто используемыми методами изучения композиционных твердых электролитов являются электрофизические измерения (импедансная спектроскопия, измерение проводимости на переменном и постоянном токах, измерение диэлектрических свойств и т.д.), термический анализ (термогравиметрия (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)), рентгенофазовый

анализ и электронная микроскопия. Помимо указанных методов, для исследования композитов используют так же ЯМР-спектроскопию [22, 127, 128], ИК-спектроскопию [22, 129-131].

Исследования электропроводности, как и анализ фазового состава наполненных систем методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифрактометрии представляют собой необходимые, но рутинные и во многом тривиальные задачи. В научной литературе, посвященной исследованию межчастичных взаимодействий и динамики ионов соли, наполненной наноразмерными оксидными добавками, методами инфракрасной спектроскопии и особенно спектроскопии комбинационного рассеяния света (в том числе конфокальной) встречаются крайне редко [132-138]. Такие исследования неординарны и представляют интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Подход, основанный на получении комплексных сведений о микроструктуре, ионной динамике, молекулярно-релаксационных процессах и динамических взаимодействиях в композитных ионных системах, на основе анализа которых можно выявлять механизмы переноса ионов и причины роста ионной проводимости в них, представляется перспективным. Выяснив на атомно-молекулярном уровне механизмы переноса заряда в простейших модельных композитах значительно легче объяснить причины увеличения ионной проводимости в более сложных, практически значимых композиционных электролитах.

В ионной системе заряд переносится различными частицами – катионами, анионами и более сложными структурными единицами (ассоциатами). При этом перемещению заряженной частицы в ионном проводнике сопутствуют изменения структуры в локальном окружении частицы, которые обусловлены неравномерностью электростатических сил взаимодействия с ближайшими соседями. Таким образом, в результате ориентационных и трансляционных движений кинетических единиц микроструктура ионной системы непрерывно изменяется. Для исследования

подобных процессов в конденсированной среде важно выбрать такие экспериментальные методы, которые способны фиксировать динамические процессы, протекающие в пикосекундных временных интервалах. С этой точки зрения наиболее информативны методы колебательной спектроскопии, поскольку они позволяют получить детальные сведения о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах, протекающих в ионной системе. Современное программное обеспечение, используемое для обработки результатов спектроскопического эксперимента, позволяет извлечь из контуров колебательных линий информацию о микроструктуре, процессах комплексообразования, сольватации, ионной динамике и различных релаксационных процессах, протекающих в НИС в пикосекундных временных интервалах. По типу проявлений внутренних молекулярных колебаний сложных ионов и формы контура полосы можно судить о степени разупорядоченности ионной подсистемы композита. Иными словами, детальный анализ колебательного спектра нанокompозитов с параллельным исследованием структуры, состава и фазового состояния позволяет создать динамическую картину их строения на атомно-молекулярном уровне. Это, в свою очередь, позволит выявить причины роста ионной проводимости в НИС и определит пути оптимизации их электрофизических свойств. Поэтому большой упор в данной работе делается именно на спектроскопические исследования нанокompозитов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет получить информацию о подвижности ионов, выяснить размерность межмолекулярного взаимодействия. Высокая чувствительность колебательного спектра к изменениям динамических характеристик и структуры обуславливает эффективность использования спектроскопических методов в исследовании влияния различных факторов (температура, давление, введение различных допантов и т. д.) на ионную систему.

Колебательные спектры индивидуальных солей нитратов, перхлоратов [139-146] изучены достаточно подробно. Это существенно облегчает

интерпретацию и анализ спектров соответствующих композитов. Для понимания механизма влияния гетерогенной добавки на свойства ионной соли необходимо рассмотреть возможные механизмы разупорядочения, т.е. образования точечных дефектов, как в объеме кристаллической структуры соли, так и на поверхности наночастиц. Такая информация будет способствовать выявлению причин роста ионной проводимости в композитных системах.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез нанокompозитов на основе нитратов щелочных металлов

Для синтеза композитов $MNO_3-Al_2O_3$, $LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$, $LiNO_3-LiClO_4-Al_2O_3$ были использованы нитраты щелочных металлов и перхлорат лития, квалификацией не ниже ХЧ («Sigma Aldrich», «Экрос»), нанокристаллический оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ (99%, «ABCRC») с величиной удельной поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 20 \text{ нм}$.

Синтез исследуемых образцов проводился следующим образом: нагретый до температуры, превышающей температуру плавления на $20-30^\circ\text{C}$, образец соли (солей) тщательно перемешивался с оксидной добавкой в инертной атмосфере (табл. 2.1). Оксид алюминия также предварительно прогревался при 500°C в течение 2 часов. Далее полученные смеси спекались в течение 30 минут и быстро охлаждались. После остывания полученный композит измельчали в агатовой ступке. Затем данный композит (порошок) засыпался в стеклянный бюкс и хранился в сухом боксе; для измерения спектров КРС образцы запаивались в ампулы из пирекса. Все соотношения «соль–оксид», «соль–соль», «эвтектика солей–оксид» в настоящей работе приводятся в мольных долях.

Таблица. 2.1. Условия синтеза исследуемых в работе композитов

Состав	Температура прогрева смеси, $^\circ\text{C}$
$LiNO_3-Al_2O_3$	300
$NaNO_3-Al_2O_3$	340
$KNO_3-Al_2O_3$	360
$RbNO_3-Al_2O_3$	340
$LiNO_3-KNO_3-Al_2O_3$	250
$LiNO_3-LiClO_4-Al_2O_3$	250

2.2. Методика термического анализа

Кривые ДТА и ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») со скоростью нагрева и

охлаждения от 1 до 10°C/мин в атмосфере аргона в алундовых и платиновых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH». Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Точность измерения температуры составляет $\pm 1.5^\circ\text{C}$, энтальпии – $\pm 3\%$.

2.3. Методика рентгенофазового анализа

Образцы для снятия дифрактограмм представляли собой мелкозернистый порошок, дополнительно пробы не измельчались. Дифрактограммы образцов снимались на приборе Empyrean фирмы PANalytical (Голландия) с твердотельным детектором PIXcel1D, длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$; никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке; сканирование $\Theta-2\Theta$, диапазон – $15 \div 750$, шаг сканирования – 0.010, время экспозиции на одну точку – 20 сек; схема фокусировки лучей – стандартная, по Бреггу-Бретано; напряжение на трубке 30 кВ, ток 30 мА. Готовая проба в виде порошка помещалась в стандартную приставку для вращения. Также дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Проба в виде порошка помещалась в температурную приставку Anton-Paar ТТК-450, где вначале в постоянном вакууме форвакуумного насоса нагревалась до температуры 150°C и выдерживалась в течение часа для дополнительной дегидратации образцов, а затем, охладив до комнатной температуры, проводились измерения.

2.4. Методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем

Спектры комбинационного рассеяния света чистой соли (смеси солей) и композиционных систем измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra (Bruker, Германия) при лазерном возбуждении ($\lambda=785 \text{ нм}$, мощность

лазера 100 мВт и $\lambda=532$ нм, мощность – до 20 мВт); апертура 50×1000 мкм; спектральный диапазон $75-1530$ см^{-1} с разрешением $2-5$ см^{-1} ; число сканов 20; время интегрирования каждого скана 20 с.

Температурные измерения проводились с использованием специальной нагревательной ячейки (рис. 2.1) в диапазоне температур от комнатной до 350°C . Разложение сложных контуров полос в экспериментальных спектрах на компоненты проводили путем аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца с минимизацией абсолютной ошибки по методу Левенберга-Марквардта. Расхождение между расчетной и экспериментальной кривой составляло не более 5%. Все эти процедуры реализованы в программном пакете OPUS 6.0 фирмы Brukeroptics.

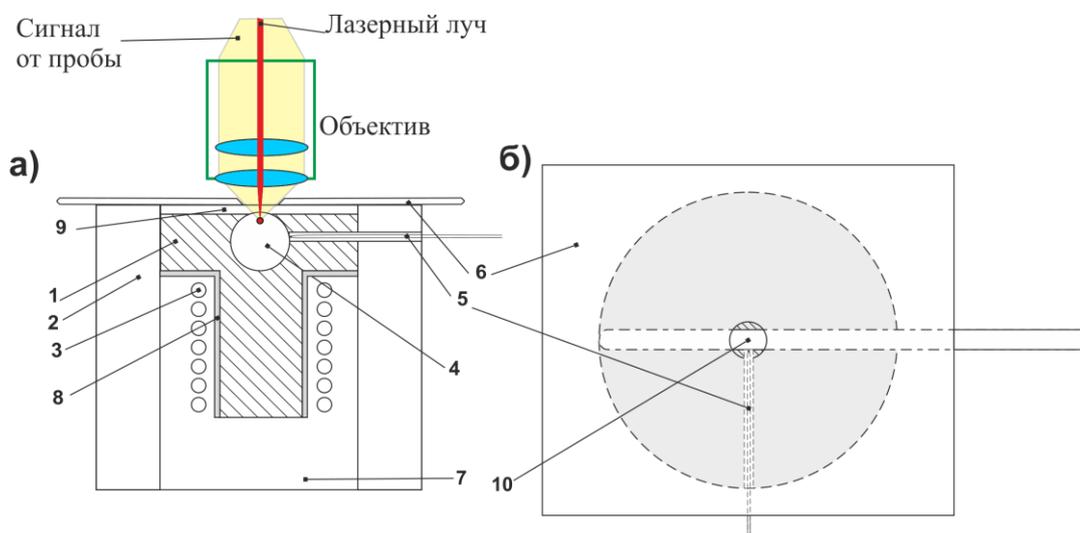


Рис. 2.1. Температурная ячейка для измерения спектров КР на спектрометре Senterra: а) вид сбоку, в разрезе; б) вид сверху. 1 – кюветодержатель (Al), 2 – кожух печи (фторопласт), 3 – нагревательный элемент (Ni-Cr), 4 – посадочное место для кюветы, 5 – термопара хромель-алюмель, 6 – защитный тепловой экран (Al), 7 – формовочная масса Kerr 20, 8 – изолятор (сланца), 9 – воздушный зазор, 10 – стеклянная запаянная кювета с исследуемым образцом

2.5. Методика регистрации ИК спектров нанокompозитов

Измерения ИК спектров проводились на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker), в диапазоне волновых чисел $400-4000$ см^{-1} , с

разрешением 1 см^{-1} , с числом сканов 128. Температурная ячейка для измерения ИК спектров приводится на рис. 2.2.

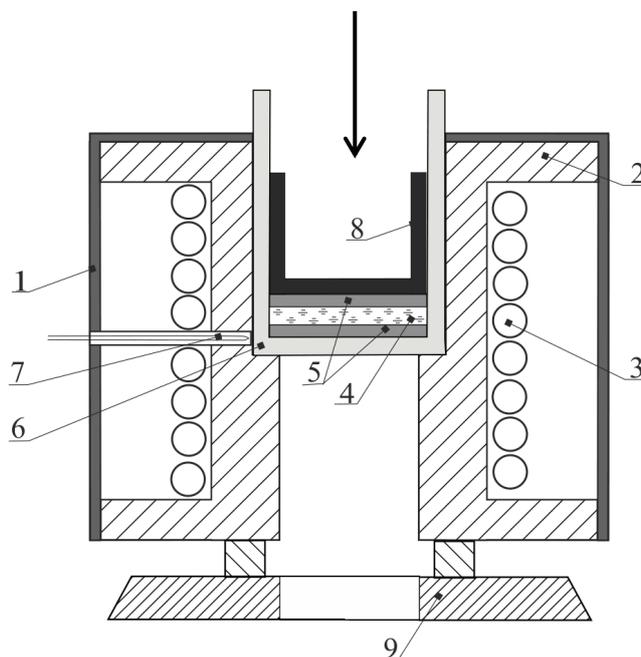


Рис. 2.2. Нагревательная приставка для измерения ИК спектров. 1 – кожух, 2 – корпус, 3 – нагревательный элемент, 4 – образец, 5 – кремниевые пластины, 6 – металлический стакан, 7 – термопара, 8 – прижимная шайба, 9 – тело держателя печи

2.6. Методика обработки КР спектров нанокомпозитов

Из теории известно, что описание динамики релаксационных процессов в конденсированных средах проводится с использованием временных корреляционных функций (ВКФ), обозначаемых $G_i(t)$ [147]. Колебательная ВКФ $G_{vib}(t)$ может быть представлена как Фурье-образ нормированных компонент изотропного контура $I_{iso}(\nu)$ в следующем виде [148]:

$$G_{vib}(t) = \frac{1}{I_{int}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu \quad (10)$$

где t – соответствующий момент времени, ν – отклонение волнового числа от положения максимума спектральной линии. Функция $G_{vib}(t)$ вычисляется в заданном временном интервале, с заданным временным шагом. Значение ВКФ $G_i(t)$ показывает, какая часть молекул еще находится в возбужденном состоянии через время t после возбуждения.

Из формулы (10) можно определить время колебательной релаксации как

$$\tau_v = \int_0^{\infty} G_v(t) dt.$$
 Значение величины τ_v позволяет судить о скорости

релаксационных процессов в исследуемых системах.

Анализируя изотропные компоненты поляризованных линий, соответствующих полносимметричным колебаниям молекулярных ионов, можно получить информацию о процессах колебательной релаксации в ионных системах. В спектре комбинационного рассеяния света форма изотропного контура связана с адиабатическими процессами и неадиабатическими взаимодействиями. Адиабатические процессы приводят только к дефазировке колебаний, а при неадиабатических взаимодействиях энергия колебательного возбуждения молекулярного иона в результате соударений и столкновений передается ближайшим соседям. Поскольку ближайшими соседями молекулярного аниона в ионном проводнике являются катионы, можно считать, что основной причиной релаксации колебательных возбуждений аниона является колебательная дефазировка, так как вероятность резонансного обмена энергией колебательного возбуждения между анионами ничтожно мала.

Однородное и неоднородное уширение изотропных полос спектра КРС обуславливаются различными процессами дефазировки колебаний молекулярного иона в конденсированной системе, главные из которых [147]:

- упругие столкновения с ближайшими соседями при неизменном характере локального окружения;
- диффузионный переход молекулярного иона в «новое» локальное окружение.

Полная временная корреляционная функция с учетом однородного и неоднородного уширения может быть записана в следующем виде:

$$G_{vib}(t) = F_h(t) \cdot F_i(t), \quad (11)$$

где:

$$F_h(t) = \exp \left\{ -\Delta\omega_h^2 \left[\tau_c^2 (e^{-t/\tau_c} - 1) + \tau_c t \right] \right\}, \quad (12)$$

$$F_i(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Delta\omega_i^2 t^2 \right\} \quad (13)$$

Функции $F_h(t)$ и $F_i(t)$ характеризуют скорости фазовой модуляции частоты; $\Delta\omega_h^2$ и $\Delta\omega_i^2$ – средние квадраты флуктуации частоты, обусловленные вышеуказанными процессами; τ_c – время корреляции. Из уравнений (11) – (13), используя экспериментально найденные значения $G_{\text{vib}}(t)$, а также с учетом того, что второй спектральный момент изотропного контура $M_{\text{vib}}(2)$ определяется как $M_{\text{vib}}(2) = \Delta\omega_h^2 + \Delta\omega_i^2$, были оценены значения $\Delta\omega_h^2$, $\Delta\omega_i^2$ и τ_c путем подбора параметров уравнений (11-13) методом наименьших квадратов. Исходя из значений величин $\Delta\omega_h^2$ и $\Delta\omega_i^2$, были оценены вклады однородного $\delta_h = 4\pi c \Delta\omega_h^2 \tau_c$ и неоднородного $\delta_i = 2(2\ln 2)^{1/2} \Delta\omega_i$ уширения линии в спектрах КР композитов различного состава при разных температурах и фазовых состояниях. Выбор линии $\nu_1(A)$ нитрат-иона не случаен, поскольку она соответствует полносимметричному колебанию аниона, обладает наиболее узкой энергетической зоной среди всех внутримолекулярных колебаний и потому наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, возмущающих нитрат-анион в нанокompозитах. К тому же линия $\nu_1(A)$ в спектре комбинационного рассеяния света является резкополяризованной, и потому форма его контура полностью определяется процессами колебательной релаксации нитрат-иона.

2.7. Методика выделения колебательного и ориентационного вкладов в ширины полос из ИК спектров композитных ионных систем

Молекулярный анион NO_3^- (симметрия D_{3h}) характеризуется следующими колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание ($\sim 1070 \text{ см}^{-1}$), $\nu_2(A)$ – внеплоскостное деформационное колебание ($\sim 820 \text{ см}^{-1}$), $\nu_3(E)$ – дважды вырожденное асимметричное валентное колебание ($\sim 1300 \text{ см}^{-1}$), $\nu_4(E)$ – дважды вырожденное деформационное колебание ($\sim 720 \text{ см}^{-1}$).

Локальная симметрия нитрат-иона зависит от характера силовых полей, окружающих его в соответствующей системе [142, 143].

Известно, что форма контура колебательной полосы в спектрах конденсированных систем определяется процессами колебательной и ориентационной релаксации [143, 149-152]. Полная ширина полосы может быть представлена как:

$$\delta = \delta_V + \delta_R, \quad (14)$$

где δ – ширина колебательной линии; δ_V , δ_R – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации соответственно. Описание динамики релаксационных процессов в конденсированных средах удобно проводить с использованием временных параметров.

Для линии $\nu_1(A)$ нитрат-иона вклад ориентационного уширения в ИК спектре δ_{R1} может быть оценен по методу, предложенному в работах [147, 153]. Суть метода состоит в том, что контуры сильно поляризованных линий КР (изотропное рассеяние, ширина δ^{RS}) определяются только процессами колебательной релаксации, а контур полосы ИК поглощения (ширина δ^{IR}), отвечающий тому же колебанию, дополнительно уширяется за счет ориентационных движений молекулярного аниона, и тогда:

$$\tau_{1R} = 1/(\pi c \delta_{R1}) = 1/[\pi c (\delta^{IR} - \delta^{RS})] \quad (15)$$

Для сравнения нами также были определены соответствующие значения характеристических времен (τ_{FR}) для свободных ротаторов

$$\tau_{FR} = (68/360)2\pi[J/(kT)]^{1/2} \quad (16)$$

и времена между бинарными столкновениями (τ_{BC}) в исследуемых системах

$$\tau_{BC} = J/(2kT\tau_{1R}) \quad (17)$$

где J – момент инерции нитрат-иона.

Соотношение между τ_{1R} и τ_{BC} справедливо для модели J -диффузии, то есть когда предполагается, что переориентация частицы совершается путем малоугловой вращательной диффузии, сопровождающейся бинарными

столкновениями, соударениями с окружающими частицами. При этом угловой шаг диффузии определяется как

$$\varepsilon = \tau_{BC} \cdot \Omega, \quad (18)$$

где $\Omega = (kT/J)^{1/2}$ – средняя скорость вращения аниона.

2.8. Методика измерения электропроводности нанокомпозитов на основе нитратов щелочных металлов

Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на импедансометре RLC E7-20 в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц. Значения проводимости рассчитывали из частотных зависимостей проводимости с помощью метода комплексного импеданса. Температуру системы измеряли термопарой хромель–алюмель и поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Образцы для измерения электропроводности были получены путем прессования порошков между графитовыми обкладками. Полученные таким образом образцы представляли собой цилиндрические таблетки диаметром 13 мм и толщиной 2 мм. При измерении электропроводности учитывали сопротивление электродов и подводящих проводов. Все исследования проводили в атмосфере сухого аргона.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Композиты $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.1.1. Термический анализ

На рис. 3.1 представлены кривые ДСК для композитов $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x=0, 0.3, 0.5$ и 0.7 .

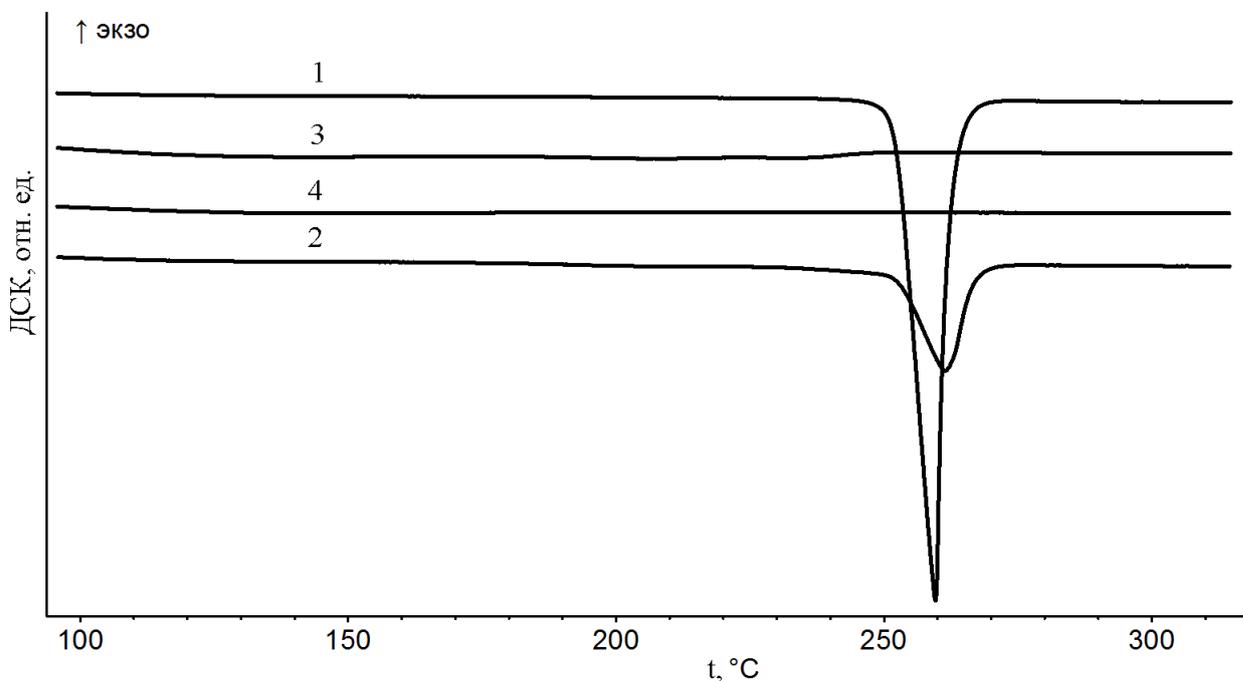


Рис. 3.1. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$.
1 – $x=0$; 2 – $x=0.3$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.7$

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.

В случае содержания в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 мол.% оксида алюминия (рис. 3.2) можно сказать, что температура плавления нитрата лития в композитах уменьшается до 224°C . 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. Параллельно с уменьшением энтальпии плавления кристаллического LiNO₃, на кривых ДСК появляется новый пик в области 185°C, который может быть приписан фазовым превращениям в аморфной фазе нитрата лития. Даже если посчитать суммарную энтальпию фазового перехода, начавшегося при температуре 185°C, она значительно меньше, чем для недопированного LiNO₃. Образование новых химических соединений в композите исключено – см. раздел 3.1.2. Наблюдаемые на рис. 3.2 эффекты просматриваются при увеличении масштаба графика.

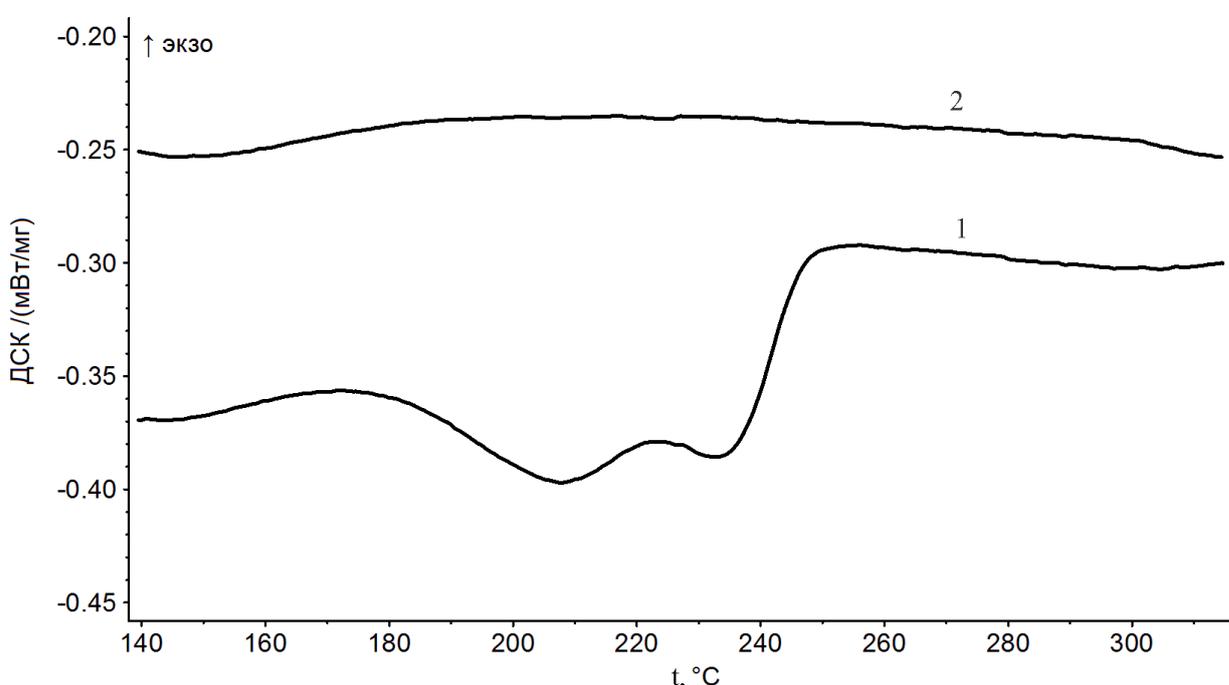


Рис. 3.2. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x=0.5$ (1) и 0.7 (2)

Энтальпии фазового перехода (плавления) нитрата лития в композитах LiNO₃-Al₂O₃ приводятся в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Температура и энтальпия фазовых переходов нитрата лития в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

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

Уваров Н.Ф. [4, 6, 26] связывает уменьшение энтальпии фазовых переходов, в том числе энтальпии плавления солей, допированных наноразмерным оксидом алюминия, и параллельное появление новых сильно уширенных пиков на ДСК кривой с уменьшением кристаллических фаз соли, аморфизацией соли и, таким образом, превращением соли частично или полностью в аморфное состояние.

Таким образом, результаты термического анализа указывают на то, что в композитах $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, вероятнее всего, образуется аморфная фаза, о чем может указывать отсутствие характерного для чистого нитрата лития пика плавления для $x \geq 0,7$. Что касается теплового эффекта при 185°C , то он, скорее всего, связан с динамическими изменениями в аморфной фазе. Дело в том, что так называемая аморфная фаза, обволакивающая наночастицу, фактически может иметь и стеклообразную природу, и просто рентгенофазовый анализ может и не различить оба эти состояния. Стеклообразное состояние, как известно [154-158] в отличие от аморфной характеризуется наличием температурной области переохлаждения. Именно в этой области возможно замораживание динамических процессов, обуславливающие относительно крупномасштабные структурные изменения. В частности в ионных системах это может быть связано с резким уменьшением подвижности ион-ассоциированных комплексов, локализованных вблизи поверхности частиц твердого наполнителя. Отметим, что аналогичное явление наблюдалось в гетерофазных нитратных стеклах [140, 141] в области температур, отвечающих переходу из переохлажденного в стеклообразное состояние.

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

На рис. 3.3 представлены дифрактограммы порошков нанокompозитов $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ при $x=0.5$ и 0.7 , в которых были обнаружены наборы линий, соответствующих как фазе LiNO_3 , так и фазе наноразмерного оксида алюминия Al_2O_3 .

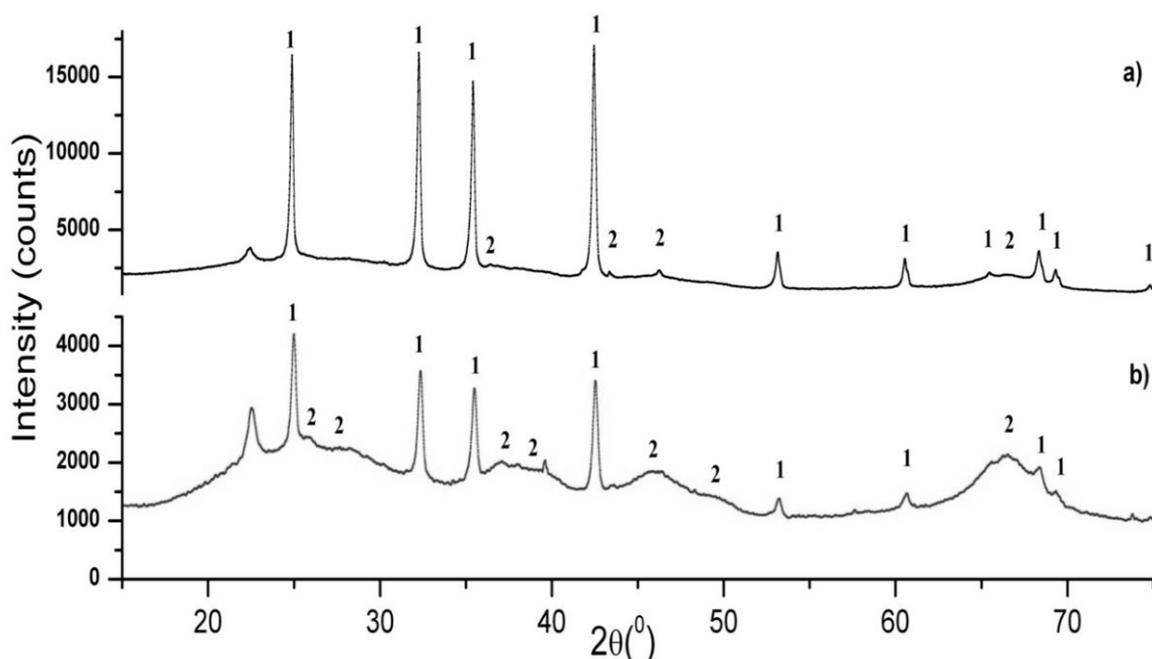


Рис. 3.3. Дифрактограммы порошков нанокompозитов $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при $x=0.5$ (a) и $x=0.7$ (b) с наложением пиков LiNO_3 и Al_2O_3 , взятых из базы ICDD PDF4+. **1** – пики LiNO_3 , соответствующие карте PDF 04-010-5519, **2** – пики Al_2O_3 , соответствующие карте PDF 00-056-0457

На сводном графике 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.

Нанокompозиты, судя по форме некоторых пиков и уровню фона, имеют определённую долю аморфности. Кроме того, уширение пиков во всем диапазоне измеренных углов говорит об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках при добавлении значительного количества оксида алюминия. По-видимому, происходит дополнительное измельчение зерен порошка LiNO_3 при механическом перетирании, измельчении его с наноразмерным Al_2O_3 .

Из дифрактограммы, представленной на рис. 3.3, можно сделать вывод, что, несмотря на высокую концентрацию нанопорошка Al_2O_3 и высокую степень аморфности в образце при $x=0.7$, в нем все же в небольшом количестве присутствует кристаллическая фаза LiNO_3 .

Уменьшение интегральных интенсивностей пиков LiNO_3 с увеличением доли наноразмерного Al_2O_3 указывает на уменьшение объемной доли кристаллической фазы LiNO_3 по отношению к общей доле нитрата лития в составе композита.

Для этих композитов была оценена степень кристалличности (или степень аморфности образцов). Степень кристалличности для композита с $x=0.5$ составила менее 60%, для образца с $x=0.7$ – менее 40%. Также были оценены размеры кристаллитов LiNO_3 в обоих образцах методом Дебая-Шеррера [159]. Для композита с $x=0.5$ оценочные размеры микрокристаллитов составили 110-140 нм, для состава с $x=0.7$ – 50-70 нм.

3.1.3. Колебательная спектроскопия

Была подробно проанализирована форма контура линии $\nu_1(\text{A})$ в спектре КР синтезированных нанокompозитов. Как было описано выше, выбор этой линии обусловлен тем, что она наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, взаимодействующих с нитрат-анионом в композиционных системах. Кроме того, процессами колебательной релаксации нитрата определяется форма контура линии $\nu_1(\text{A})$.

Мы исходили из того, что в нанокompозитных твердых электролитах причины, обуславливающие релаксацию колебательных возбуждений молекулярного иона, близки к таковым в жидких фазах, поскольку нанокompозиты – это неупорядоченные системы с достаточно развитой ориентационной и трансляционной подвижностью составляющих структурных единиц. Поэтому, при расчетах релаксационных характеристик мы посчитали допустимым применить к исследуемым объектам известные выводы теории ширины колебательных полос в спектрах жидких систем [147]. Соответствующие формулы для расчетов приводятся выше – в методике обработки спектров КР.

Переходя к анализу результатов спектроскопического эксперимента, прежде всего отметим явно выраженное сложное строение контура полосы $\nu_1(A)$ в спектрах КР композита $\text{LiNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.4).

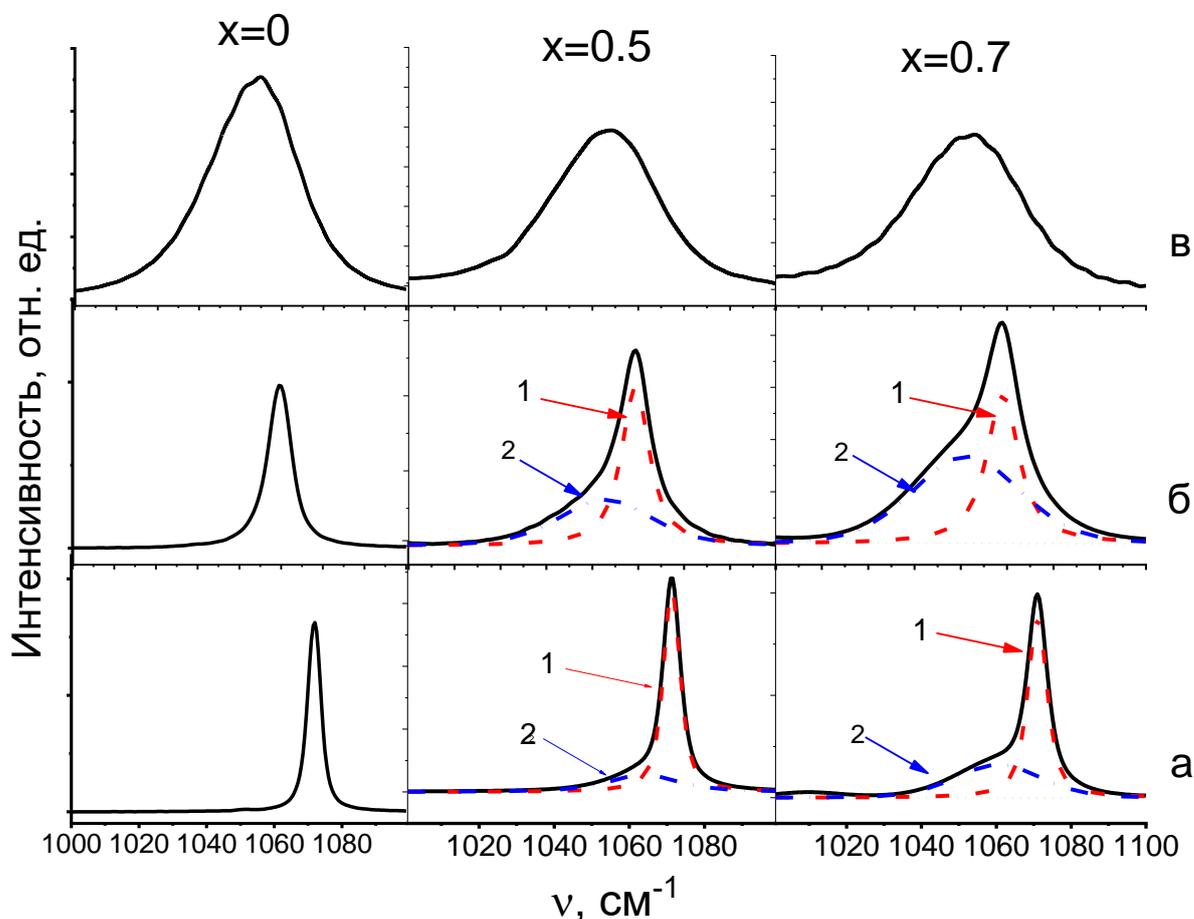


Рис. 3.4. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{LiNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1070 \text{ см}^{-1}$ (1) и $\nu_1^b \sim 1065 \text{ см}^{-1}$ (2) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=150^\circ\text{C}$, в) $T=260^\circ\text{C}$

Это подтверждает 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. Кроме того, для композитов с $x=0.7$ на температурных зависимостях частот и полуширин линии $\nu_1(A)$ в окрестности температуры 185°C заметен небольшой излом (рис. 3.5), что также согласуется с

высказанным выше предположением о возможных динамических изменениях аморфной подсистемы композита при этих температурах.

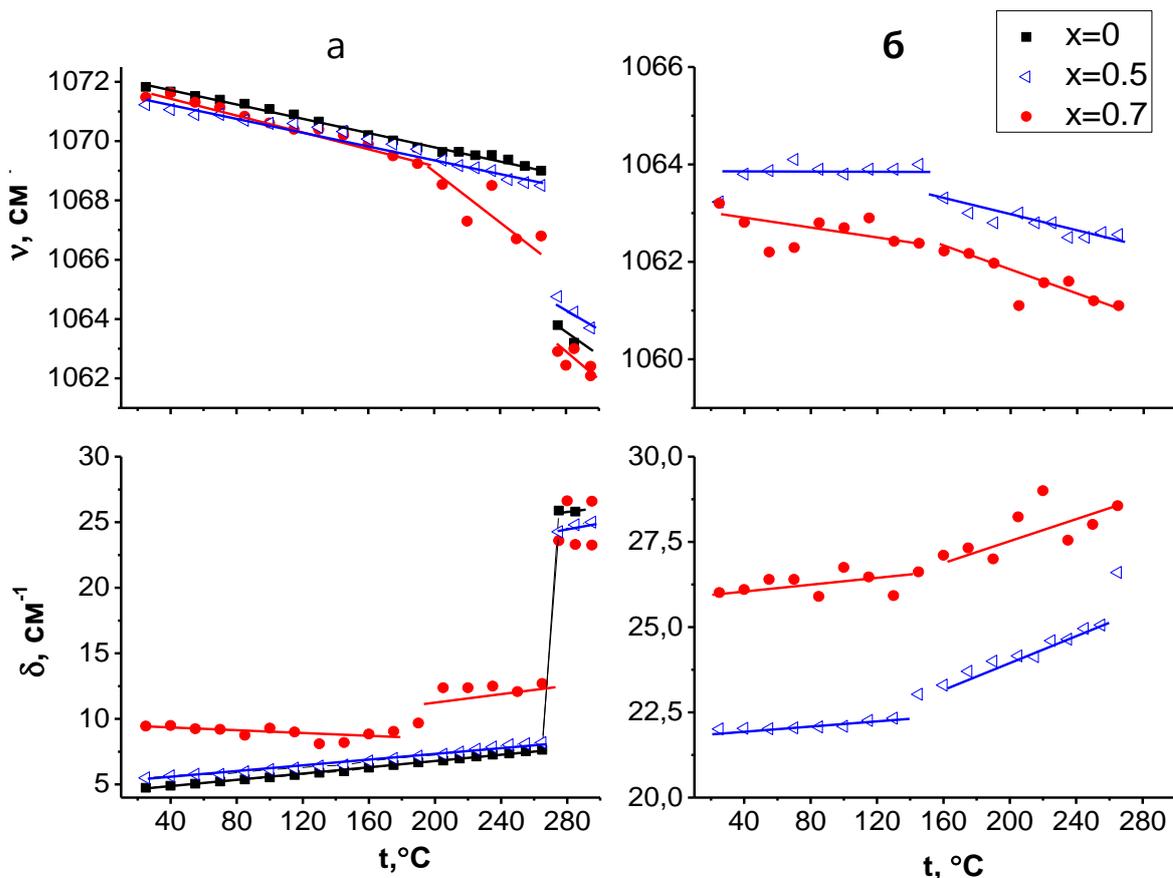


Рис. 3.5. Температурные зависимости частот и полуширин компонент ν_1^a (а) и ν_1^b (б) в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

Результаты расчетов, полученные на основе анализа соответствующих ВКФ колебательной релаксации компонент моды $\nu_1(A)$ в спектрах КР композитов различного состава, систематизированы в таблице 3.2.

Таблица 3.2. 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 (Al ₂ O ₃)	t, °C	ν , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_h , см ⁻¹	δ_i , 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 нитрата лития в релаксацию колебательных возбуждений молекулярного аниона (в твердой и жидкой фазе) одновременно вносятся вклады, связанные с «быстрой» и «медленной» модуляцией соответствующей частоты колебания. Иными словами, контур полосы формируется как за счет динамических взаимодействий NO_3^- с ближайшими соседями (однородное уширение), так и в результате крупномасштабных 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 (рис. 3.4). Это означает, что релаксация колебательных возбуждений соответствующей компоненты в основном осуществляются в результате относительно медленных изменений микроструктуры аморфной фазы. Логично предположить, что причиной сбоев фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона в приповерхностной области наночастицы являются, в том числе, динамические взаимодействия аниона с самой наночастицей.

В рамках выявленных выше структурно-динамических особенностей нанокompозитов нитрата лития удастся объяснить наблюдавшееся в эксперименте [5] увеличение ионной проводимости в них. На самом деле частицы оксида алюминия, в какой-то степени «связывают» анионную подсистему, обволакивая себя аморфной оболочкой. Это обстоятельство способствует разрушению имеющихся в ионной системе ион-ассоциированных комплексов и росту концентрации катионов, участвующих

в переносе заряда. Иными словами, наноккомпозит можно представить как некую сильно неупорядоченную «квазирешетку», в «узлах» которой расположены наночастицы с обложкой из аморфного нитрата лития, а пространства между ними (условно «междоузлия») становятся каналами облегченного протекания ионного тока. Следует отметить различие причин, обуславливающих рост электропроводности в наноккомпозитах и иных гетерофазных ионных системах (системы, наполненные частицами микроскопических размеров). В работе [140] было высказано предположение о том, что в гетерофазных стеклюющихся нитратах межфазная область с частицами наполнителя микроскопических размеров становится зоной облегченного реориентационного движения анионов, имеющих форму симметричного волчка. Развитая поворотная подвижность анионов, очевидно, должна влиять и на подвижность катионов – их ближайших соседей в ионной системе. Это по мнению авторов [140] может стать причиной роста электропроводности в гетерофазных нитратных системах, содержащих оксидные частицы микроскопических размеров. В том случае, когда в качестве наполнителя используются наноразмерные частицы, поверхность которой в силу его малых размеров носит некомпенсированный электрический заряд, трудно предположить, что как и в случае микрочастиц приповерхностная область наночастицы будет также играть роль зоны облегченного переноса анионов или катионов. Скорее всего, из-за сильных электростатических взаимодействий между поверхностью наночастицы и кинетическими единицами соли, наполнитель в зависимости от эффективного заряда на его поверхности может способствовать некоторому «замораживанию» подвижности анионной либо катионной системы. Если допустить, например, что в приповерхностной области наночастицы главным образом локализуются анионы, то очевидно, подвижность катионной системы в наноккомпозите должна возрасти, в силу уменьшения вероятности образования контактных ионных пар. Иными словами, в наноккомпозитах в отличие от гетерофазных систем, содержащих оксидные частицы

микроскопических размеров, механизм влияния допанта на рост электропроводности композита имеет несколько другую природу. При этом в обоих случаях анионы, локализованные на поверхности частиц оксида алюминия, создают дополнительный градиент электрического поля для трансляционных перескоков катионов.

Таким образом, показано, что в композитах $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется аморфная фаза (для $x \geq 0.5$), тепловой эффект которой регистрируется при $\sim 185^\circ\text{C}$. В спектре КР нанокompозита обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1 \sim 1065 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует колебания нитрат-ионов, локализованных в приповерхностной области частиц оксида алюминия. По результатам расчетов молекулярно-релаксационных характеристик колебания $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона можно сделать вывод, что частицы твердого наполнителя в какой-то степени «связывают» анионную подсистему, обволакивая себя аморфной оболочкой. Это обстоятельство способствует разрушению имеющихся в ионной системе ион-ассоциированных комплексов и росту концентрации катионов, участвующих в переносе заряда.

3.2. Композиты $\text{NaNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

3.2.1. Термический анализ

На рис. 3.6 представлены кривые ДСК композитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Видно, что температуры фазовых переходов, как структурный фазовый переход «кристалл-кристалл», так и фазовый переход, связанный с плавлением нитрата натрия, практически не изменяются, тогда как энтальпия фазового перехода заметно уменьшается.

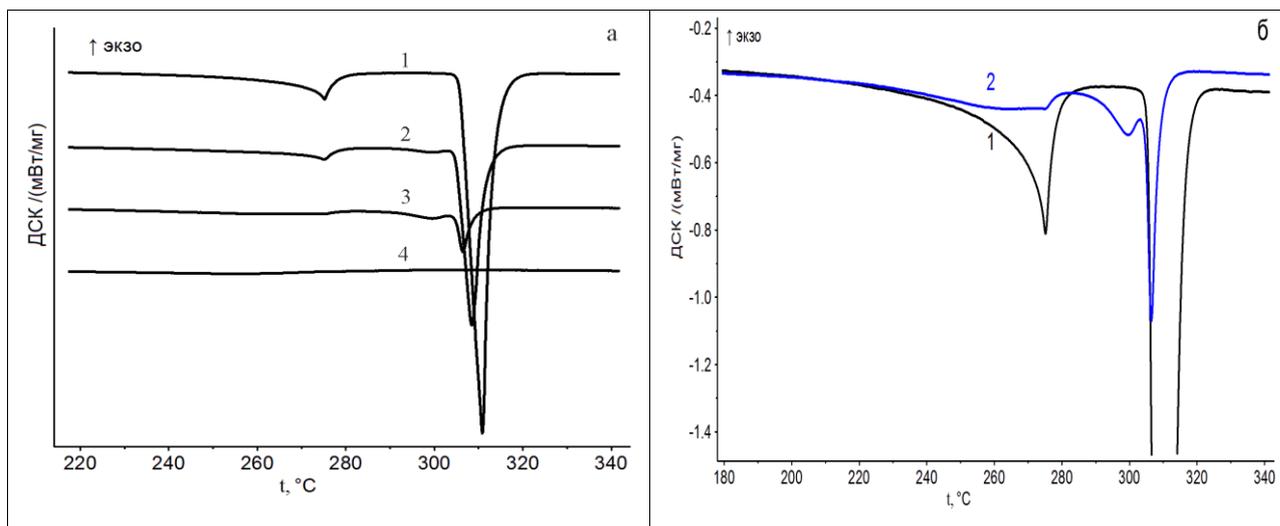


Рис. 3.6. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. **а:** 1 – $x=0$; 2 – $x=0.3$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.7$. **б:** 1 – $x=0$; 2 – $x=0.5$

Для композита с $x=0.5$ можно отметить, что температура плавления нитрата натрия уменьшается до 292°C . В то же время при увеличении масштаба графика (рис. 3.6 б) видно, что при температуре 304.7°C (практически при той же, что и для плавления чистого нитрата натрия – 305.7) появляется новый фазовый переход. Вернее, фазовый переход, начавшийся при 292°C сливается с фазовым переходом, характерным для чистого кристаллического нитрата натрия. При $x \geq 0,7$ на кривой ДСК практически не наблюдаются тепловые эффекты, указывающие на присутствие в композите кристаллического нитрата натрия.

Энтальпия плавления нитрата натрия в композите с 50 мол.% оксида алюминия составила 26.3 Дж/г, тогда как для чистого NaNO_3 – 179.1 Дж/г. Таким образом, по данным ДСК доля кристалличности нитрата натрия в композите с $x=0.5$ составляет 14.7%.

3.2.2. Колебательная спектроскопия

На рис. 3.7 приведены спектры комбинационного рассеяния света нитрата натрия и его композитов с оксидом алюминия при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях наноразмерного Al_2O_3 . Из рисунка видно, что линия $\nu_1(\text{A})$ в спектре КР чистого NaNO_3 имеет

дополнительную компоненту со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой увеличивается с повышением температуры.

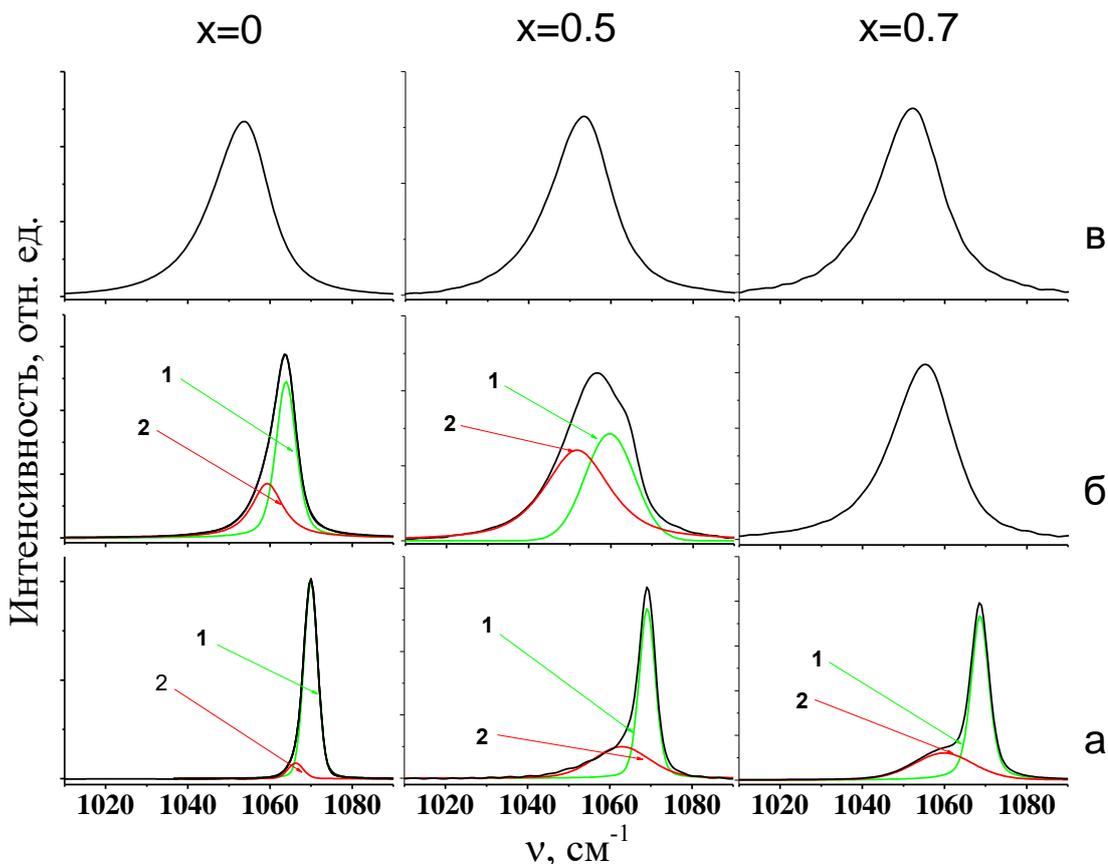


Рис. 3.7. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1068 \text{ см}^{-1}$ (1) и $\nu_1^b \sim 1064 \text{ см}^{-1}$ (2) при а) $T=25^\circ\text{C}$; б) $T=290^\circ\text{C}$; в) $T=395^\circ\text{C}$

Появление подобных линий можно объяснить наложением спектра разупорядоченных анионов (повернутых в плоскости вокруг оси C_3 на 30°) на спектр упорядоченного кристалла [160].

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 [160]. При этом высокочастотная компонента хорошо описывается гауссовой функцией, в то время как форма низкочастотной компоненты близка к дисперсионной. При гетерогенном допировании наноразмерным оксидом алюминия видно, что доля разупорядоченной фазы (разупорядоченных анионов NO_3^-) увеличивается по сравнению с чистым

нитратом натрия (рис. 3.7). В системе $0.5\text{NaNO}_3\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с повышением температуры наблюдается постепенное уменьшение интегральной интенсивности высокочастотной компоненты $\nu_1(\text{A})$, отнесенной к колебаниям нитрат-ионов в упорядоченной фазе, при одновременном росте интенсивности компоненты, связанной с колебаниями разупорядоченных нитрат-ионов.

Что касается спектральных характеристик компонент $\nu_1(\text{A})$ в спектрах КР композитов $(1-x)\text{NaNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, то при малых концентрациях Al_2O_3 температурно-фазовые зависимости частот и полуширин колебаний компонент $\nu_1(\text{A})$ близки к таковым в чистом нитрате натрия: линейное смещение максимума полосы в сторону меньших волновых чисел и скачкообразное уменьшение при температуре фазового перехода; незначительное уширение полосы с увеличением температуры в упорядоченной фазе и заметное увеличение полуширины при фазовом переходе (рис. 3.8).

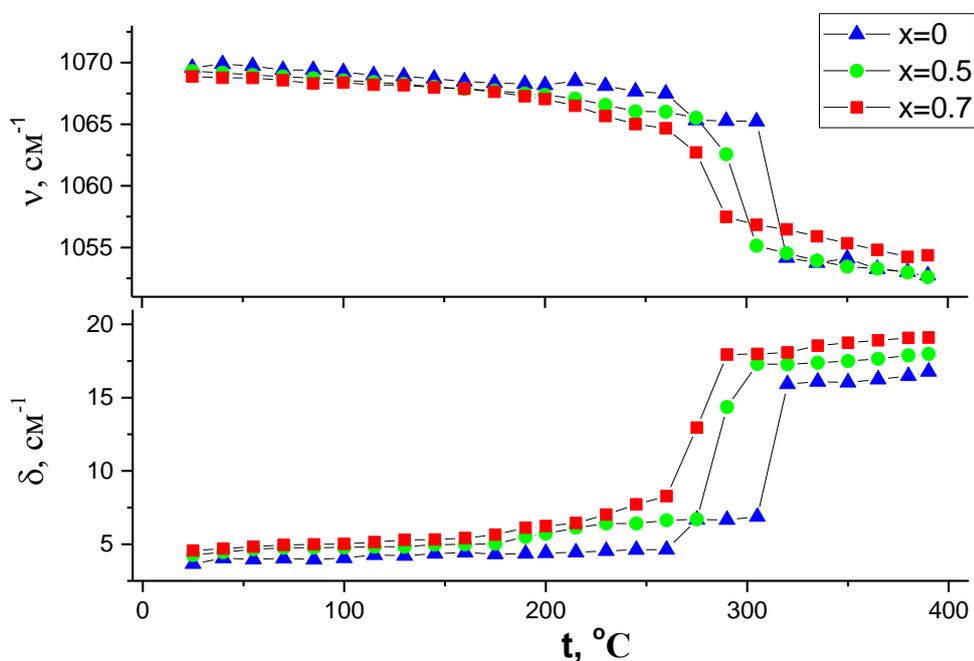


Рис. 3.8. Зависимости частот и полуширин компоненты ν_1 от температуры в композитах $(1-x)\text{NaNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$

Проанализировав температурно-фазовые изменения контура полосы $v_1(A)$ необходимо отметить, что эти изменения существенно зависят от концентрации оксидной добавки.

3.3. Композиты $KNO_3-Al_2O_3$

3.3.1. Термический анализ

Для композитов с нитратом калия были исследованы термодинамические параметры фазовых переходов методом ДСК. Композиты $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$ получались в тиглях для измерения ДСК, т.е. в тигли помещались непосредственно нитрат калия и оксид алюминия. Значения температур (T_1) и энтальпий (H_1) фазовых переходов в чистом нитрате калия согласуются с литературными данными [78, 161]. Численные значения $T_{пл}$ и $H_{пл}$ для KNO_3 и композитов $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$ (в пересчете на массу KNO_3) приведены в табл. 3.3, где T_1 (H_1) – температура (энтальпия) фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в KNO_3 , T_2 (H_2) – температура (энтальпия) плавления KNO_3 .

Таблица 3.3. Температура и энтальпия фазовых переходов нитрата калия в композитах $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$

x , мол. %	$T_{пл}, ^\circ C$		$H_{пл}, Дж/г$	
	T_1	T_2	H_1	H_2
<i>Свежеприготовленные образцы (1-й нагрев)</i>				
0	129.4	334.2	51.94	93.23
15	130.4	332.8	47.92	78.83
30	131.0	333.0	43.60	77.66
50	131.2	332.6	41.94	59.09
70	131.5	332.4	40.63	52.67
<i>Образцы, прогретые 30 мин при 360 °C</i>				
0	128.9	333.8	50.61	92.34
15	127.2	329.9	28.67	78.22
30	131.1	333.3	17.09	62.29
50	132.2	332.0	5.30	17.75

При первом нагревании (непосредственно после смешивания исходных компонентов) значения энтальпий фазовых переходов композитов несильно отличаются от соответствующих значений чистого KNO_3 . После прогрева в течение 30 мин при 360°C значения энтальпий фазовых переходов заметно уменьшаются (рис. 3.9).

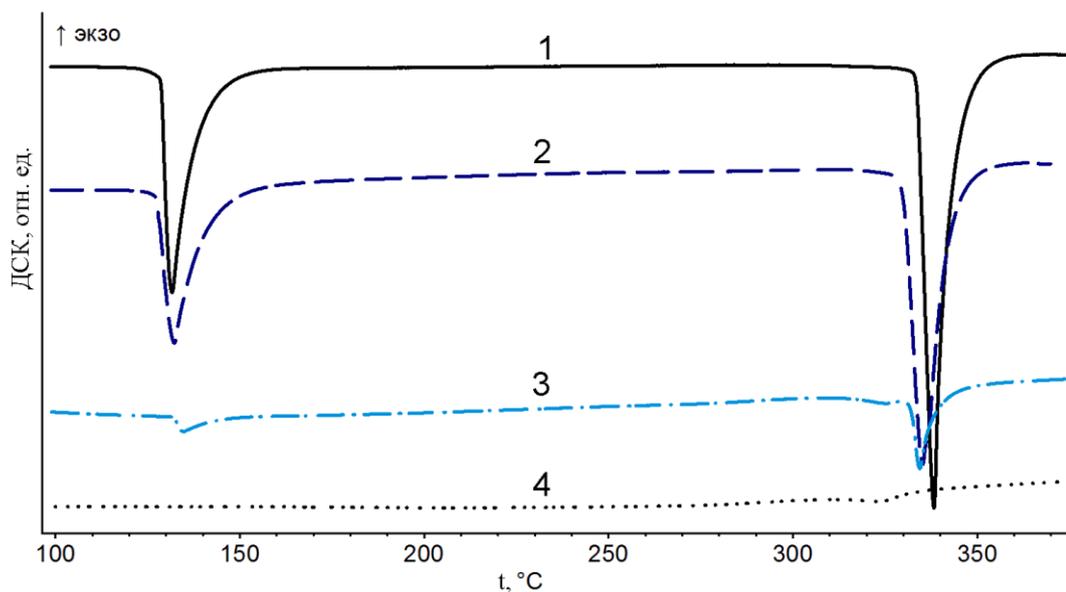


Рис. 3.9. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, прогретых при 360°C в течение 30 мин. 1 – $x=0$; 2 – $x=0.15$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.7$

Так же как и для композитов с нитратом натрия, для композитов $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается фазовый переход до плавления соли (в области 316°C), сливающийся с фазовым переходом плавления кристаллического нитрата калия. Новый пик, проявляющийся при температуре примерно 316°C , наглядно наблюдается для состава $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ при увеличении масштаба графика.

На рис. 3.10 показаны концентрационные зависимости температур и энтальпий фазовых переходов нитрата калия в тех же нанокompозитах во время нагрева. Температура фазового перехода KNO_3 , в том числе и температура плавления соли, практически не зависит от x и остается постоянной. В отличие от T_t соответствующие энтальпии резко уменьшаются с ростом x . При $x \geq 0,7$ на кривых ДСК не остается теплового эффекта, характерного для кристаллического нитрата калия.

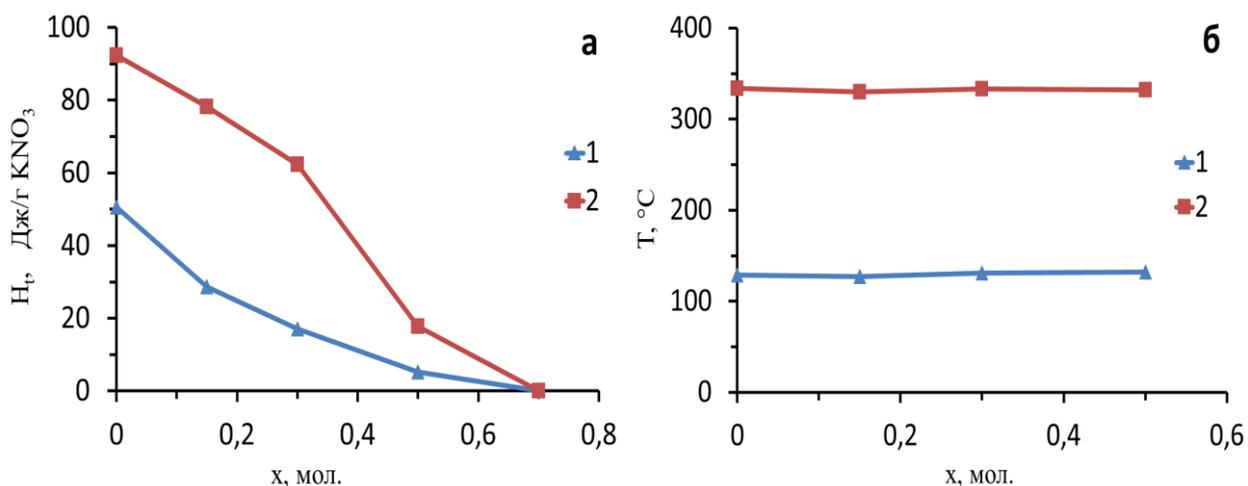


Рис. 3.10. Концентрационные зависимости энтальпий (а) и температур (б) фазовых переходов в композитах $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$.

1 – переход из фазы II в фазу I нитрата калия, 2 – плавление KNO_3

Нитрат калия интересен тем, что известен как материал, перспективный для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FRAM – Ferromagnetic Random Access non-volatile Memory). Но эта фаза в чистом объемном нитрате калия существует только при охлаждении в температурном интервале 124-105°C. Поиск условий, при которых она – сегнетофаза нитрата калия – остается стабильной вплоть до комнатной температуры и ниже, является актуальной задачей.

Были сняты ДСК кривые охлаждения композитов $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$.

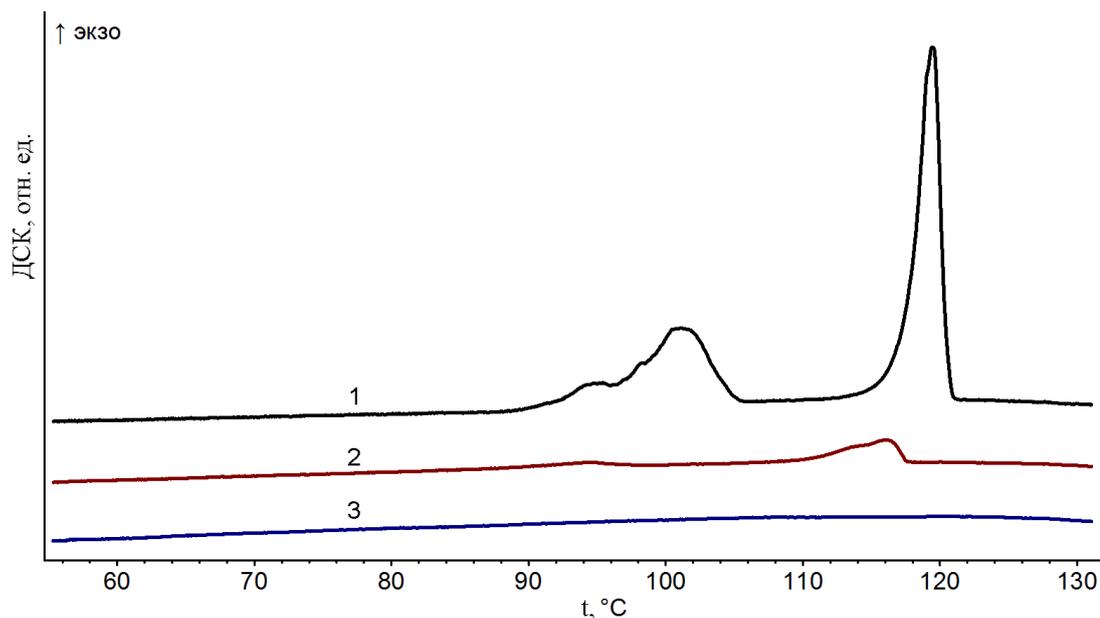
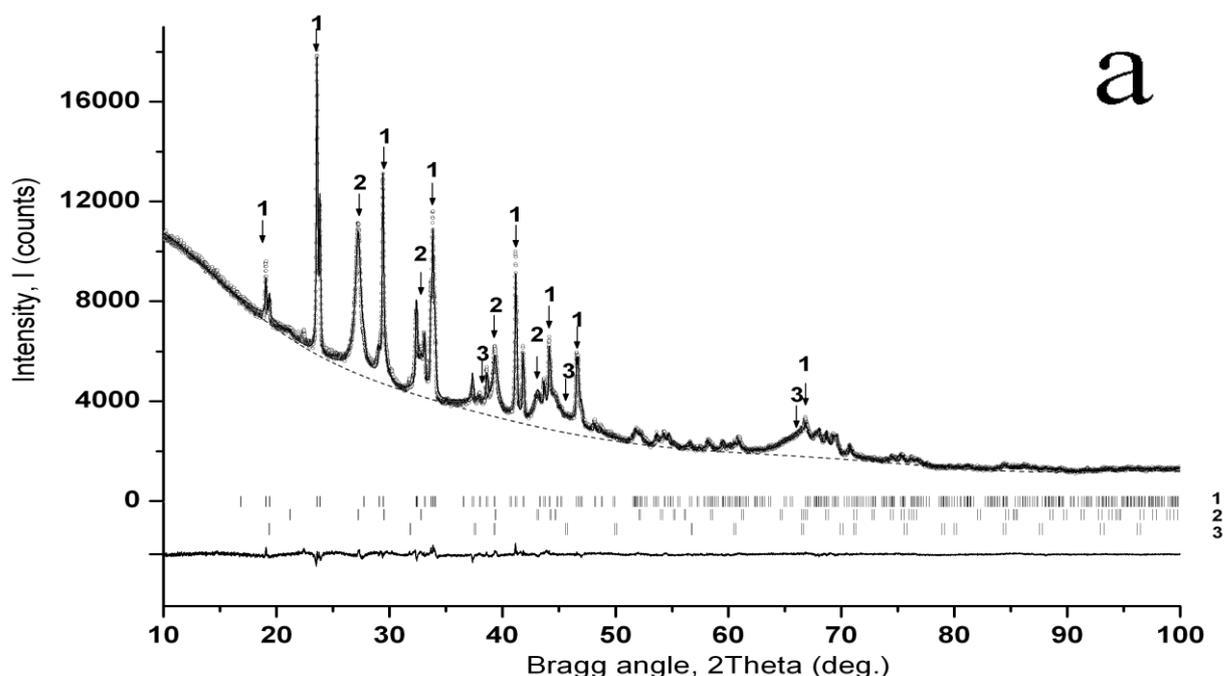


Рис. 3.11. ДСК кривые охлаждения композитов $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$. Концентрации Al_2O_3 : $x = 0$ (1); 0.5 (2); 0.7 (3)

Как видно (рис. 3.11), температура фазового перехода из фазы I в фазу III (сегнетофазу) уменьшается с 121.2°C (для чистого нитрата калия) до 117.5°C (для композита 0.5KNO₃–0.5Al₂O₃). А переход фазы III в фазу II (стабильную при комнатной температуре), практически не проявляется на кривой охлаждения ДСК для композита 0.5KNO₃–0.5Al₂O₃. Таким образом, можно предположить стабилизацию метастабильной сегнетофазы нитрата калия в композитах (1-x)KNO₃–xAl₂O₃. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии для состава 0.3KNO₃–0.7Al₂O₃ практически не регистрируются какие-либо фазовые переходы (рис. 3.11.).

3.3.2. Рентгенофазовый анализ

Для исследования композитов (1-x)KNO₃–xAl₂O₃ предварительно был измерен нитрат калия без добавки оксида алюминия. Полученный на дифрактограмме набор пиков полностью соответствовал пикам KNO₃-фаза II (минерал Niter) из карты PDF 01-071-1558 (база ICDD PDF4+). После чего были измерены два нанокompозита с содержанием оксида алюминия 0.5 и 0.7 мольных долей. На рис. 3.12 представлены дифрактограммы обоих составов.



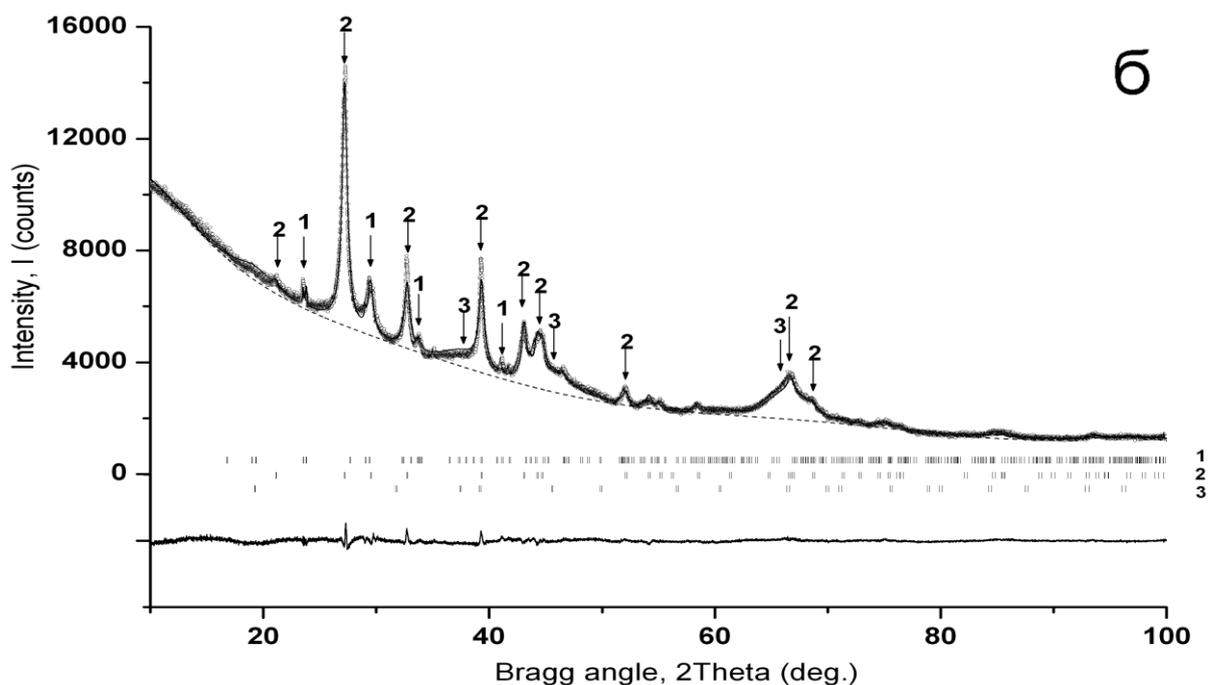


Рис. 3.12. Дифрактограммы порошков нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (x : а – 0.5, б – 0.7) с наложением пиков KNO_3 и Al_2O_3 : 1 – KNO_3 , фаза II; 2 – KNO_3 , фаза III; 3 – Al_2O_3

Как видно из рис. 3.12, помимо пиков, принадлежащих фазе II нитрата калия (карта PDF 01-071-1558) и оксиду алюминия (карта PDF 00-056-0457), на обеих дифрактограммах присутствует несколько достаточно заметных дополнительных пиков. Поиском соответствия данных пиков по базе ICDD PDF4+ было установлено, что они принадлежат еще одной модификации KNO_3 , а именно высокотемпературной ромбоэдрической (R3m) фазе III (карта PDF 04-012-5443). Значения основных структурных параметров нанокompозитов $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в результате уточнения, приведены в табл. 3.4.

Из рис. 3.12 видно также, что полуширины пиков, соответствующие высокотемпературной фазе III нитрата калия значительно (в несколько раз) больше, чем полуширины пиков фазы II. Такое уширение пиков во всем диапазоне измеренных углов говорит об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках. Таким образом, можно сделать вывод, что фаза III нитрата калия, образующаяся в композите при добавлении оксида алюминия, является наноразмерной.

Для обоих составов нанокompозита были оценены размеры кристаллитов KNO_3 фазы III методом Дебая-Шеррера [159, 162]. Как для состава с $x=0.5$ так и для состава с $x=0.7$ оценочные размеры микрокристаллитов составили несколько десятков нанометров ($> 20 \text{ nm}$) с учетом погрешности измерений и метода в данном случае.

Таблица 3.4. Основные структурные параметры нанокompозитов
(1-x) KNO_3 -x Al_2O_3

	KNO_3					Al_2O_3
	фаза II (Pnma)			фаза III (R3m)		
x (Al_2O_3)	a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	c, Å	a, Å
0,5	6,437	5,414	9,171	5,464	9,084	7,953
0,7	6,434	5,41	9,159	5,461	9,063	7,956

Из сравнения дифрактограмм (рис. 3.12) также видно, что с увеличением концентрации наноразмерного порошка оксида алюминия 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.

Следует отметить, что, несмотря на то, что в литературе фаза III нитрата калия описывается и характеризуется как метастабильная, в данном случае она оказалась достаточно стабильной во времени. После охлаждения, измельчения, истирания в агатовой ступке и последующего хранения в сухом боксе не произошло превращения метастабильной фазы III в основную, стабильную фазу II. Вероятнее всего, она образовалась на межфазной границе KNO_3 - Al_2O_3 при спекании и последующем охлаждении нанокompозита. Ее стабилизацию можно объяснить межфазным

взаимодействием на границе соль–оксид. Можно предположить, что в результате спекания композита нитрат калия распределился по поверхности оксида алюминия, частицы KNO_3 значительно уменьшились в размерах, в результате поверхностная энергия этих малых частиц могла быть настолько большой, что термодинамически устойчивой могла оказаться метастабильная высокотемпературная фаза III. Кроме того, возможно, данная фаза III нитрата калия была «заморожена» в нанокompозите. Оксид алюминия значительно замедлил скорость фазового перехода в композите, и высокотемпературная фаза могла быть охлаждена до комнатной температуры, не претерпевая фазового перехода в основное состояние. Схожий эффект был обнаружен в работе [163], где в композите на основе хлорида цезия и наноразмерного оксида алюминия была обнаружена стабильная высокотемпературная фаза CsCl .

Исходя из приведенных данных можно предположить, что при высоких концентрациях порошка наноразмерного оксида алюминия ($x=0.7$) практически весь нитрат калия распределяется по поверхности Al_2O_3 в виде наноразмерной высокотемпературной фазы III, и в свободном состоянии в виде микрокристаллитов в данном композите фаза II нитрата калия присутствует лишь в следовых количествах. Обнаруженная высокотемпературная фаза KNO_3 (фаза III) является наноразмерной и достаточно стабильной, не исчезая ни при охлаждении, ни при механическом воздействии, ни со временем. Сделано предположение, что данная фаза распределяется (размазывается) по поверхности Al_2O_3 и «замораживается» на межфазной границе раздела $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.

Уменьшение энтальпии фазовых переходов в композитах $(1-x)(\text{KNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ [164] объяснялось возможной аморфизацией нитрата калия. Очевидно, в композитах $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ имеет место как образование (стабилизация) высокотемпературной, метастабильной фазы III KNO_3 , так и частичная аморфизация нитрата калия.

3.3.3. Колебательная спектроскопия

Были сняты спектры КР нитрата калия и его композитов с различным содержанием наноразмерного оксида алюминия (рис. 3.13) при разных температурах и фазовых состояниях. Видно, что полоса $\nu_1(\text{A})$ в спектре КР чистого нитрата калия имеет дополнительную компоненту со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой возрастает по мере повышения температуры низкотемпературной кристаллической фазы. Высокочастотная компонента с $\nu_1^{\text{a}} \sim 1052 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям упорядоченных, а низкочастотная компонента с $\nu_1^{\text{b}} \sim 1050 \text{ см}^{-1}$ – колебаниям ориентационно-разупорядоченных анионов NO_3^- в кристаллической решетке нитрата калия [160]. В спектре КР композитов $(1-x)(\text{KNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^{\text{c}} \sim 1057 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой практически не меняется по мере увеличения концентрации Al_2O_3 . Очевидно, что обнаружение при комнатной температуре дополнительной компоненты в спектре КР композиционной системы связано с появлением в исследуемой системе еще одной модификации нитрата калия [162]. Как описано выше, рентгенофазовое исследование композитов $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что в этой системе стабилизируется высокотемпературная ромбоэдрическая фаза III нитрата калия при комнатной температуре. И дополнительную компоненту с максимумом при $\nu_1^{\text{c}} \sim 1057 \text{ см}^{-1}$, 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 нитрата калия с повышением температуры исчезает.

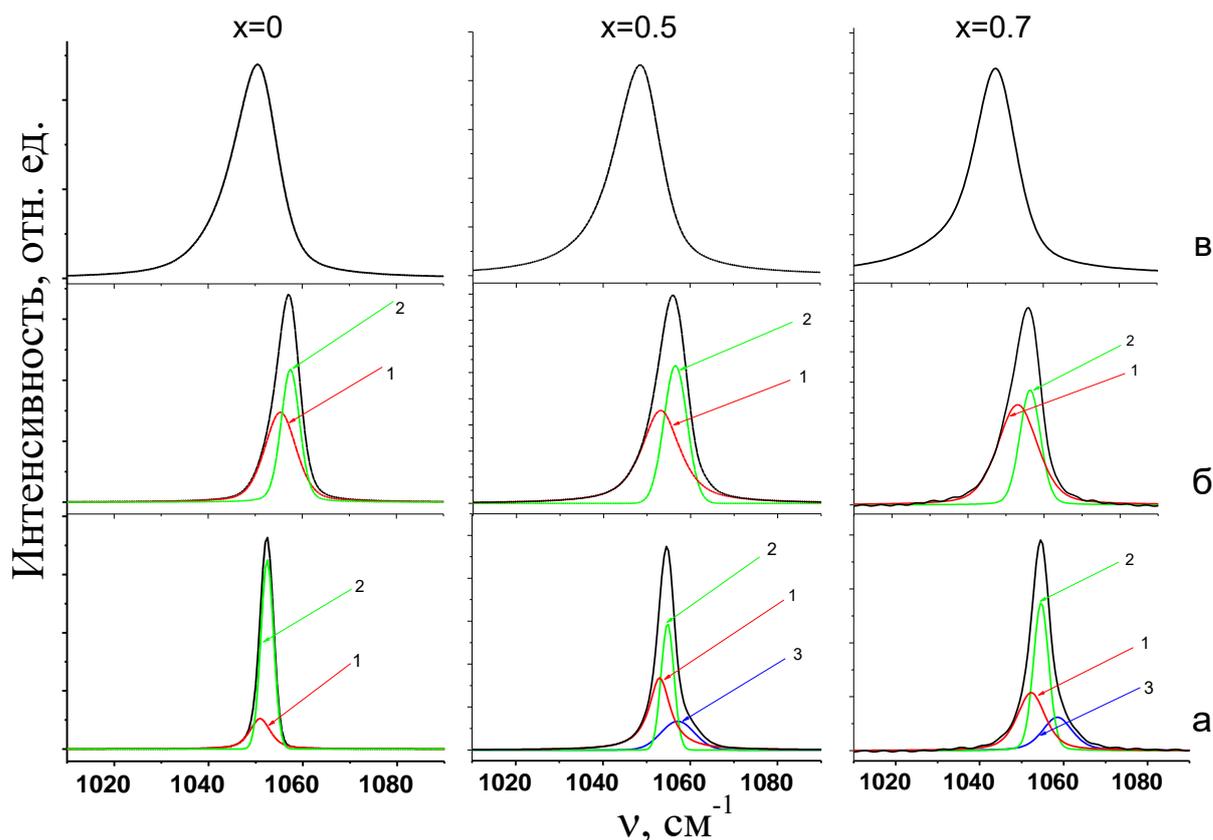


Рис. 3.13. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1052 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1054 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^c \sim 1057 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=25^\circ\text{C}$; б) $T=250^\circ\text{C}$; в) $T=360^\circ\text{C}$

Температурно-фазовые изменения контура $\nu_1(A)$ существенно зависят от концентрации оксидной добавки. В системе $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом температуры наблюдается постепенное уменьшение интегральной интенсивности высокочастотной компоненты $\nu_1(A)$ при одновременном росте интенсивности компоненты, связанной с колебаниями разупорядоченных анионов.

Что касается спектральных характеристик компоненты $\nu_1(A)$ в спектрах КР композитов $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, то с увеличением содержания оксида алюминия на температурно-фазовой зависимости (рис. 3.14) наблюдается увеличение полуширин колебаний компонент $\nu_1(A)$. Также наблюдается скачкообразное изменение частот и полуширин при температурах фазового перехода (как структурного фазового перехода, так и связанного с плавлением нитрата

калия). Эти изменения частот и полуширин остаются на всем диапазоне измеренных концентраций оксида алюминия. Можем наблюдать незначительные сдвиги температур фазовых переходов в низкотемпературную область.

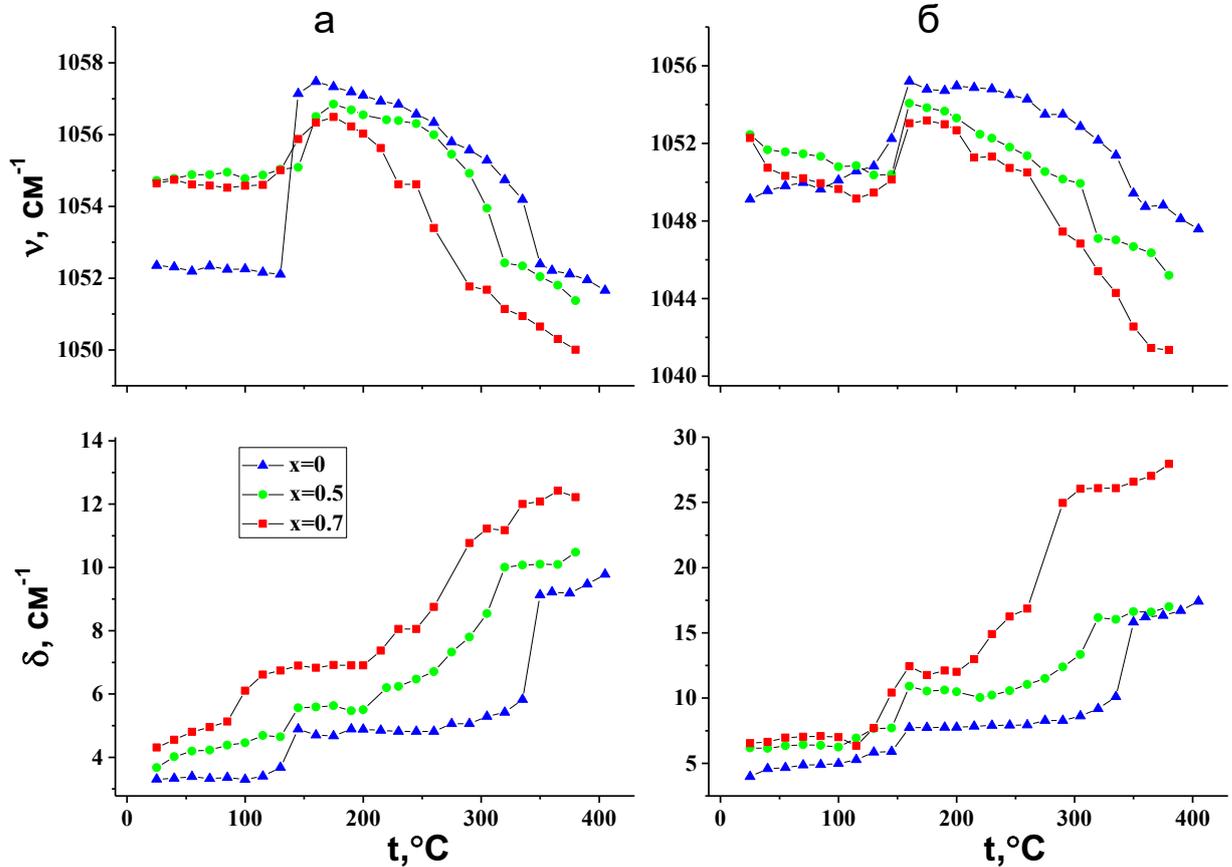


Рис. 3.14. Температурные зависимости частот и полуширин компонент ν_1^a (а) и ν_1^b (б) в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

В результате рентгенофазового анализа и спектроскопии КРС показано, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре появляется (стабилизируется) высокотемпературная фаза III нитрата калия, которая является наноразмерной и достаточно стабильной.

3.4. Композиты $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

3.4.1. Термический анализ

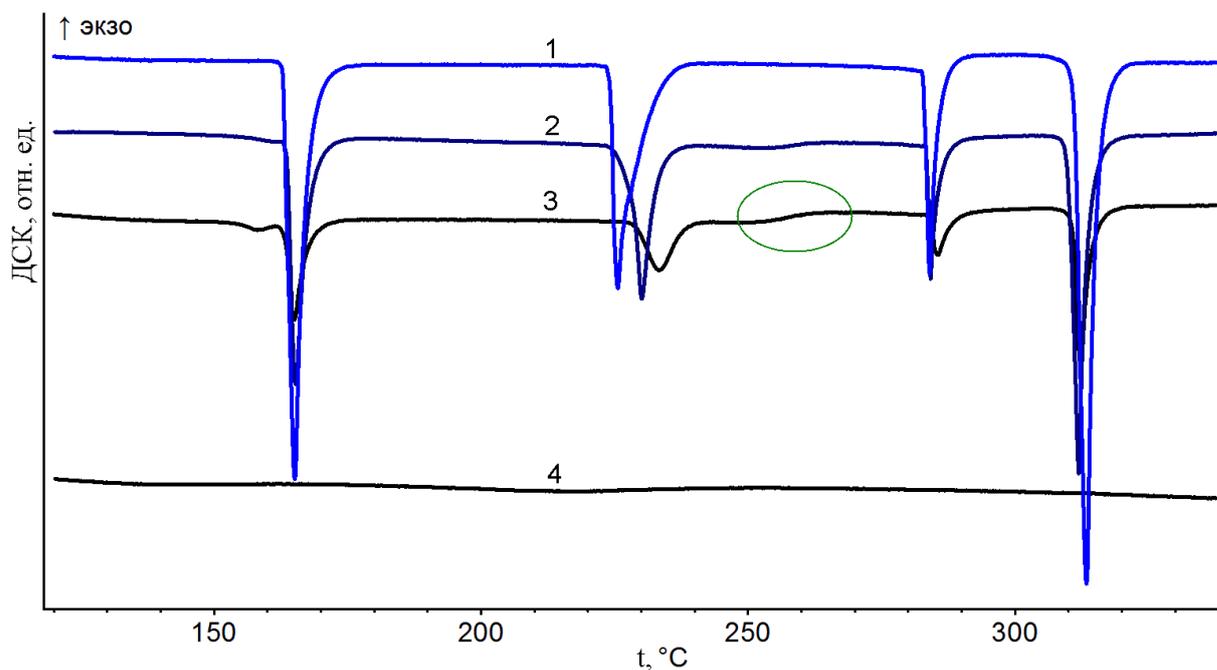


Рис. 3.15. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. 1 – $x=0$; 2 – $x=0.3$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.7$

Композиты $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком интервале концентраций были исследованы авторами [26, 109] с применением различных методов исследования, в частности методом ДСК. Установлено, что при увеличении концентрации оксида алюминия уменьшаются энтальпии всех фазовых переходов [109] и высказано предположение, что при больших концентрациях оксидной добавки происходит аморфизация соли, фазовый переход которой регистрируется в области 250°C . Как видно из рис. 3.15, при допировании оксидом алюминия значительно уменьшаются энтальпии фазовых переходов RbNO_3 , включая и энтальпию плавления. Также можно заметить при $\sim 255^\circ\text{C}$ небольшой перегиб на кривой ДСК композитов, что можно объяснить динамическими изменениями в аморфной фазе композита $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.

Отношение энтальпии плавления нитрата рубидия (ΔH_0) к энтальпии плавления RbNO_3 в композите $0.5\text{RbNO}_3\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (ΔH_1) составило 2.11. Из экспериментальных результатов работы [109] следует $\Delta H_0/\Delta H_1=4.78$. Больше

значение $\Delta H_0/\Delta H_t$, а следовательно, и большее влияние Al_2O_3 на фазовые переходы $RbNO_3$ в [109] можно объяснить большей удельной поверхностью оксида алюминия, использовавшегося в этой работе ($200 \text{ м}^2/\text{г}$). Нами [165] для оценки влияния природы (структуры и кислотно-основных свойств) наноразмерных оксидов на термические свойства солей был введен параметр – удельная энтальпия фазовых переходов соли (в составе композитов) в пересчете на единицу поверхности наноразмерного оксида – ΔH_S° . Таким образом, ΔH_S° определяется как:

$$\Delta H_S^\circ = m_1 \cdot (\Delta H_0 - \Delta H_t) / (S \cdot m), \quad (19)$$

где ΔH_0 – энтальпия плавления чистой соли, ΔH_t – энтальпия плавления соли в составе композита, S – удельная поверхность оксида, m – масса оксида в составе композита, m_1 – масса соли в составе композита.

Можно ожидать, что для одного вида оксида, например, для гамма- Al_2O_3 , параметры ΔH_S° будут иметь близкие значения. Для композита $0.5RbNO_3-0.5Al_2O_3$ значения ΔH_S° , полученные нами и в работе [109] оказались одинаковыми – 0.2. Данный факт подтверждает высказанное предположение, что удельная энтальпия фазовых переходов соли в пересчете на поверхность наноразмерного оксида ΔH_S° должна иметь одинаковые или близкие значения для одной определенной структуры наноразмерного оксида независимо от удельной поверхности оксида.

Энтальпии фазовых переходов нитрата рубидия для композита $0.5RbNO_3-0.5Al_2O_3$ относительно чистого $RbNO_3$ уменьшились в 2.38, 2.12, 2.08 и 2.11 раз для соответствующих переходов **IV** → **III** → **II** → **I** → **плавление соли**. Это может говорить об определенной стабилизации высокотемпературной фазы **II** нитрата рубидия в композите с $x=0.5$. Сообщалось [37], что добавка $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ приводит к росту проводимости фазы $RbNO_3$ -**II**.

3.4.2. Колебательная спектроскопия

На рис. 3.16 приведены спектры КР композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных концентрациях наноразмерного Al_2O_3 и разной температуре.

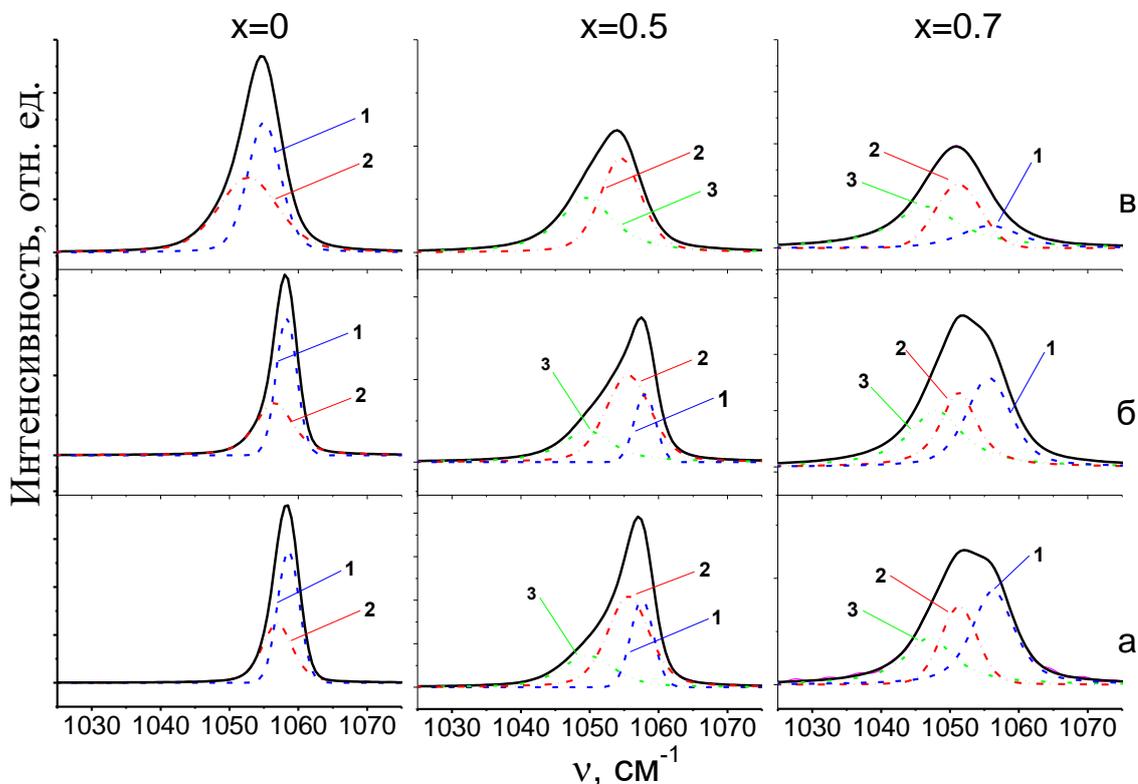


Рис. 3.16. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=100^\circ\text{C}$, в) $T=200^\circ\text{C}$

Из вышеприведенного рисунка видно, что полоса $\nu_1(A)$ в спектре КР RbNO_3 имеет со стороны меньших волновых чисел дополнительную компоненту, интенсивность которой возрастает с ростом температуры. Высокочастотная компонента $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям упорядоченных, а низкочастотная с $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ – колебаниям ориентационно-разупорядоченных нитрат-ионов в кристаллической решетке нитрата рубидия. При этом высокочастотная компонента хорошо описывается гауссовой функцией, в то время как форма низкочастотной компоненты близка к дисперсионной. При допировании нитрата рубидия наноразмерным Al_2O_3 до определенных концентраций оксида алюминия спектр КР не испытывает заметных изменений. При более высоких

концентрациях Al_2O_3 ($x \geq 0.5$) в спектре КР композитов $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой увеличивается с повышением температуры и концентрации оксида алюминия (рис. 3.16).

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. Мы считаем, что указанная компонента в спектре КР может быть отнесена к колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц оксида алюминия. Характер релаксации колебательных возбуждений $\nu_1(A)$ разных типов молекулярных анионов показывают соответствующие ВКФ композитов $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и концентрациях оксидной добавки (рис. 3.17).

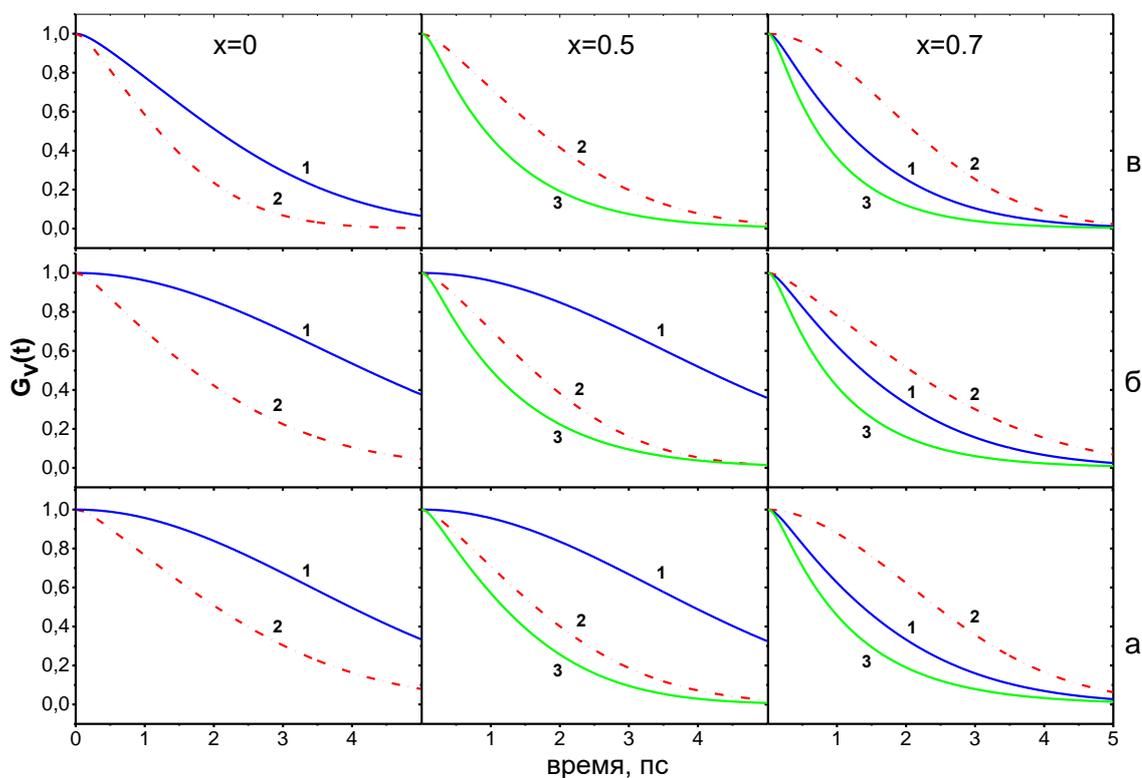


Рис. 3.17. ВКФ колебаний нитрат-анионов в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$: $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=100^\circ\text{C}$, в) $T=200^\circ\text{C}$

Рассчитанные из экспериментальных данных значения времен колебательной релаксации моды $\nu_1(A)$, вклады однородного и неоднородного уширения компонент спектра КР для различных типов нитрат-анионов в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ систематизированы в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A)$ нитрат-аниона в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

x (Al ₂ O ₃)	t, °C	ν , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_h , см ⁻¹	δ_i , см ⁻¹
0	25	1058.56	3.7	3.64	–	0	3.7
		1056.9	5.61	2.27	0.15	2.68	4.05
	100	1058.27	3.5	3.75	–	0	3.5
		1056.5	6.42	1.96	0.13	2.77	4.8
	200	1054	5.87	2.26	0.14	1.05	4.6
		1052.2	10.13	1.37	0.095	4.31	7.26
0.15	25	1058.6	3.52	3.74	–	0	3.52
		1055.5	6.1	1.7	0.16	6.1	0
	100	1058.1	3.63	3.68	–	0	3.63
		1055.1	6.45	1.63	0.15	7	0
	200	1055	5.62	2.36	0.1	2.5	4.77
		1052	10.5	1.26	0.09	5.89	6.4
0.5	25	1058	3.75	3.61	–	0	3.75
		1055.6	7.2	1.86	0.115	2.96	5.51
		1049.6	9	1.42	0.1	5.48	5.45
	100	1058	3.57	3.7	–	0	3.57
		1055.6	7.71	1.79	0.105	2.62	6.02
		1049.6	8.67	1.31	0.105	7.85	2.78
	200	–	–	–	–	–	–
		1054.5	7.06	1.9	0.115	2.77	5.49
		1049.5	9.41	1.22	0.1	8.67	2.8
0.7	25	1056.2	7.25	1.67	0.12	5.05	4.02
		1051.38	5.9	2.55	0.125	0.277	5.75
		1047.2	8.6	1.25	0.11	9.3	0
	100	1056	7.35	1.67	0.12	5	4.18
		1051.5	5.8	2.27	0.14	2.27	4.53
		1047.9	9.47	1.145	0.1	10.3	0
	200	1055.7	8.56	1.41	0.105	6.41	4.24
		1051.2	6.88	2.24	0.11	0.168	6.79
		1046.9	10.69	1.01	0.09	11.82	0

Как видно из результатов расчета (табл. 3.5) значения времен колебательной релаксации для упорядоченных нитрат-ионов существенно выше по сравнению с соответствующими значениями как для

ориентационно-разупорядоченных анионов NO_3^- , так и локализованных в приповерхностной области частиц оксида алюминия. Это означает, что время жизни локального окружения иона NO_3^- в упорядоченной подсистеме кристалла RbNO_3 существенно больше по сравнению с другими типами анионов, которые характеризуются частым сбоем фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ вследствие упругих динамических взаимодействий анионов NO_3^- с ионами в ближайшем окружении и частицами Al_2O_3 .

Из анализа температурно-фазовых изменений контура $\nu_1(\text{A})$ следует, что эти изменения существенно зависят от концентрации оксида алюминия. В системе $0.5\text{RbNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением температуры наблюдается постепенное понижение интегральной интенсивности высокочастотной компоненты $\nu_1(\text{A})$, отнесенной к колебаниям NO_3^- в упорядоченной фазе, при одновременном повышении интенсивности компоненты, связанной с колебаниями разупорядоченных анионов (рис. 3.16). При этом интенсивность компоненты, отнесенной к колебаниям приповерхностных нитрат-ионов, остается мало подверженной изменению температуры. Вероятно, для композита с данным соотношением RbNO_3 и Al_2O_3 имеет место термоактивация ориентационного разупорядочения, который завершается при температурах выше 190°C . Для композита $0.3\text{RbNO}_3-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$, в отличие от $x=0.5$, высокочастотная компонента $\nu_1(\text{A})$ регистрируется в спектре КРС вплоть до 200°C , а её форма становится близкой к дисперсионной. Другими словами, в композите $0.3\text{RbNO}_3-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ во всем исследованном интервале температур сохраняется упорядоченная фаза нитрата рубидия, при этом возрастает частота сбоя колебательной моды $\nu_1(\text{A})$. В то же время форма компоненты, отвечающей колебаниям разупорядоченных нитрат-ионов, становится неоднородно уширенной (гауссовой). Таким образом, при высоких концентрациях наноразмерного оксида алюминия ($x>0.5$) в композите $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит сохранение всех трех типов анионов. Можно предположить, что в композите $0.3\text{RbNO}_3-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ более

плотная оксидная матрица препятствует процессу ориентационного разупорядочения. Этим же можно объяснить заметное различие времен колебательной релаксации и вкладов однородного и неоднородного уширения компонент (табл. 3.5) в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных концентрациях оксида алюминия.

В спектрах КР композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при малых концентрациях инертного наполнителя температурно-фазовые зависимости частот и полуширин колебаний компонент $\nu_1(A)$ близки к таковым в чистом RbNO_3 . При этом наблюдается линейное смещение максимума полосы в сторону меньших волновых чисел и скачкообразное уменьшение при температуре фазового перехода. Также наблюдается незначительное уширение полосы в упорядоченной фазе с увеличением температуры и заметное увеличение полуширины при фазовом переходе (рис. 3.18).

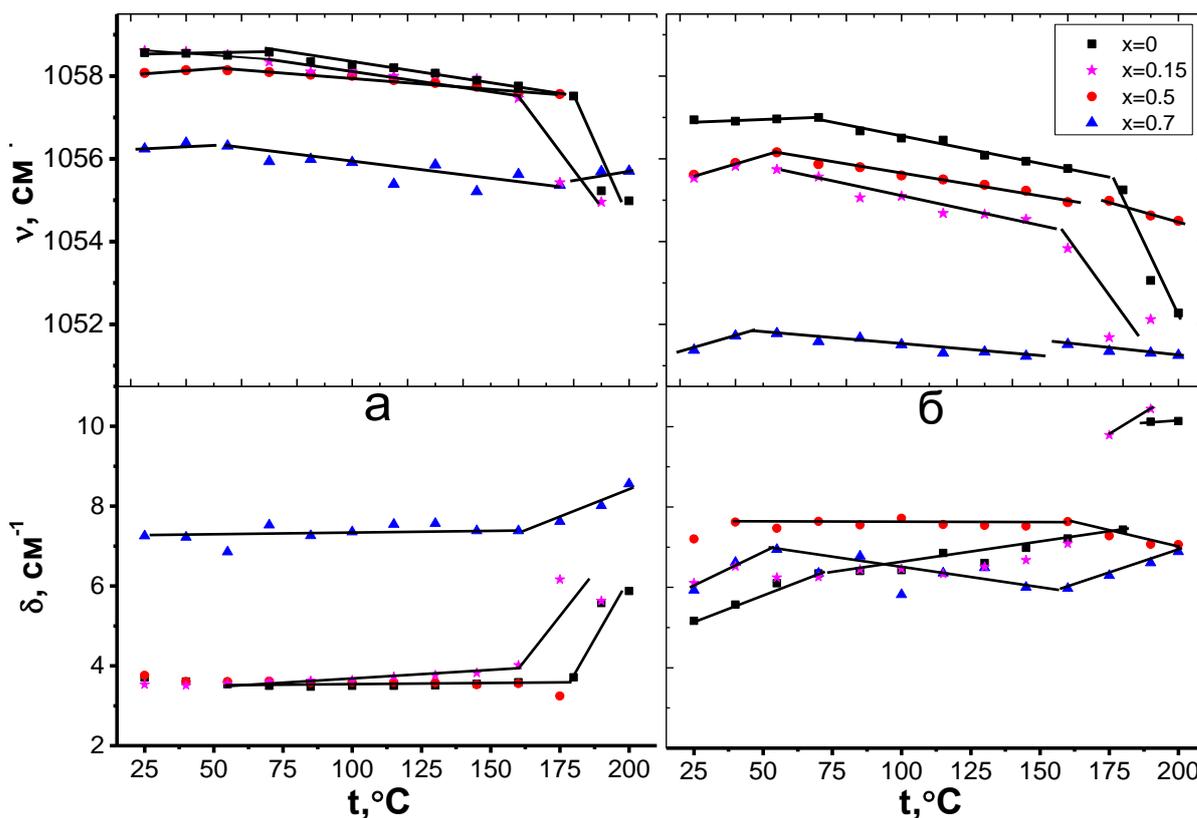


Рис. 3.18. Зависимости частот и полуширин компонент с $\nu_1 \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (а) и $\nu_1 \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (б) в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры

При больших концентрациях наноразмерного Al_2O_3 исчезают характерные для фазового перехода скачкообразные изменения спектральных характеристик. Пожалуй, при высоком содержании Al_2O_3 возмущения микроструктуры нитрата рубидия, вызываемые наночастицами Al_2O_3 , не оставляют следов идентичности кристаллической структуре чистого RbNO_3 .

Наши данные хорошо согласуются с результатами по электропроводности [110]. В композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x=0.1-0.3$ наблюдаются скачки электропроводности и термические эффекты при фазовом переходе, а при $x \geq 0.7$ электропроводность меняется плавно и термические эффекты практически не регистрируются.

На рис. 3.19 приведены КР спектры системы $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.6; 0.75$), снятые с использованием специальной нагревательной ячейки в области температур от 150°C до 350°C .

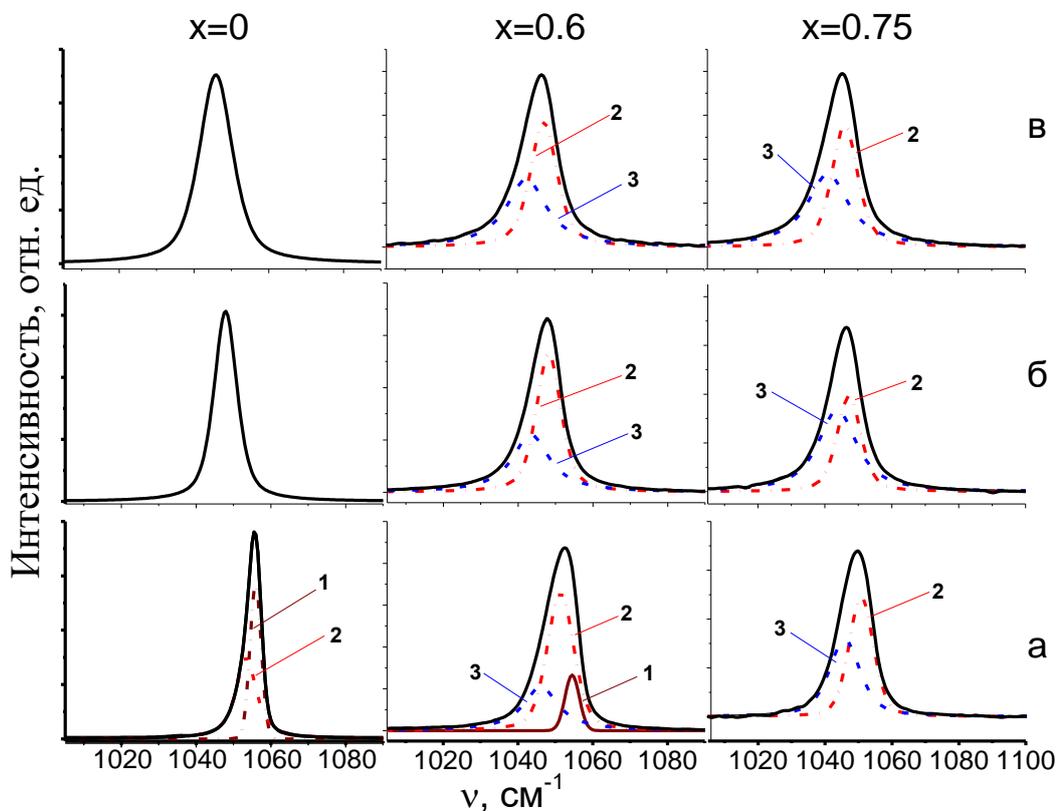


Рис. 3.19. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с $\nu_1^a \sim 1057 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1054 \text{ см}^{-1}$ (2) и $\nu_1^B \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при а) $T=160^\circ\text{C}$, б) $T=265^\circ\text{C}$, в) $T=325^\circ\text{C}$

Как видно из этого рисунка в чистом RbNO_3 спектр комбинационного рассеяния света в области колебания $\nu_1(\text{A})$ при температурах, соответствующих высокотемпературным фазам и расплаву, регистрируется в виде одиночной полосы дисперсионной формы, что может быть интерпретировано в пользу механизма фазовой релаксации колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ в результате динамических взаимодействий с ближайшими соседями NO_3^- . В композитах, в отличие от чистой соли, контур колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ имеет сложное строение. В спектре композита с $x=0.6$ при температуре 160°C фиксируются три компонента с максимумами 1054.5 , 1051.3 и 1046.3 см^{-1} . Анализ формы контуров указанных компонент показал (табл. 3.6), что формы высокочастотной и низкочастотной компонент хорошо описываются гауссовой и дисперсионной функцией соответственно, в то время как форма компоненты с максимумом при 1051.3 см^{-1} имеет промежуточный характер. Это свидетельствует о том, что в данном композите при температуре 160°C имеется три набора нитрат-анионов: часть ионов NO_3^- с локальным окружением, характерным для упорядоченной фазы нитрата рубидия; часть в сильно разупорядоченном состоянии в приповерхностной области частиц оксида алюминия; и оставшаяся часть нитрат-ионов в некотором промежуточном состоянии. Рост температуры композита указанного состава сопровождается полным разрушением «упорядоченной» фазы, и при температуре 265°C контур полосы $\nu_1(\text{A})$ в спектре КР хорошо описывается двумя компонентами. Причем их формы нельзя однозначно отнести к дисперсионной или гауссовой. Очевидно, при этих температурах структура композита неоднородна не только вследствие наличия частиц твердого наполнителя, но и с точки зрения различия микроструктуры и характера ионной динамики вблизи поверхности наночастиц и в объеме композита.

При более высоких концентрациях оксида алюминия ($x>0.7$) спектр КР не фиксирует наличия в композите следов упорядоченной фазы нитрата

рубидия и контур $\nu_1(A)$ хорошо описывается двумя компонентами. При этом обращает на себя внимание тот факт, что контур компоненты, отвечающей колебаниям нитрат-ионов в приповерхностной области ($\nu_1(A) \sim 1043,1 \text{ см}^{-1}$), хорошо описывается дисперсионной функцией. Это означает, что сбой фазы колебательных мод для этих анионов происходит в результате частых динамических столкновений, т.е. приповерхностная область частиц оксида алюминия характеризуется более активной ионной динамикой. Это подтверждается также результатами расчетов значений времен колебательной релаксации колебания $\nu_1(A)$, вкладов однородного и неоднородного уширения спектра КР для различных типов анионов (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

x (Al_2O_3)	t, °C	ν , см^{-1}	δ , см^{-1}	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_b , см^{-1}	δ_i , см^{-1}
0	160	1057.76	3.58	3.7	–	0	3.57
		1055.76	7.21	1.85	0.115	3.04	5.47
	235	1048.69	6.81	1.8	0.125	4.33	4.14
	325	1045.8	10.72	1.16	0.085	7.48	5.41
0.6	160	1054.5	4.25	3.2	0.185	0.42	4.02
		1051.33	7.61	1.75	0.11	3.32	5.67
		1046.3	9.87	1.1	0.095	10.6	0
	235	1050.78	7.9	1.8	0.105	1.79	6.89
		1046.08	11.1	1.03	0.085	10.5	2.63
	325	1045.54	9.9	1.35	0.095	5.03	6.58
0.75	160	1051.12	8.73	1.6	0.1	3.03	6.89
		1046.6	11.12	1.13	0.085	7.7	5.59
	235	1047.22	9.4	1.38	0.095	5.3	5.9
		1043.1	14.78	0.74	0.065	16.3	0
	325	1044.2	9.62	1.34	0.095	5.86	5.73

Как следует из таблицы, скорость колебательной релаксации $1/\tau_v$ увеличивается с ростом концентрации наноразмерного Al_2O_3 . Для композита с $x=0.6$ время колебательной релаксации моды $\nu_1(A)$ в высокотемпературной фазе $\text{RbNO}_3\text{-II}$ меняется незначительно по сравнению с фазой $\text{RbNO}_3\text{-III}$. Здесь уместно говорить о некой стабилизации кубической фазы $\text{RbNO}_3\text{-III}$ при достаточно больших концентрациях инертной оксидной добавки. При концентрациях $x \geq 0.7$ параметры колебательной релаксации ионов NO_3^- в композите, в отличие от чистого нитрата рубидия, не испытывают заметных скачкообразных изменений при фазовых переходах. Кроме того, времена колебательной релаксации нитрат-ионов, локализованных в приповерхностной области оксида алюминия, в композите $0.25\text{RbNO}_3\text{-}0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ при низких температурах сопоставимы с соответствующими значениями времен для расплава чистого RbNO_3 . Поэтому можно полагать, что приповерхностная область оксида алюминия служит зоной облегченного ионного переноса заряда в композитах.

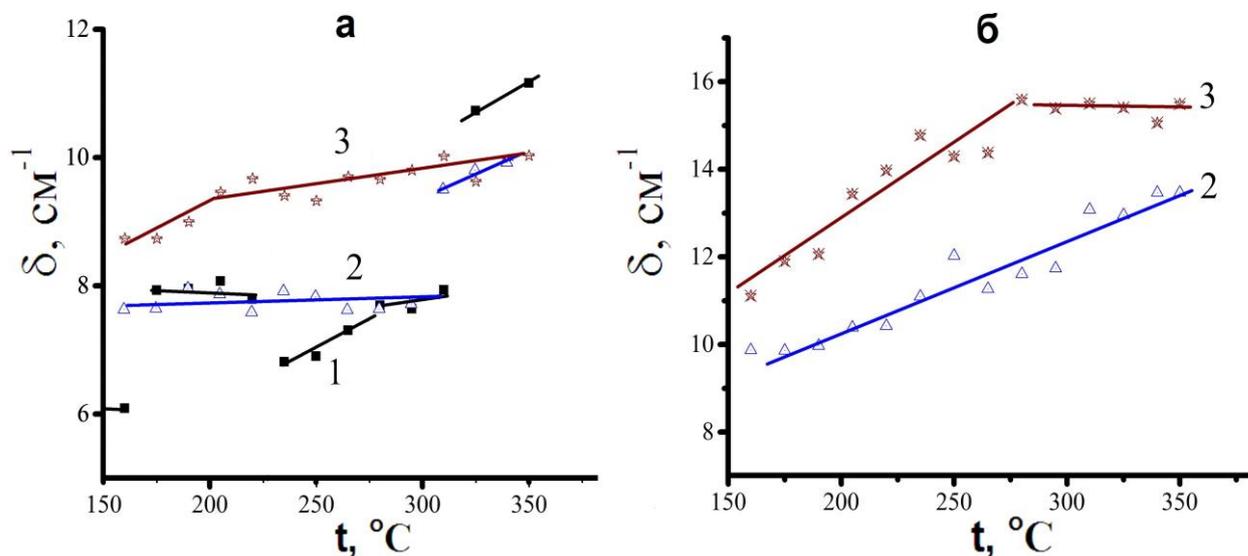


Рис. 3.20. Зависимости полуширин компонент $\nu_1 \sim 1054 \text{ см}^{-1}$ (а) и $\nu_1 \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (б) в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры при $x=0$ (1), 0.6 (2) и 0.75 (3)

Неплохо согласуются отмеченные выше особенности микроструктуры и фазового состояния нитрата рубидия и его композитов различного состава с наблюдаемыми в эксперименте температурно-фазовыми зависимостями

параметров колебательных полос в спектрах КР исследованных систем (рис. 3.20). Очевидно, существенное разупорядочение и, возможно, аморфизация солевой подсистемы исключает наличие структурно различимых фаз во всем исследованном диапазоне температур композита с $x \geq 0.7$.

3.5. Композиты $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$

3.5.1. Термический анализ

В работах [166-168] установлено, что эвтектика в бинарной системе $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ образуется при соотношении солей KNO_3 и LiNO_3 в мольных долях как 0.58:0.42 или близких к этому значениям. Авторы [166] установили, что в системе $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ образуется эвтектика при содержании 58 мол.% KNO_3 и в интервале температур от 120°C до 135°C наблюдается несколько фазовых переходов. Поэтому нами вначале была получена эвтектика $0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3$. Далее полученная эвтектика солей использовалась для получения композитов $(1-x)(0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследование эвтектики $0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3$ методом ДСК показало, что в данной системе при нагревании наблюдаются несколько фазовых переходов (рис. 3.21). Как видно из рисунка, влияние оксидной добавки на фазовые переходы в эвтектике существенное.

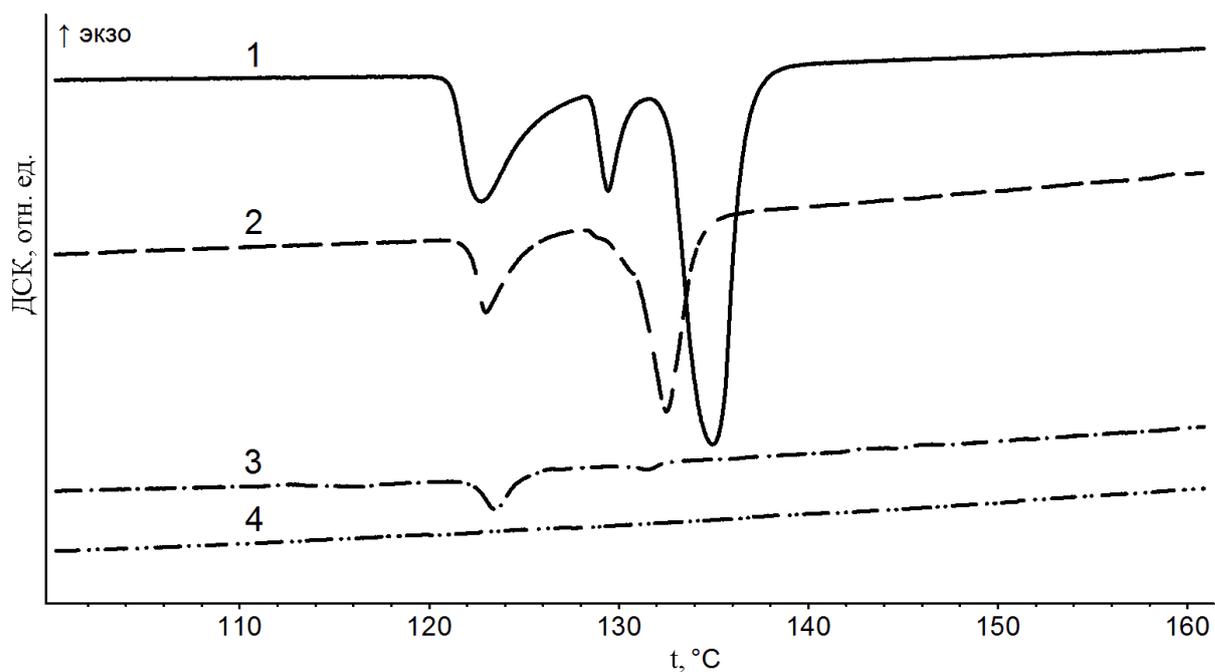


Рис. 3.21. Кривые ДСК композитов $(1-x)(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$.
 $x = 0$ (1), $x = 0.3$ (2), $x = 0.5$ (3), $x = 0.7$ (4)

При нагревании $0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3$ наблюдаются три фазовых перехода: два структурных фазовых перехода при 121.2 и 128.5°C и плавление при 132.5°C . Наряду с кривыми ДСК параллельно проводилось измерение ТГ (термогравиметрия) образцов. В случае исследуемых образцов на ТГ кривой не регистрируется изменение массы. Таким образом, наблюдаемые эндотермические эффекты на рис. 3.21 не могут быть связаны с испарением воды и обусловленными этим структурными изменениями в кристаллах KNO_3 и LiNO_3 .

Для композита $0.7(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ регистрируются фазовые переходы при температурах, незначительно отличающихся от наблюдаемых для недопированной эвтектики: при 122.1°C , фазовый переход с низкой интенсивностью при 128.4°C , который затем сливается с третьим фазовым переходом при 131.2°C .

Для композита $0.5(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается фазовый переход при температуре 122.3°C . А фазовый переход, связанный с плавлением $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, едва проявляется при температуре 131.0°C .

В случае композита $0.3(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ на кривой ДСК практически не наблюдаются фазовые переходы.

Как видно по кривым ДСК, энтальпия фазовых переходов уменьшается с увеличением концентрации оксида алюминия в композитах. Для композитов при $x \geq 0.7$ на кривых ДСК не остается ни одного теплового эффекта, указывающего на присутствие в композите эвтектики $0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3$. Исчезновение или значительное уменьшение (в случае $x=0.5$) интенсивности фазовых переходов может быть обусловлено аморфизацией солей, образующих эвтектику.

Можно предположить большую аморфизацию нитрата лития в сравнении с нитратом калия в композитах $\text{KNO}_3-\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Так, разупорядочение соли в $\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [169] было обусловлено аморфизацией нитрата лития, а в случае $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [162] существенный вклад в структурные изменения соли был обусловлен образованием высокотемпературной фазы KNO_3 (фаза III), что было также подтверждено рентгенофазовым исследованием композитов.

3.5.2. Рентгенофазовый анализ

В таблице 3.7 приводятся уточненные значения параметров решетки и примерное содержание в массовых долях (м.д., %) обнаруженных фаз в композитах $(1-x)(0.58\text{KNO}_3-0.42\text{LiNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$ методом рентгенофазового анализа.

Таблица 3.7. Уточненные значения параметров решетки и примерное содержание (м.д., %) обнаруженных фаз в композитах $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Концентрация Al_2O_3 (мольные доли)	Нитрат калия KNO_3 , P n m a		Нитрат калия KNO_3 , R3m		Нитрат лития LiNO_3 , R 3 c		Оксид алюминия Al_2O_3 – Gamma, Fm-3m		Аморфная фаза, м.д., %
	Параметры решетки	м.д., %	Параметры решетки	м.д., %	Параметры решетки	м.д., %	Параметры решетки	м.д., %	
0	a= 6,432 Å, b= 5,415 Å, c= 9,166 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	62	-	-	a=b=4,693 Å, c= 15,222 Å, $\alpha= \beta =90^\circ$ $\gamma =120^\circ$	38	-	-	0
0,5	a= 6,432 Å, b= 5,414 Å, c= 9,167 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	21,4	a=b=5,427 Å, c= 9,133 Å, $\alpha= \beta =90^\circ$ $\gamma =120^\circ$	2,5	a=b=4,696 Å, c= 15,236 Å, $\alpha= \beta =90^\circ$ $\gamma =120^\circ$	5,3	a= b= c= 7,91 Å, $\alpha= \beta = \gamma =90^\circ$	53,8	17
0,7	a= 6,424 Å, b= 5,406 Å, c= 9,162 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	5,4	a=b=5,456 Å, c= 9,053 Å, $\alpha= \beta =90^\circ$ $\gamma =120^\circ$	4,8	a=b=4,692 Å, c= 15,221 Å, $\alpha= \beta =90^\circ$ $\gamma =120^\circ$	0,8	a= b= c= 7,91 Å, $\alpha= \beta = \gamma =90^\circ$	73,1	15,9

Следует отметить, что в композитах с добавкой наноразмерного оксида алюминия помимо пиков, принадлежащих KNO_3 (фаза II), LiNO_3 и Al_2O_3 , были обнаружены также несколько небольших дополнительных пиков. В результате проведенного поиска соответствия данных пиков по базе ICDD PDF4+ было обнаружено, что они принадлежат еще одной модификации нитрата калия – высокотемпературной ромбоэдрической (R3m) фазе III.

На рис. 3.22-3.24 представлены дифрактограммы эвтектики 0.58KNO_3 – 0.42LiNO_3 и композитов, полученных при допировании эвтектики оксидом алюминия.

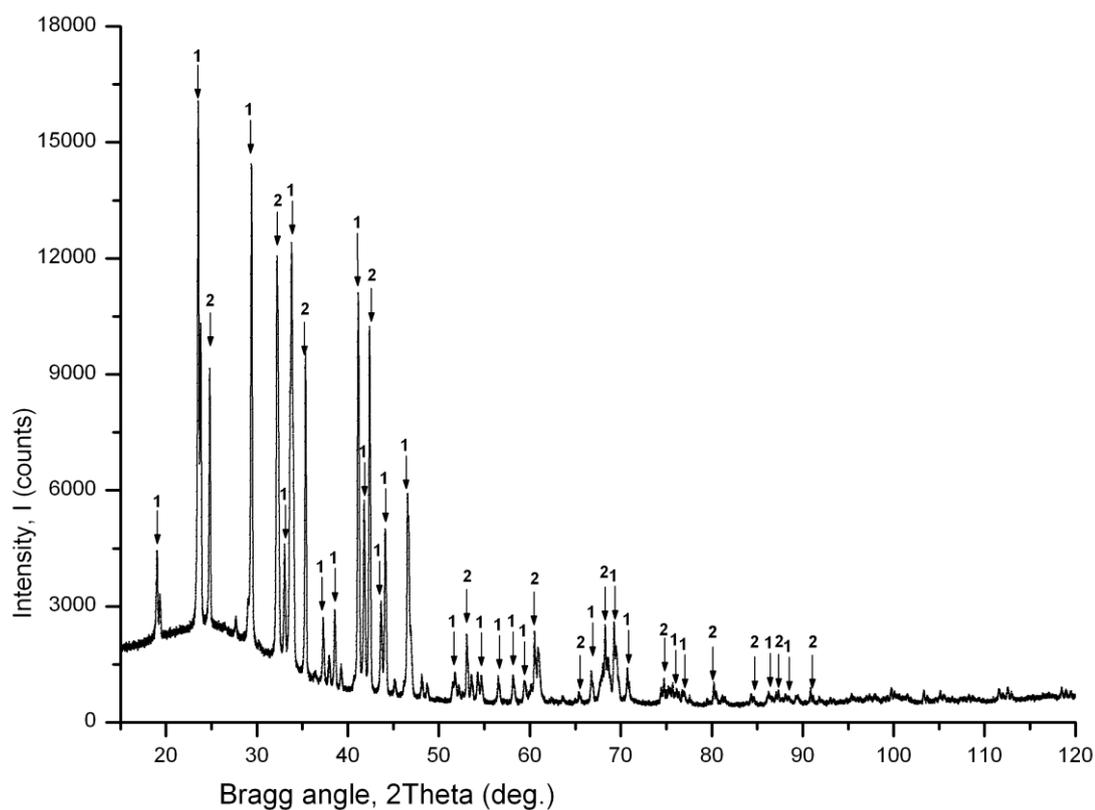


Рис. 3.22. Дифрактограмма бинарной (эвтектической) системы солей 0.58KNO_3 – 0.42LiNO_3 : фаза II KNO_3 (1), LiNO_3 (2)

При анализе дифрактограмм видно, что при добавке наноразмерного Al_2O_3 , полуширины пиков обеих солей, входящих в состав нанокompозитной системы, увеличиваются во всем диапазоне измеренных углов, что говорит об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках при добавлении значительного количества оксида алюминия. Причем с ростом концентрации Al_2O_3 этот эффект становится более заметным. Кроме того, судя по вычисленным весовым долям каждой из компонент в исследованных композитах, 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. Кроме того, следует отметить, что в образце с $x=0.7$ кристаллическая фаза нитрата лития $LiNO_3$ почти не определяется. По-видимому, с одной стороны происходит дополнительное измельчение зерен порошков KNO_3 и $LiNO_3$ при механическом перетирании их бинарной смеси с наноразмерным Al_2O_3 и одновременно активизируется процесс аморфизации исходных солей.

3.5.3. Колебательная спектроскопия

Температурные измерения ИК- и КР-спектров проводились с использованием специально сконструированных нагревательных приставок в диапазоне температур от 20 до 200°C (спектры ИК) и от 20 до 350°C (спектры КР) [149, 170]. Расчет параметров, характеризующих колебательную и ориентационную релаксацию анионов NO_3^- в исследуемой системе, основан на анализе формы контура полосы, отвечающей полносимметричному внутреннему колебанию $\nu_1(A)$ в спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния света композитов $(1-x)(KNO_3-LiNO_3)-xAl_2O_3$.

Спектры КР и ИК поглощения эвтектики солей $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$, а также композита с $x=0.5$, снятых при комнатной температуре и выше температуры плавления ($T=150^\circ\text{C}$), представлены на рис. 3.25 и 3.26.

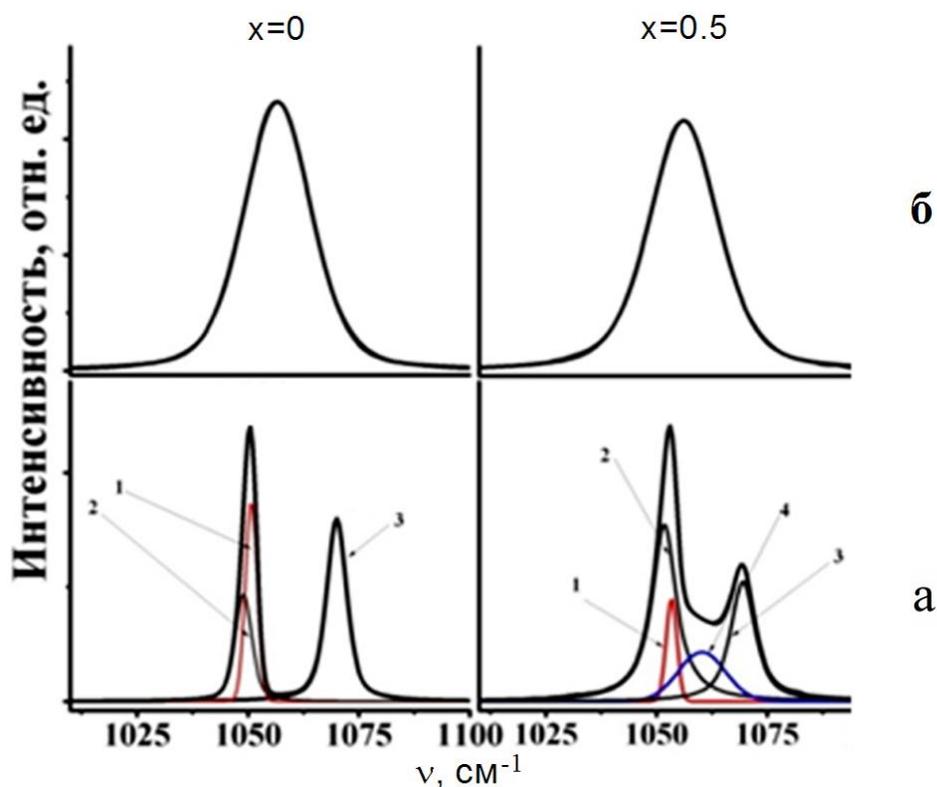


Рис. 3.25. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0$; 0.5) в области колебания ν_1 нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с частотами: $\nu_1^a(\text{KNO}_3) \sim 1050 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b(\text{KNO}_3) \sim 1047 \text{ см}^{-1}$ (2), $\nu_1(\text{LiNO}_3) \sim 1070 \text{ см}^{-1}$ (3), $\nu_1^c \sim 1060 \text{ см}^{-1}$ (4) при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=150^\circ\text{C}$

Как видно из спектра КР (рис. 3.25) бинарная эвтектика солей $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ без наполнителя при комнатной температуре представляет собой смесь поликристаллов индивидуальных солей LiNO_3 и KNO_3 . Отметим, что контур $\nu_1(\text{A})$ соответствующий колебаниям нитрат-ионов в подрешетке KNO_3 эвтектики $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ состоит из двух компонент, которые могут быть приписаны колебаниям упорядоченных ($\nu_1 \sim 1050 \text{ см}^{-1}$) и разупорядоченных (1047 см^{-1}) анионов в соответствующей подрешетке [171]. В то же время этот тип колебания для подсистемы LiNO_3 в спектре КР регистрируется в виде одиночной симметричной линии (1070 см^{-1}).

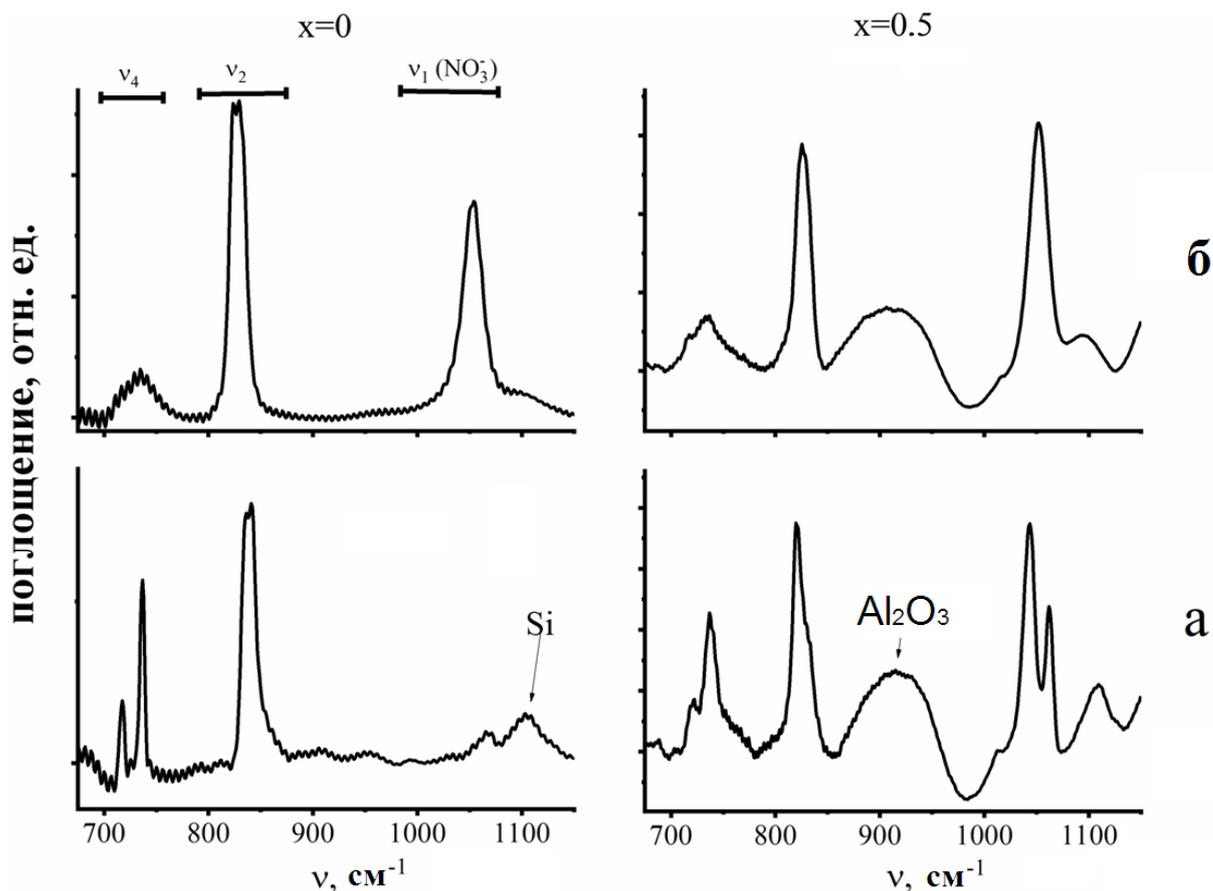


Рис. 3.26. Спектры ИК поглощения композитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.5$) в области колебаний $\nu_1(\text{A})$, $\nu_2(\text{A})$, $\nu_4(\text{E})$ при а) $T=25^\circ\text{C}$, б) $T=150^\circ\text{C}$

При допировании порошком наноразмерного оксида алюминия 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 по мере увеличения концентрации Al_2O_3 . Мы предполагаем, что данный контур соответствует колебаниям нитрат-ионов, локализованных в приповерхностной области оксида алюминия [172, 173].

Важно отметить, что контур $\nu_1(\text{A})$, отнесенный к колебаниям нитрат-ионов в подрешетке LiNO_3 , распадается на две компоненты с максимумами при ~ 1060 и 1070 см^{-1} , а соотношение их интегральных интенсивностей по мере увеличения температуры вплоть до температуры плавления эвтектики меняется в пользу роста низкочастотной компоненты (рис. 3.27).

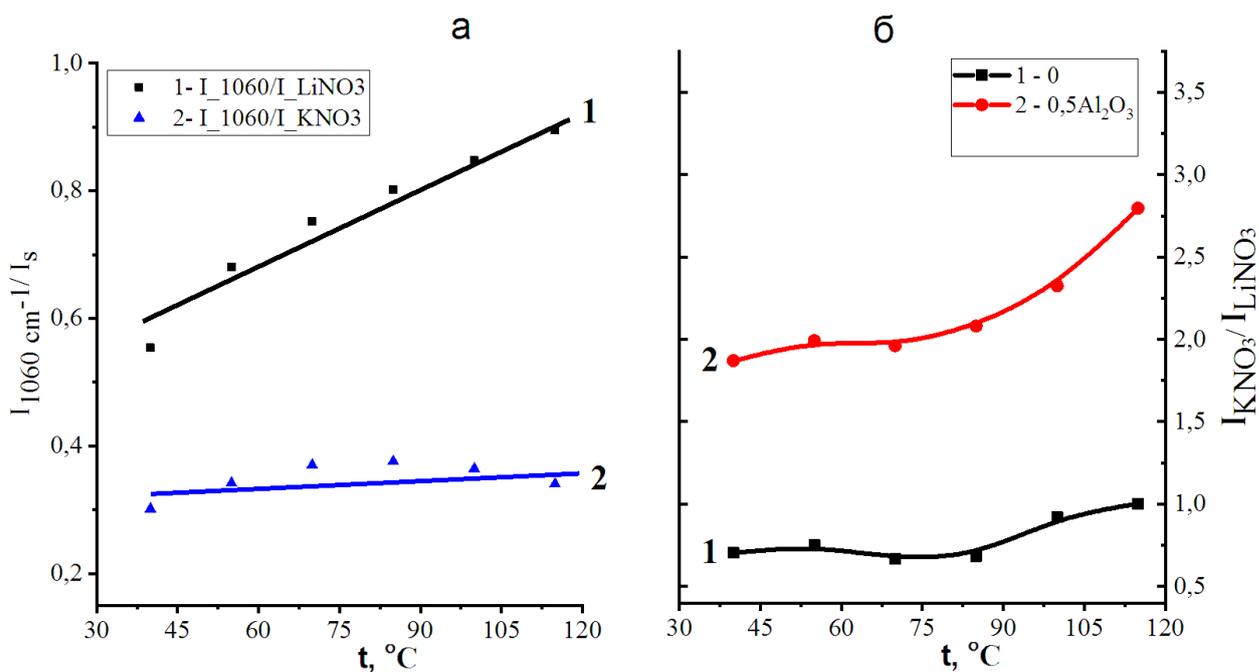


Рис. 3.27. Температурная зависимость отношений интегральных интенсивностей колебаний $\nu_1 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ к интенсивностям компонентов LiNO_3 и KNO_3 в композите при $x=0.5$ (а) и $I(\text{KNO}_3)/I(\text{LiNO}_3)$ в спектрах КР композита $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.5$) (б)

Что касается соотношения интегральных интенсивностей компонент контуров полос в спектрах КР, приписываемых колебаниям нитрат-ионов в подсистемах KNO_3 и LiNO_3 , то оно слабо подвержено влиянию температуры. Таким образом, появление в спектре КР композита $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ дополнительной компоненты с максимумом при $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, на наш взгляд, связано с локализацией части нитрат-ионов в приповерхностной области наночастиц Al_2O_3 с образованием аморфной фазы LiNO_3 [169, 170].

Хотя рентгенофазовый анализ показал наличие высокотемпературной фазы III KNO_3 в исследуемом композите, нам не удалось обнаружить отдельной полосы в соответствующих колебательных спектрах. Вероятнее всего, присутствие твердого наполнителя делает неразличимыми частоты внутренних колебаний разупорядоченных и локализованных в приповерхностной области оксидных наночастиц нитрат ионов.

Анализ изменений спектров КР композитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что при концентрациях оксида алюминия примерно до 0.5 мольных долей преимущественным изменениям подвержена

кристаллическая решетка нитрата лития, а именно происходит процесс аморфизации решетки LiNO_3 в приповерхностной области частиц Al_2O_3 [169]. При более высоких концентрациях оксида алюминия спектр КР (рис. 3.28) в области частот колебания $\nu_1(A)$ регистрируется в виде одиночной широкой полосы, что отражает факт полной аморфизации как подсистемы LiNO_3 , так и KNO_3 .

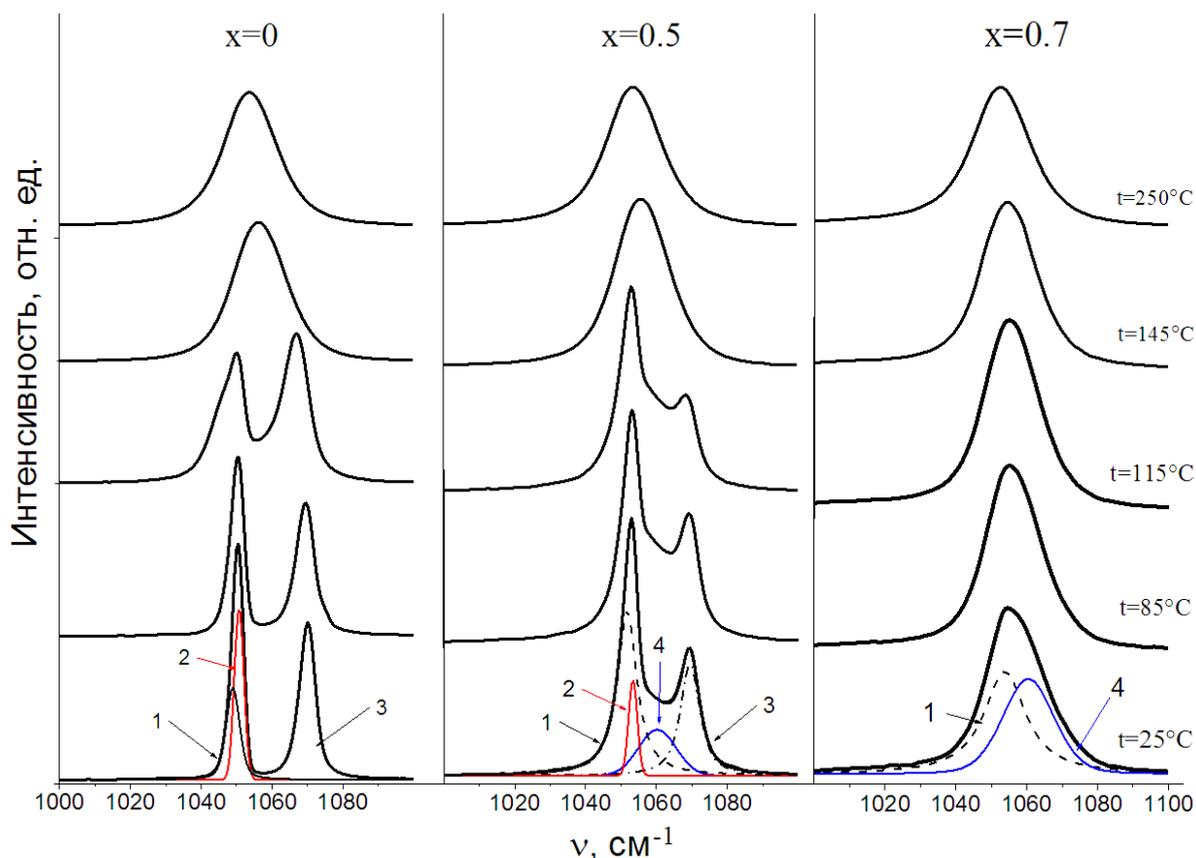


Рис. 3.28. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и концентрациях в области колебаний $\nu_1(A)$ нитрат-аниона и результаты их разложения на компоненты с частотами $\sim 1047\text{ см}^{-1}$ (1), $\sim 1052\text{ см}^{-1}$ (2), $\sim 1070\text{ см}^{-1}$ (3) и $\sim 1060\text{ см}^{-1}$ (4)

В спектрах ИК поглощения системы $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ (рис. 3.26, $x=0$) при комнатной температуре колебание $\nu_1(A)$ 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 $\nu_1(A_1)$ становится активной и имеет дуплетный вид. Это говорит о том, что в композиционной системе появилась часть анионов с симметрией, отличной от D_{3h} , а также наноразмерный оксид алюминия одновременно влияет на кристаллическую решетку нитратов калия и лития.

Что касается расплавленной фазы, колебательный контур $\nu_1(A)$ становится активным как в бинарной системе солей KNO_3-LiNO_3 , так 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 $\nu_1(A)$ в спектрах КР и ИК поглощения регистрируется в виде одиночной симметричной полосы.

Температурные зависимости полуширин колебаний $\nu_1(A)$ в спектрах КР и ИК поглощения представлены на рис. 3.29. С ростом температуры контуры уширяются вследствие ускорения процессов колебательной и ориентационной релаксаций. Однако, можно заметить, что влияние оксида алюминия на полуширины колебания $\nu_1(A)$ композитов в спектрах ИК поглощения и КР не одинаково. Контур $\nu_1(A)$ в ИК спектре сужается, а в спектре КР – уширяется при добавлении в расплав частиц наполнителя Al_2O_3 . Наиболее полную информацию о динамике частиц в расплаве можно получить, исследуя контур спектральной полосы. Для более детального описания динамики частиц в исследуемых композитных системах были проведены расчеты (табл. 3.8) молекулярно-релаксационных характеристик по спектрам КР с использованием вышеприведенных формул (11) – (13).

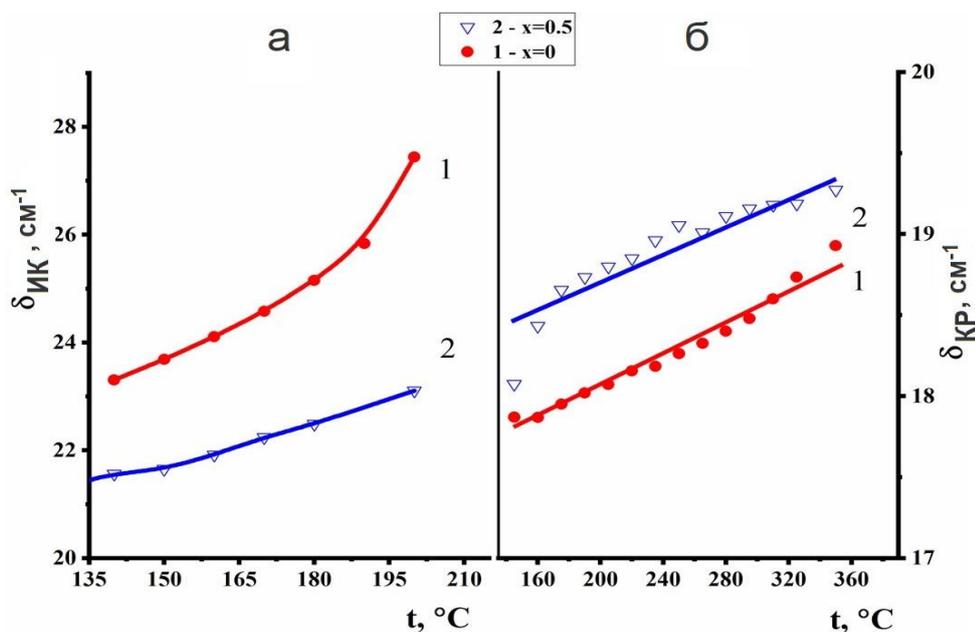


Рис. 3.29. Температурная зависимость полуширин колебания ν_1 нитрат-иона в спектрах ИК поглощения (а) и КРС (б) в нанокompозитах $(1-x)(KNO_3-LiNO_3)-xAl_2O_3$ ($x=0; 0.5$)

Таблица 3.8. Спектральные и релаксационные характеристики колебания

$\nu_1(A)$ нитрат-иона в композитах $(1-x)(KNO_3-LiNO_3)-xAl_2O_3$

x (Al_2O_3)	$T, ^\circ C$	ν, cm^{-1}	δ, cm^{-1}	M_2, cm^{-2}	τ_v, ps	τ_c, ps	δ_h, cm^{-1}	δ_i, cm^{-1}
0	25	1048.5	4	56.56	2.59	0.15	3.13	1.69
		1050.3	3.08	1.7	3.97	-	0	3.08
		1069.6	5.18	88.8	2.2	0.11	3.59	2.86
	115	1045.6	8.31	274.168	1.37	0.071	7.29713	2.93
		1052.9	4.32	3.36	3.3	-	0	4.32
		1066.97	7.64	190.5	1.59	0.073	5.15	4.33
	150	1056.54	17.78	687.20	0.76	0.04	11.2	8.0
	200	1054.89	17.95	820.10	0.73	0.04	12.53	7.24
250	1053.91	18.11	878.8	0.71	0.03	12.78	7.11	
0.5	25	1051.85	7	217.55	1.52	0.086	7.05	0.45
		1053.3	2.84	1.45	4.1	-	0	2.84
		1061	11.78	68.6302	1.3	0.099	1.85	10.28
		1069.46	6.57	168.32	1.705	0.089	5.6	2.56
	115	1052.5	7.5	260.33	1.4	0.082	8.1	0
		1053.3	3.32	1.99	3.85	-	-	3.32
		1060.26	11.6	82.9	1.31	0.086	2.11	9.9
		1068.88	7.13	187.2	1.62	0.08	5.59	3.35
	150	1055.32	18.6	1000.303	0.68	0.037	14	6.7
	200	1054.76	19.00	1134.58	0.66	0.035	14.88	6.24
250	1053.73	19.01	1193.90	0.65	0.034	15.22	5.96	
0.7	25	1053.6	14.7	999.38	0.74	0.041	15.46	0
		1060.27	17.31	238.3	0.87	0.096	7.93	10.3
	115	1053.6	16.97	1123.87	0.69	0.036	15.2	4.1
		1057.8	18.14	375.122	0.8	0.069	9.3	9.7
	200	1053.93	19.4	1136.47	0.65	0.035	14.9	6.5
250	1052.8	19.8	1198	0.63	0.034	15.25	6.54	

При допировании оксидом алюминия заметно изменение второго спектрального момента изотропного контура M_2 и вкладов однородного δ_h и неоднородного уширения δ_i . Как известно [144, 150-152, 172, 173] однородное уширение одинаково для всех молекул и связано с релаксацией колебаний, а неоднородное уширение связано с взаимодействием нитрат-ионов с окружением и его броуновским движением. Поэтому мы можем выбрать неоднородное уширение в качестве критерия изменения локальной структуры ионной системы [141, 172-174]. Ниже приводятся (рис. 3.30) температурные зависимости неоднородного уширения $\nu_1(A)$ расплава KNO_3-LiNO_3 и его композита с $x=0.5$.

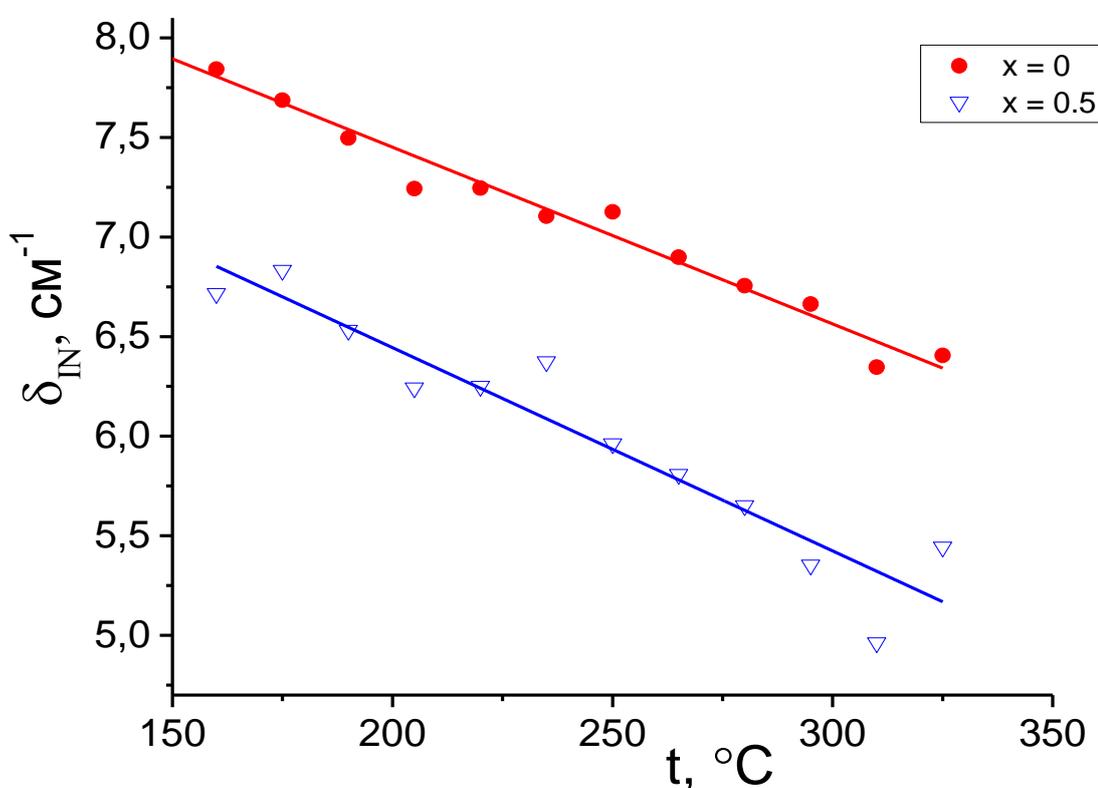


Рис. 3.30. Температурная зависимость вклада неоднородного уширения в полуширину колебательной полосы $\nu_1(A)$ нитрат-аниона в спектрах КР композита $(1-x)(KNO_3-LiNO_3)-xAl_2O_3$ ($x=0; 0.5$)

Из вышеприведенного рисунка видно, что вклад неоднородного уширения полосы спектра КР композита по сравнению с спектром недопированного расплава меньше. Можно предположить, что вблизи поверхности частиц оксида алюминия уменьшается концентрация ион-

ассоциированных комплексов, характерных для систем с сильным кулоновским взаимодействием [174].

Из табл. 3.8 видно, что допирование оксидом алюминия приводит к заметному изменению молекулярно-релаксационных характеристик бинарной солевой системы. Примечательно отметить, что параметры колебательной релаксации (второй спектральный момент M_2 , скорость дефазировки $1/\tau_c$) 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 твердого наполнителя Al_2O_3 на поворотную подвижность нитрат-иона в композите были рассчитаны параметры времен ориентационной релаксации с помощью формул (15) – (18), они представлены в табл. 3.9, 3.10.

Таблица 3.9. Параметры ориентационной релаксации нитрат-иона в бинарной системе $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$

$T, \text{ K}$	$\delta^{\text{IR}}, \text{ cm}^{-1}$	$\delta^{\text{RS}}, \text{ cm}^{-1}$	$\tau_{\text{IR}}, \text{ пс}$	$\tau_{\text{FR}}, \text{ пс}$	$\tau_{\text{BC}}, \text{ пс}$	$\tau_{\text{IR}}/\tau_{\text{FR}}$	$\varepsilon, \text{ град}$
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 3.10. 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	$\delta^{\text{IR}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta^{\text{RS}}, \text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{IR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{FR}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{BC}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{IR}}/\tau_{\text{FR}}$	$\epsilon, \text{град}$
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

Видно, что 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 ионов NO_3^- .

Очевидно, что оксид алюминия по-разному влияет на процессы ориентационной и колебательной релаксации в композите $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Ориентационная подвижность нитрат-ионов уменьшается, в то время как скорость релаксации его колебательного возбуждения возрастает. Иначе говоря, локализация части анионов вблизи поверхности частиц твердого наполнителя приводит к частичной дезактивации их ориентационной подвижности при одновременном росте частоты динамических взаимодействий (в том числе с поверхностью частиц оксида алюминия), приводящие к сбою фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$.

3.5.4. Измерение проводимости

На рис. 3.31 представлены зависимости электропроводности от температуры в композитах на основе $0.42\text{LiNO}_3\text{--}0.58\text{KNO}_3$ с различным содержанием добавки Al_2O_3 .

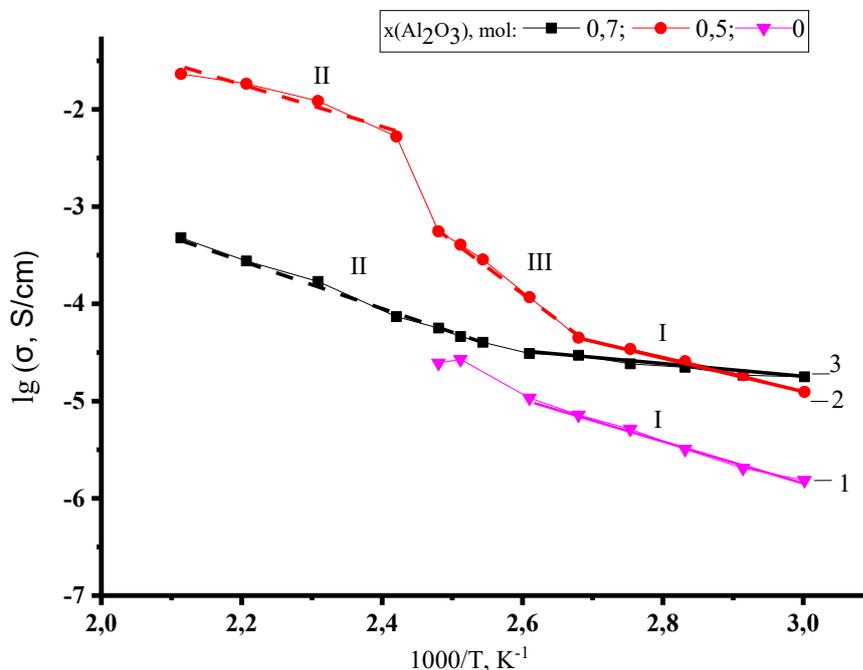


Рис. 3.31. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры в композитах $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. x : 0 (1), 0.5 (2), 0.7 (3)

Полученные экспериментальные данные описываются аррениусовыми зависимостями:

$$\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E/kT) \quad (20)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации удельной электропроводности. Рассчитанные по температурным зависимостям энергии активации проводимости приведены в табл. 3.11.

Смесь нитратов лития и калия обладает низкой электропроводностью. При температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход. В связи с неконтролируемым изменением геометрии образца дальнейшее исследование удельной электропроводности для бинарной системы $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ становится невозможным.

Таблица 3.11. Энергии активации проводимости в композитах



$x(\text{Al}_2\text{O}_3)$	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. 3.31, участок III). Этот участок кривой характеризует проводимость системы оксидная матрица–солевой расплав. При таких концентрациях открывается возможность сочетания механических и электрических свойств компонентов. Можно также отметить, что в данной системе в области температуры плавления эвтектики солей наблюдается еще один участок (участок II), при котором ход температурной зависимости заметно отличается от остальных участков. При более высоких концентрациях Al_2O_3 ($x=0.7$) характер кривой существенно меняется (рис. 3.31, кривая 3), и на кривых излом, присущий фазовому переходу, практически не отображается, а проводимость композита такого состава существенно затруднена.

Таким образом, установлено, что введение наноразмерного оксида алюминия приводит к изменению структуры солевой системы $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$. Допирование гетерогенной добавкой Al_2O_3 приводит к резкому увеличению ионной проводимости композита $(1-x)(\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и уменьшению энергии активации. Наличие нанопорошка Al_2O_3 в композите приводит к

появлению в системе аморфной фазы за счет разрушения фазы нитрата лития. Характер изменений релаксационных параметров колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона аморфной фазы свидетельствует о «замороженности» анионной подрешетки. Следовательно, увеличение проводимости в композитах $KNO_3-LiNO_3-Al_2O_3$ по сравнению с эвтектическим составом KNO_3-LiNO_3 определяется, в первую очередь, проводимостью за счет аморфной фазы, локализованной вдоль межфазных границ соль-оксид.

3.6. Композиты $(1-x)(LiNO_3-LiClO_4)-xAl_2O_3$

3.6.1. Термический анализ

Для получения бинарной системы $LiNO_3-LiClO_4$ соли были взяты в соотношении 1:1.

Методом ДСК была исследована бинарная система солей $LiNO_3-LiClO_4$, а также композиты, полученные допированием данной системы наноразмерными Al_2O_3 . Как и в случае остальных ранее исследованных композитов, с увеличением доли оксида в композите уменьшается энтальпия фазовых переходов солевой подсистемы.

На рис. 3.32 приводятся кривые нагревания бинарной солевой системы $0.5LiNO_3-0.5LiClO_4$ и ее некоторых композитов, содержащих наноразмерный Al_2O_3 .

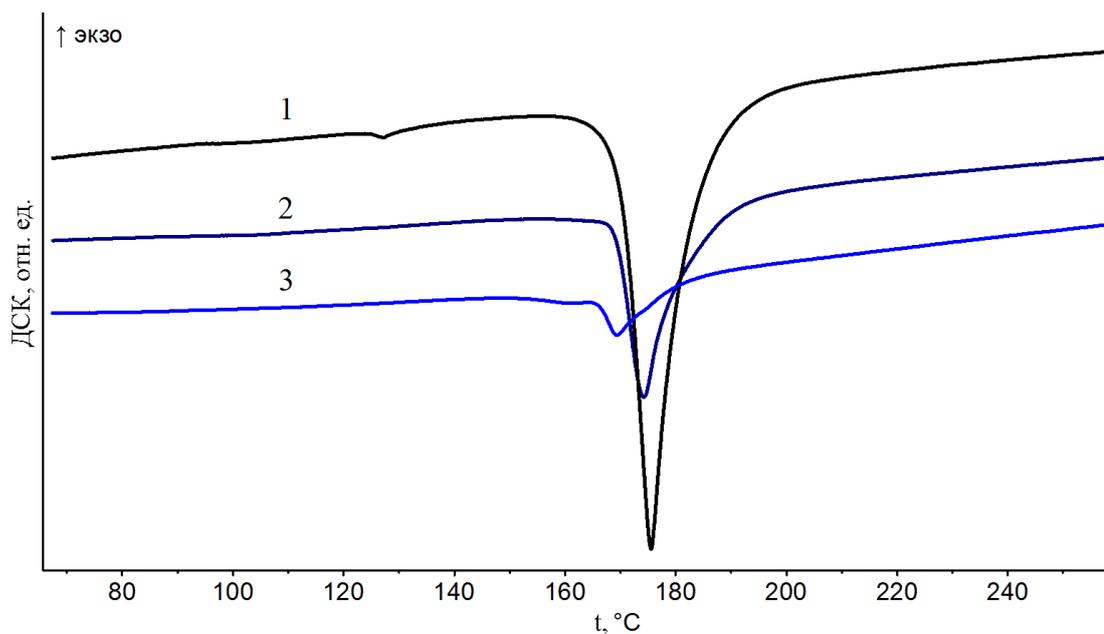


Рис. 3.32. Кривые ДСК $0.5\text{LiNO}_3-0.5\text{LiClO}_4$ – 1; $0.7(\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4)-0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2; $0.5(\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4)-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3

Как видно из вышеприведенного рисунка, температура фазового перехода $\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4$ (170°C) изменяется незначительно для композитов, допированных оксидом алюминия. Энтальпия плавления бинарной системы $\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4$ составила 206 Дж/г. В случае композита $0.5(\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4)-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ энтальпия фазового перехода $\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4$ уменьшилась на 81%, а для композита $0.7(\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4)-0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ – на 47%.

Уменьшение энтальпии плавления бинарной системы может быть связано с возможной аморфизацией системы солей.

3.6.2. Колебательная спектроскопия

С практической точки зрения интерес представляют исследования композитов с солями лития в силу их электрохимической устойчивости и высокой проводимости композитов типа «соль лития–оксид».

Были проанализированы наиболее интенсивные линии $\nu_1(\text{A})$, отвечающие полностью симметричным внутренним колебаниям нитрат- и перхлорат-ионов в спектрах КР систем $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4)-x\text{Al}_2\text{O}_3$.

Интенсивность остальных колебаний в спектрах КР низкая, что затрудняет их обработку.

На рис. 3.33 представлены спектры КР бинарной системы $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, допированной инертным оксидом.

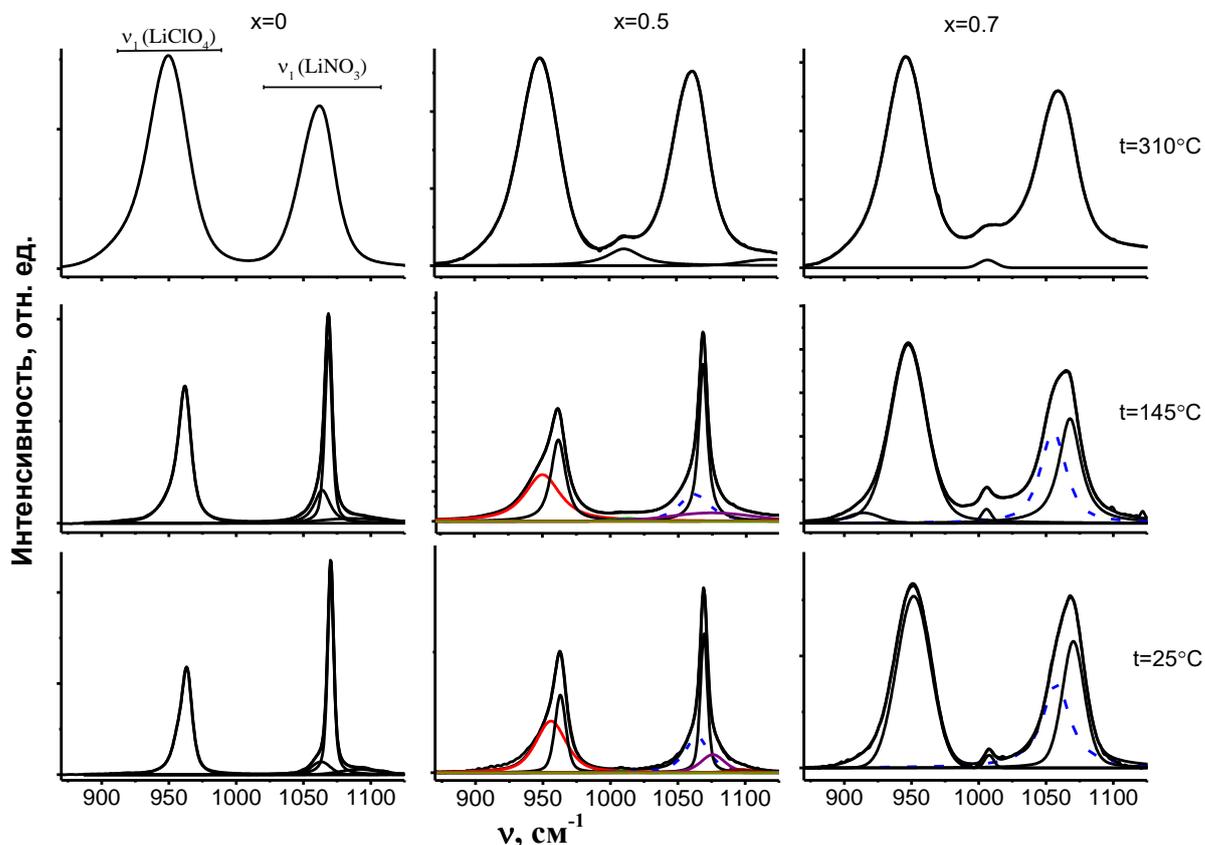


Рис. 3.33. Спектры КРС нанокompозитов $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0$; 0.5 ; 0.7) в области полносимметричных валентных колебаний ионов NO_3^- ($\nu_1 \sim 1070 \text{ см}^{-1}$) и ClO_4^- ($\nu_1 \sim 960 \text{ см}^{-1}$) и результаты их разложения на компоненты при различных температурах

Тип симметрии и характерные колебания молекулярного аниона NO_3^- описаны выше. Перхлорат-анион ClO_4^- (симметрия T_d) характеризуется следующими активными в рамановской спектроскопии колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (963 см^{-1}), $\nu_2(E)$ – дважды вырожденное колебание (455 ; 463 ; 467 см^{-1}), $\nu_3(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (1058 ; 1094 ; 1110 ; 1142 см^{-1}), $\nu_4(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (619 ; 657 ; 665 см^{-1}) [144, 175].

При допировании наноразмерным оксидом алюминия контуры колебаний заметно усложняются (рис. 3.33). С ростом концентрации оксида алюминия наблюдаем переход в аморфное состояние как фазы нитрата лития, так и фазы перхлората лития.

На рис. 3.34 представлена температурная зависимость полуширин полностью симметричных валентных колебаний нитрат- и перхлорат-ионов.

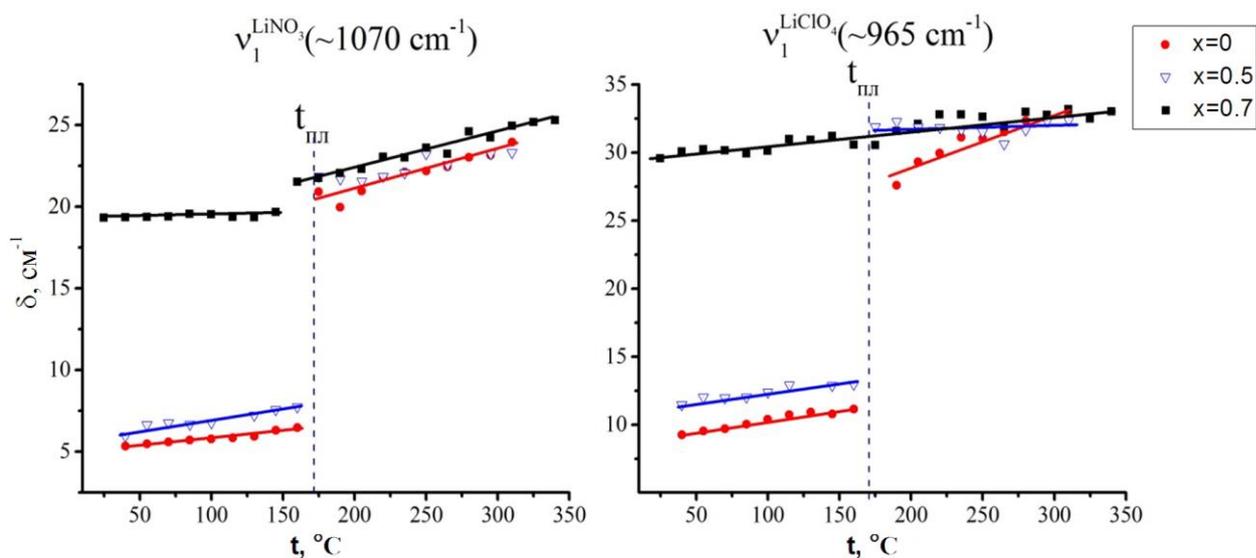


Рис. 3.34. Температурная зависимость полуширин контура полосы ν_1 нитрат- и перхлорат-ионов в системе $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0.5; 0.7$)

Видно, что с ростом концентрации наполнителя происходит уменьшение «скачка» при фазовом переходе. Факт того, что при $x \geq 0.7$ на температурных зависимостях полуширины линии $\nu_1(A)$ в окрестности температуры плавления замечен небольшой излом (рис. 3.34), характерный для фазовых переходов стеклующихся систем [140, 172, 173], говорит также об аморфизации солевой структуры композитов $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$.

О влиянии наноразмерного Al_2O_3 на структуру бинарной солевой системы $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ в соответствующих композитах можно судить по параметрам, характеризующим молекулярно-релаксационные свойства ионной системы. Узкозонное внутреннее колебание сложного иона обладает высокой чувствительностью к ближнему порядку кристаллического окружения и может служить чувствительным индикатором изменения локального кристаллического поля. Известно, что форма контура изотропной

линии в спектре КР обусловлена релаксацией колебательно-возбужденных состояний вследствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий [176-178]. Спектральные (частота ν , полуширина δ и второй спектральный момент M_2) и колебательно-релаксационные (время колебательной релаксации τ_v , время дефазировки τ_c , вклады однородного δ_h и неоднородного δ_i уширения) характеристики приведены в табл. 3.12 и 3.13.

Таблица 3.12. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A)$ перхлорат-иона в композитах $(1-x)(LiNO_3-LiClO_4)-xAl_2O_3$

x (Al ₂ O ₃)	t, °C	ν , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_h , см ⁻¹	δ_i , 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	950.6	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	950.3	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 3.13. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона в композитах $(1-x)(LiNO_3-LiClO_4)-xAl_2O_3$

x (Al ₂ O ₃)	t, °C	ν , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_h , см ⁻¹	δ_i , 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
0.7	25	1061.92	26	0.45	0.024	22.38	7.36
		1065	23.31	0.55	0.031	17.7	8
	145	1069.9	19.31	0.71	0.045	12	8.5
0.7	145	1056.38	23.35	0.46	0.026	24.74	–
		1067.8	19.6	0.57	0.031	19.3	2.4
	310	1055.48	23	0.52	0.028	19.5	5.87
		1065.3	22.94	0.54	0.029	18.2	7.15

При больших концентрациях оксидной добавки ($x \geq 0,7$) параметры колебательной релаксации в композите, в отличие от чистой бинарной смеси $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, не испытывают заметных скачкообразных изменений при фазовых переходах. Из табл. 3.12 и 3.13 видно, что 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 $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$.

Также при исследовании методами спектроскопии комбинационного рассеяния света процессов молекулярной релаксации в твёрдых бинарных системах $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$, $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ [179-182] обнаружено, что время релаксации колебания $\nu_1(\text{A})$ анионов NO_3^- в бинарной системе меньше, чем в индивидуальном кристалле. Показано, что это объясняется наличием в бинарной системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний аниона, связанного с квазирезонансным обменом колебательными квантами между перхлорат и нитрат анионами. А именно допускается [179] девозбуждение колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ нитрат-аниона в результате резонансного взаимодействия с перхлорат-анионом. Этот дополнительный механизм релаксации колебательного возбуждения приводит к увеличению скорости колебательной релаксации соответствующего аниона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Для всех синтезированных композитов установлено уменьшение энтальпии фазовых переходов, включая и энтальпию плавления, по сравнению с индивидуальными и бинарными солевыми системами. В таблице 4.1 приводятся доли кристалличности солей в композитах, рассчитанные как отношение энтальпии фазового перехода соли в составе композита к энтальпии соответствующего фазового перехода чистой соли.

Таблица 4.1. Доля кристалличности нитратов и массовые соотношения соли и оксида в композитах $0.5\text{MNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$

$0.5\text{MNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	доля кристалличности соли, %	массовые соотношения в композитах $0.5\text{MNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	6.24	1:1.48
$\text{NaNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	14.70	1:1.20
$\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	25.67	1:1.01
$\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	47.34	1:0.69

Как видно из таблицы от нитрата рубидия к нитрату лития доля кристалличности соли в композитах уменьшается. Это можно объяснить большим содержанием оксида алюминия на 1 г соли, т.е. большей суммарной площадью поверхности Al_2O_3 при переходе от соли рубидия к нитрату лития. Большее содержание оксида приводит к более значительному изменению структуры соли – аморфизации, стабилизации метастабильных фаз солей, изменению параметров кристаллической решетки соли, уменьшению размеров кристаллитов и др. Все эти факторы обуславливают уменьшение энтальпии фазовых переходов, вследствие чего на ДСК кривых при больших концентрациях оксидной добавки практически не регистрируются (или значительно уменьшаются) фазовые переходы солей. И по результатам ДСК анализа мы можем говорить об определенном уменьшении кристалличности соли при допировании оксидом алюминия. В тоже время сравнивать кристалличности соли, полученные методом ДСК и РФА, на наш взгляд, не

совсем правильно, ведь рентгенофазовым анализом можно обнаружить содержание соли несмотря на определенное изменение параметров кристаллической решетки соли, уменьшение размеров кристаллитов.

По формуле (19) была рассчитана удельная энтальпия плавления нитратов (в составе композитов) в пересчете на единицу поверхности наноразмерного оксида алюминия (табл. 4.2). Параметр ΔH_S° был введен нами для оценки влияния наноразмерных оксидов на термические свойства солей, энтальпию фазовых переходов.

Таблица 4.2. Доля кристалличности нитратов и массовые соотношения соли и оксида в композитах $0.5MNO_3-0.5Al_2O_3$

$MNO_3-Al_2O_3$	удельная энтальпия плавления нитратов (ΔH_S°)	$\Delta H_S^\circ(LiNO_3)/\Delta H_S^\circ(MNO_3)$	кристал. ($RbNO_3$)/кристал. (MNO_3)
$LiNO_3-Al_2O_3$	1.93	1.00	7.59
$NaNO_3-Al_2O_3$	1.06	1.82	3.22
$KNO_3-Al_2O_3$	0.60	3.22	1.84
$RbNO_3-Al_2O_3$	0.20	9.65	1.00

Как видно из таблицы 4.2 параметр ΔH_S° уменьшается от нитрата лития к соли рубидия, т.е. наибольшее влияние оксид алюминия оказывает на энтальпию плавления нитрата лития, соответственно наименьший вклад вносится в энтальпию плавления $RbNO_3$.

Кристалличность солей (табл. 4.1) хорошо коррелирует с удельной энтальпией плавления (табл. 4.2). Если брать любые две соли, то отношение ΔH_S° первой соли к ΔH_S° второй имеет близкое значение с тем, что мы получим, если разделим кристалличность второй соли на кристалличность первой соли.

Зависимости изменения энтальпии плавления и удельной энтальпии плавления нитратов щелочных металлов в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса катиона имеют линейный характер (рис. 4.1-4.2). Радиусы катионов

приводятся по Полингу [38]. Предварительно была рассчитана суммарная площадь оксида алюминия на 1 г соли в композитах $MNO_3-Al_2O_3$.

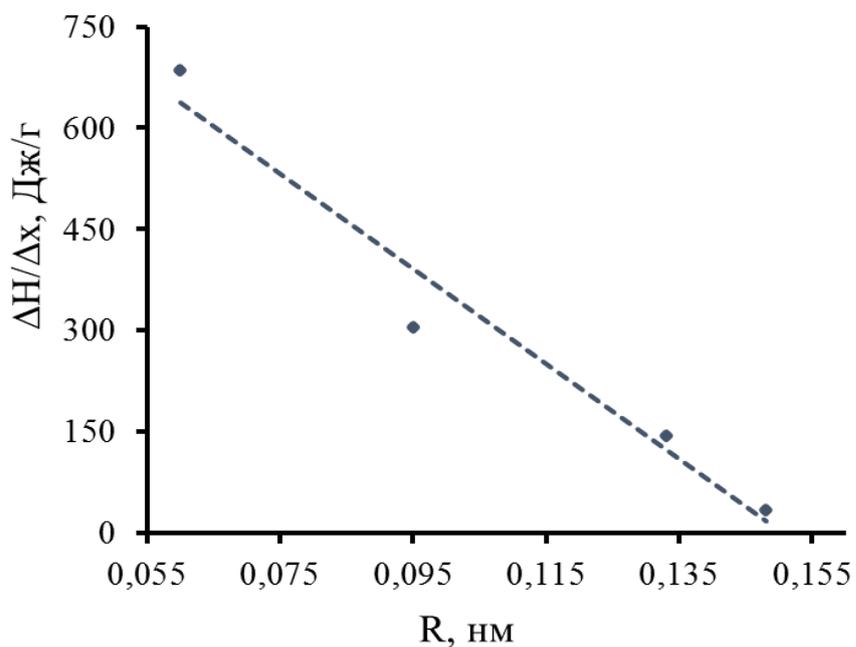


Рис. 4.1. Изменение энтальпий плавления MNO_3 в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса M^+

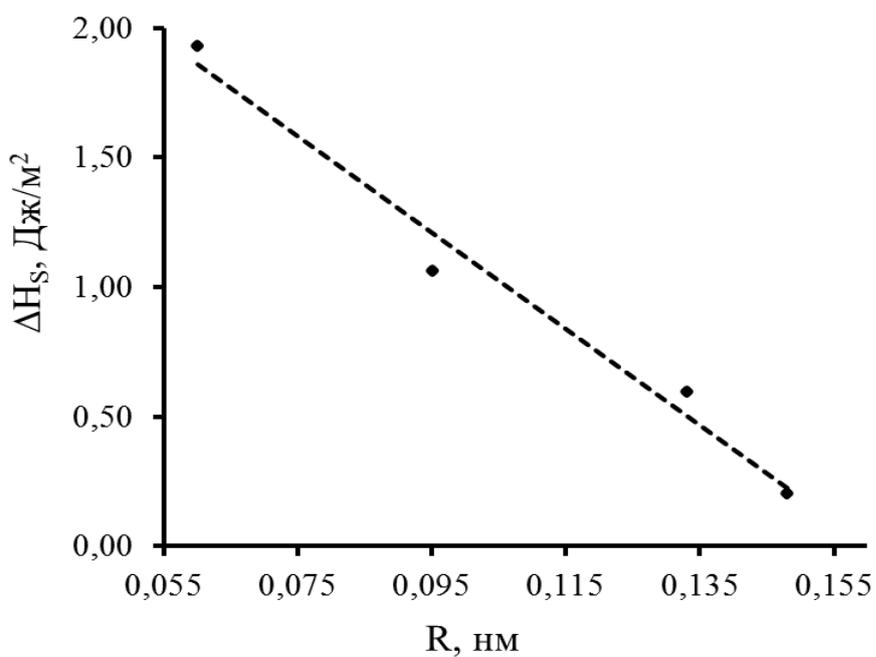


Рис. 4.2. Изменение удельной энтальпии плавления MNO_3 в композитах $MNO_3-Al_2O_3$ от радиуса M^+

Энтальпия плавления эвтектики солей $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ в композите $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ [183] составила 53.9 Дж/г в присутствии оксида алюминия с удельной площадью поверхности 200 м²/г, при этом $\Delta H_S^\circ = 0.62$ Дж/м². В композитах, содержащих Al_2O_3 с удельной площадью поверхности 120 м²/г, удельная энтальпия плавления ΔH_S° оказалась равной 0.73 Дж/м². Из близких значений ΔH_S° следует, что формулу (19) можно использовать для сравнения влияния инертных оксидных добавок на энтальпию плавления солевого компонента и прогнозирования изменения энтальпий фазовых переходов солей в составе композитов.

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 синтезированных композитах была также рассчитана силовая постоянная K_q , характеризующая упругость валентной связи N–O в анионе NO_3^- , по модели валентных сил [135]:

$$K_q = 4 \pi^2 c^2 \nu_1^2 M_O \quad (21)$$

где c – скорость света, ν_1 – частота валентного полностью симметричного колебания связи N–O в нитрат-анионе, M_O – атомная масса кислорода, выраженная в кг.

В табл. 4.3 приводятся рассчитанные значения K_q для нитратов щелочных металлов и соответствующих композитов. Видно, что в композитах в сравнении с чистыми нитратами щелочных металлов

уменьшается частота валентного полностью симметричного 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, положение максимума полосы валентного полностью симметричного колебания ν_1 сдвигается в область низких частот, что приводит к уменьшению силовой постоянной связи N–O.

Таблица 4.3. Частоты колебаний ν_1 и силовые постоянные K_q связи N–O в нитратах и композитах (при температуре плавления соли)

Состав	ν_1 , см ⁻¹	K_q , 10 ⁸ дин/см
LiNO ₃	1063.2	10647
0.5LiNO ₃ –0.5Al ₂ O ₃	1062.9	10641
0.3LiNO ₃ –0.7Al ₂ O ₃	1061.3	10609
NaNO ₃	1053.9	10461
0.5NaNO ₃ –0.5Al ₂ O ₃	1053.76	10459
0.3NaNO ₃ –0.7Al ₂ O ₃	1052.9	10442
KNO ₃	1048.5	10354
0.5KNO ₃ –0.5Al ₂ O ₃	1047.14	10328
0.3KNO ₃ –0.7Al ₂ O ₃	1046.23	10310
RbNO ₃	1045.68	10299
0.5RbNO ₃ –0.5Al ₂ O ₃	1045.54	10296
0.3RbNO ₃ –0.7Al ₂ O ₃	1044.23	10270

Было обнаружено, что зависимость уменьшения силовой постоянной K_q от катионного радиуса близка к линейной (рис. 4.1).

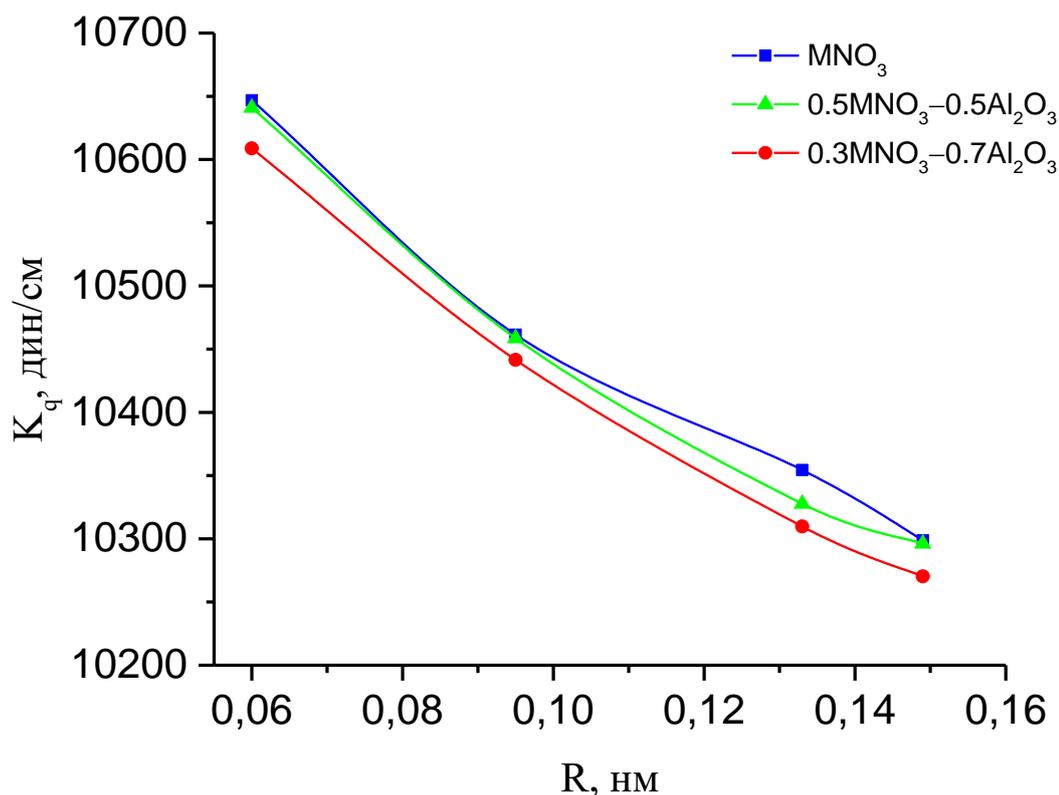


Рис. 4.3. Зависимость силовой постоянной связи N–O в нитрат-анионе в MnO_3 и $\text{MnO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ от радиуса катиона

На основании проведенных исследований можно сделать следующие

ВЫВОДЫ:

1. Впервые обнаружено, что в композитах состава $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $\text{MNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.И. Бурмакин. – М.: Наука, 1992. – 264 с.
2. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела: в 2 т. Т. 2 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун.-та, 2010. – 1000 с.
3. 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.
4. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008 – 258 с.
5. Uvarov, N.F. Composite solid electrolytes $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me = Li, Na, K) / N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, I.V. Skobelev // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86-88. – P. 577-580.
6. Улихин, А.С. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $\text{LiClO}_4\text{-MgO}$ / А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 755-758.
7. Jow, T. The Effect of Dispersed Alumina Particles on the Electrical Conductivity of Cuprous Chloride / T. Jow, J.B. Wagner Jr // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126. Issue 11. – P. 1963-1972.
8. Shahi, K. J. Enhanced ionic conduction in dispersed solid electrolyte systems (DSES) and/or multiphase systems: $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$, AgI-SiO_2 , AgI-Fly ash , and AgI-AgBr / K. Shahi, J.B. Wagner Jr // J. Solid State Chem. – 1982. – Vol. 42. Issue 2. – P. 107-119.
9. Reddy, S.N. Enhancement of dc ionic conductivity in dispersed solid electrolyte system - $\text{Sr(NO}_3)_2\text{:}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / S.N. Reddy, A.S. Chary, K. Saibabu, T. Chiranjivi // Solid State Ion. – 1989. – Vol. 34. Issue 1-2. – P. 73-77.
10. Devi, S.Sh. Electrical and Dielectrical Properties of $0.19\text{Ba(NO}_3)_2 - 0.81\text{KNO}_3\text{:CeO}_2$ Solid Electrolyte System / S.Sh. Devi, S.N. Reddy, A.S. Chary // Procedia Materials Science. – 2015 – Vol. 10. – P. 651-659.

11. Gopalan, P. Effect of preparative parameters on the electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites / P. Gopalan, S. Bhandari, A.R. Kulkarni, V.R. Palkar // *Mater. Res. Bull.* – 2002. – Vol. 37. Issue 12. – P. 2043-2053.
12. Jain, A. J. Ionic Conductivity of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Electrolytes: Mechanism and the Role of the Preparatory Parameters / A. Jain, S. Saha, P. Gopalan, A. Kulkarni // *J. Solid State Chem.* // – 2000. – Vol. 153. Issue 2. – P. 287-293.
13. Lavrova, G.V. Nanocomposite ionic conductors in the system $\text{MeNO}_3\text{-SiO}_2$ (Me=Rb, Cs) / G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 136-137.– P. 1285-1289.
14. Ponomareva, V.G. Composite protonic solid electrolytes in the $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$ system / V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Haieretdinov // *Solid State Ionics.* – 1996. – Vol. 90. Issue 1-4. – P. 161-166.
15. Maier, J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution–I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-“inert” phase and application on $\text{AgCl:Al}_2\text{O}_3$ and AgCl:SiO_2 / J. Maier // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1985. – V. 46 (3). – P. 309-320.
16. Maier, J. Defect chemistry and conductivity effects in heterogeneous solid electrolytes / J. Maier // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134 (6). – P. 1524-1535.
17. Maier, J. Heterogeneous solid electrolytes / J. Maier // *Superionic solids and solid electrolytes: recent trends* / edited by A.L. Laskar, S. Chandra. – New York: Academic Press, 1989. – p. 137.
18. Maier, J. Ionic conduction in space charge regions / J. Maier // *Prog. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 23. – P. 171-263.
19. Agrawal, R.C. Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview / R.C. Agrawal, R.K. Gupta // *J. Mater. Science.* – 1999. – Vol. 34. Issue 6. – P. 1131-1162.
20. Dudney, N.J. Composite Electrolytes / N.J. Dudney // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 19. – P. 103-120.

21. Dudney, N.J. Enhanced ionic conductivity in composite electrolytes / N.J. Dudney // *Solid State Ionics*. – 1988. – Vol. 28-30. – P. 1065-1072.
22. Mateyshina, Yu. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes CsNO₂-A (A=SiO₂, Al₂O₃, MgO) / Yu. Mateyshina, A. Slobodyuk, V. Kavun, N. Uvarov // *Solid State Ionics*. – 2018. – Vol. 324. – P. 196-201.
23. Логинов, А.В. Синтез нанокompозитов BaSnO₃/SnO₂ и их применение в качестве гетерогенной добавки для получения композиционных твердых электролитов / А.В. Логинов, Ю.Г. Матейшина, А.И. Апарнев, Н.Ф. Уваров // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 10. – С. 1468-1472.
24. Iqbal, M.Z. Rafiuddin. Enhanced ionic conduction of CdI₂-Ag₂CrO₄ and Al₂O₃ composite solid electrolytes / M.Z. Iqbal, Rafiuddin // *Current Applied Physics*. – 2016. – Vol. 16. – P. 974-979.
25. Reddy, Y.G. Ion transport studies on Pb(NO₃)₂:Al₂O₃ composite solid electrolytes: Effect of dispersoid particle size / Y.G. Reddy, M.Ch. Sekhar, A.S. Chary, S.N. Reddy // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 310. – 012160
26. Uvarov, N.F. Composite Solid Electrolytes Based on Rubidium and Cesium Nitrates / N.F. Uvarov, I.V. Skobelev, B.B. Bokhonov, E.F. Hairetdinov // *J. Mater. Synth. Process* – 1996. – Vol. 4 (6). – P. 391-395.
27. Ulihin, A.S. Nanocomposite solid electrolytes based on alkali perchlorates / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // *IFOST-2008 – 3rd International Forum on Strategic Technologies*. – 2008. – P. 141-143.
28. Rao, C.N.R. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates / C.N.R. Rao, B. Prakash, M. Natarajan. – Washington: National Standard Reference Data System–National Bureau of Standards. – 1975. – 48 p.
29. McLaren, A.C. Thermal transformation in nitrates of univalent ions / A.C. McLaren // *Reviews of Pure and Applied Chemistry*. – 1962. – Vol. 12. – P. 54-68.

30. Fermor, J.H. Lattice energies of some univalent nitrate phase / J.H. Fermor, A. Kjekshus // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1973. – Vol. 27. – P. 1963-1970.
31. Rhodes, E. Melting and crystal structure: effects of thermal transformations of ionic crystals on their ultra-violet absorption / E. Rhodes, A.R. Ubbelohde // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1959. – V. A251. – P. 156-171.
32. Gonschorek, G. The crystal structure of NaNO_3 at 100 K, 120 K, and 563 K / G. Gonschorek, H. Weitzel, G. Mieke, W. Schmahl // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2000. – V. 215. – P. 752-756.
33. Nimmo, J.K. A neutron diffraction determination of the crystal structure of α -phase potassium nitrate at 25°C and 100°C / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1973. – V. 6. – P. 201-211.
34. Nimmo, J.K. The crystal structures of γ - and β - KNO_3 and the α - γ - β phase transformations / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. B32. – P. 1968-1971.
35. Stromme, K.O. On the Crystal Structure of Potassium Nitrate in the High Temperature Phases I and III / K.O. Stromme // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1969. – Vol. 23. – P. 1625-1636.
36. Liu, J.J. Molecular dynamics simulation of structural phase transitions in RbNO_3 and CsNO_3 / J.J. Liu, C.G. Duan, M.M. Ossowski, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 160. – P. 222-229.
37. Исакова, А.А. Транспортные свойства ориентационно-разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / А.А. Исакова; Ин-т химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2015. – 116 л.
38. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка. – 1987. – 832 с.

39. Dean, J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 14th edition. – New York: McGraw-Hill. – 1992. – 51 p.
40. Ubbelohde, A.R. Molten state of matter: melting and crystal structure. – John Wiley & Sons Ltd. – 1978. – 470 p.
41. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела: в 2 т. Т. 1 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун.-та, 2000. – 615 с.
42. Гуревич, Ю.Я. Твердые электролиты / Ю.Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
43. Liang, C.C. Solid-state storage batteries / C.C. Liang, A.V. Joshi, N.E. Hamilton // J. Appl. Electrochem. – 1978. – Vol. 8. Issue 5. – P. 445-454.
44. Liang, C.C. Solid electrolyte additive / C.C. Liang, A.V. Joshi // US Patent № 4150203. – 1979.
45. Owens, B.B. Solid electrolytes for use in solid state electrochemical devices / B.B. Owens, H.J. Hanson // US Patent № 4007122. – 1977.
46. Frenkel, J. Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern / J. Frenkel // Zeitschrift für Physik. – 1926. – Vol. 35. – P. 652-669.
47. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 592 с.
48. Schottky, W. Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Electrolyten / W. Schottky // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1935. – V. 29. – P. 335-355.
49. Wagner, C. Theorie der geordneten Mischphasen / C. Wagner, W. Schottky // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1930. – V. 11. – P. 163-210.
50. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1 / К. Хауффе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 275 с.
51. Лидьярд, А. Ионная проводимость кристаллов / А. Лидьярд. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 224 с.
52. Крегер, Ф. Химия несовершенных ионных кристаллов / Ф. Крегер – М.: Химия, 1969. – 654 с.

53. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel. – Toronto: Wiley, 2004. – 704 p.
54. Starbov, N. Surface ionic conductivity, lattice disorder, and space charge in thin silver bromide layers / N. Starbov, A. Buroff, J. Malinowski // *Physica Status Solidi A*. – 1976. – V. 38. – P. 161-170.
55. Agrawal, R.C. Study of ion transport behavior in a mechanochemically synthesized silver halide mixed composite system: [0.75AgI:0.25AgCl] / R.C. Agrawal, Y.K. Mahipal, D. Sahu, G. Shrivastava // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – V. 357. – P. 3670-3674.
56. Agrawal, R.C. Estimation of energies of Ag⁺ ion formation and migration using transient ionic current (TIC) technique / R.C. Agrawal, K. Kathal, R.K. Gupta // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 74. – P. 1337-140.
57. Verma, M.N. Modeling of Ag⁺ mobility in AgI by space charge depolarization process / M.L. Verma, B.K. Rao // *Ionics*. – 2011. – V. 17. – P. 323-329.
58. Jacobs, P.W.M. Polarization effect in the ionic conductivity of alkali halide crystals. I. Alternating-current capacity / P.W.M. Jacobs, J.N. Maycock // *Journal of Chemical Physics*. – 1963. – V. 39. – P. 757-762.
59. Sueptitz, P. Transport of matter in simple ionic crystals (cubic halides) / P. Sueptitz, J. Teltow // *Physica Status Solidi*. – 1967. – V. 23. – P. 9-56.
60. Skov, Ch.E. Nonlinear ionic conductivity in alkali halide crystals / Ch.E. Skov, E.A. Pearlstein // *Physical Review*. – 1965. – V. 5A. – P. 1483-1495.
61. Nadler, C. Measurement and interpretation of the ionic conduction in alkali halides / C. Nadler, J. Rossel // *Physica Status Solidi A*. – 1973. – V. 17. – P. 711-722.
62. Baetzold, R.C. Ionic conductivity of silver bromide films / R.C. Baetzold, J.F. Hamilton // *Surface Science*. – 1972. – V. 33. – P.461-476.
63. Dudek, M. CaO-ZrO₂ system solid electrolytes as component of electrochemical oxygen probes applied in metallurgy / M. Dudek, W. Bogusz // *Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Ceramika*. – 2005. – V. 91. – P. 167-174.

64. Li, T. Frequency dependence of the grain-boundary conductivity in (Y₂O₃, CaO) – stabilized ZrO₂ / T. Li, W. Ju, J. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2011. – V. 25. – P. 131-142.
65. Kazlauskas, S. Electrical properties of YSZ and CaSZ single crystals / S. Kazlauskas, A. Kezionis, T. Salkus, A.F. Orliukas // Solid State Ionics. – 2013. – V. 231. – P. 37-42.
66. Hladik, J. Relation between surface states and impurity levels in solid electrolytes / J. Hladik // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques. – 1971. – V. 273. – P.114-115.
67. Khachaturyan, A.G. Percolation mechanism of superionic conductivity in impurity solid electrolytes / A.G. Khachaturyan, B.I. Pokrovskii // Kristallografiya. – 1980. – V. 25. – P. 599-602.
68. Rickert, H. Solid Ionic Conductors, Solid Electrolytes and Solid-Solution Electrodes / H. Rickert // Electrochemistry of Solids. Inorganic Chemistry Concepts. – 1982. – Vol. 7. – P. 118-128.
69. Funke, K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy – the European dimension / K. Funke // Science and Technology of Advanced Materials. – 2013. – V. 14. – P. 1-50.
70. Adamas, S. Structure – conductivity correlations in battery materials / S. Adamas // Solid State Ionics. – 2013. – P. 641-650.
71. Biermann, W. Electric conductivity of solid electrolytes with structural disorder / W. Biermann, W. Jost // Zeitschrift fuer Physikalisch Chemie. – 1960. – V.25. – P. 139-141.
72. Yoshiasa, A. Disorder-structure analysis by both the diffraction and XAFS methods. Superionic conduction mechanism in α -AgI type structure / A. Yoshiasa // Nippon Kessho Gakkaishi. – 2006. – V. 48. – P. 30-35.
73. Wood, B.C. Dynamic structure, bonding, and thermodynamics of the superionics sublattice in α -AgI / B.C. Wood, N. Marzari // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – P. 1-4.

74. Hull, S. Crystal structure and superionic conductivity of PbF_2 doped with KF / S. Hull, P. Berastegui, S.G. Eriksson, N.J.G. Gardner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10. – P. 8429-8446.

75. Funke, K. Ionic motion in materials with disordered structure: conductivity spectra and concept of mismatch and relaxation / K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brueckner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanic, C. Martiny, I. Ross // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – V. 4. – P. 3155-3167.

76. Букун, Н.Г. Комплексная проводимость распределённой структуры углерод – твердый электролит Ag_4RbI_5 / Н.Г. Букун, А.Е. Укше, А.М. Вакуленко, Л.О. Атовмян // *Электрохимия*. – 1981. – Т. 17. Вып. 4. – С. 606-609.

77. Abd, E. Electrical and thermal properties of polycrystalline Li_2SO_4 and Ag_2SO_4 / E. Abd, A. Afaf, M.M. El-Desoky, A. El-Wahab, A. El-Sharkawy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – V. 60. – P. 119-126.

78. Парсонидж, Н. Беспорядок в кристаллах / Н. Парсонидж, Л. Стейвли. – М.: Мир, 1982. – 434 с.

79. Lunden, A. Sulfate based solid electrolytes and their applications in batteries, sensors and heat storage / A. Lunden // *Mater. Solid State Batteries, Proc. Reg. Workshop*. – 1986. – P. 149-160.

80. Lunden, A. Evidence for and against the paddle-wheel mechanism of ion transport in superionic sulfate phases / A. Lunden // *Solid State Communications*. – 1988. – V. 65. – P. 1237-1240.

81. Уваров, Н.Ф. Электропроводность кристаллического нитрата рубидия / Н.Ф. Уваров, Э.Ф. Хайретдинов, В.В. Болдырев // *Известия СО АН СССР. Серия Химических Наук*. – 1981. – № 14. – С. 27-31.

82. Мурин, А.М. Электропроводность нитрата рубидия и смешанных образцов $\text{RbNO}_3\text{--Sr}(\text{NO}_3)_2$ / А.М. Мурин, И.В. Мурин, Б.Ф. Корнев // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т.48, № 7. – С. 1766-1768.

83. Meng, G. Electric conductivity in Zn^{2+} -substituted lithium sulfate-alumina ceramics / G. Meng, Sh. Tao, D. Peng // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136-137. – P. 495-499.
84. Funke, K. Anion reorientation and cation dynamics in Li_2SO_4 / K. Funke, D. Wilmer, H. Feldmann, R.E. Lechner // *Berichte des Hahn-Meitner-Instituts*. – 1999. – V. 559. – P. 152.
85. Lunden, A. Paddle-wheel versus percolation model, revisited / A. Lunden // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 68. – P. 77-80.
86. Lai, H.B. Electronic and ionic conduction in some simple lithium salts / H.B. Lai, K. Gauk, A.J. Pathak // *Journal of Materials Science*. – 1989. – V. 24. – P. 1159-1164.
87. Полищук, А.Ф. Твердые высокопроводящие электролиты с кинетическими затруднениями / А.Ф. Полищук, Т.М. Шурхал // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. 4.2. – С. 122-124.
88. Cowen, H.C. Electrical conductivity of the binary fused salt system $AgNO_3 + KNO_3$ and $AgNO_3 + LiNO_3$ / H.C. Cowen, H.J. Axon // *Transactions of the Faraday Society*. – 1956. – V. 52. – P. 242-246.
89. Benrath, A. Electrical conductivity of salts and mixtures salts / A. Benrath // *J. of Physical Chemistry*. – 1909. – V. 64. – P. 693-706.
90. Bizouard, M. Melting point and electrical conductivity of solid and liquid cesium nitrate / M. Bizouard, P. Cerisier, J. Pantoloni // *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*. – 1967. – V. 264. – P. 144-147.
91. Anantha, P.S. AC conductivity analysis and dielectric relaxation behaviour of $NaNO_3-Al_2O_3$ composites / P.S. Anantha, K. Hariharan // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – V. 121. Issue 1-2. – P. 12-19.
92. Reddy, S.N. DC ionic conductivity studies on $NaNO_3:SiO_2$ composite solid electrolyte system / S.N. Reddy // *Advances in Applied Science Research*. – 2013. – V. 4. – P. 36-40.

93. Rao, M.V.M. Enhancement of d.c. ionic conductivity in $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // *Materials Science: An Indian Journal*. – 2009. – V. 5. – P. 270-273.
94. Rao, M.V.M. Enhancement of d.c. ionic conductivity in dispersed solid electrolyte system $\text{CsNO}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – V. 389. – P. 292-295.
95. Rao, M.V.M. AC impedance analysis of $\text{CsNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352. – P. 155-159.
96. Rao, M.V.M. Complex impedance analysis of RbNO_3 and $\text{RbNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ dispersed solid electrolyte systems / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary, K. Shahi // *Physica B*. – 2005. – V. 364. – P. 306–310.
97. Мурин, И.В. Электропроводность твердых нитратов натрия и цезия при высоких давлениях / И.В. Мурин, Б.Ф. Корнев // *Журн. физ. хим.* – 1974. – Т. 48. – С. 2517-2520.
98. Cerisier, P. Ionic disorder in solid nitrates of monovalent metals and melting / P. Cerisier // *Revue Internationale des Hautes Temperature et des Refractaires*. – 1971. – V. 8. – P. 133-141.
99. Salhotra, P.P. Phase transformations of rubidium nitrate and its solid solutions with cesium and potassium nitrates / P.P. Salhotra, E.C. Subbarao, P. Venkateswarlu // *Journal of the Physical of Japan*. – 1969. – V. 27. – P. 621-629.
100. Rao, M.V.M. DC ionic conductivity of $\text{NaNO}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – V. 362. – P. 193-198.
101. Улихин, А.С. Транспортные свойства перхлоратов щелочных металлов и композиционных твердых электролитов на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / А.С. Улихин; Ин-т химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2009. – 125 л.
102. Maier, J. Defect chemistry in heterogeneous systems / J. Maier // *Solid State Ionics*. – 1995. – Vol. 75. – P. 139-145.

103. Уваров, Н.Ф. Ионика наногетерогенных материалов / Н.Ф. Уваров // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 454-473.
104. Uvarov, N.F. Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites / N.F. Uvarov, P. Vanek // J. Mater. Synthesis and Processing. – 2000. – Vol. 8. – P. 319-326.
105. Uvarov, N.F. Amorfization of ionics salts in nanocomposites / N.F. Uvarov, A.A. Politov, B.B. Bokhonov // Proceed 7th Asian Conference on Solid State Ionics Materials and Devices (Fuzhou, 29 October-4 November 2000): / Eds. B.V.R. Chowdari, Wenji Wang. – 2000. – P. 113-119.
106. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307-329.
107. Uvarov, N.F. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule / N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136-137. – P. 1267-1272.
108. Uvarov, N.F. EMF study of thermodynamic properties of AgCl-Al₂O₃ composite solid electrolytes and low temperature conductivity / N.F. Uvarov, J. Maier // Solid State Ionics. – 1993. – Vol. 62. – P. 251-256.
109. Uvarov, N.F. Properties of rubidium nitrate in ion-conducting RbNO₃-Al₂O₃ 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.
110. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 772-784.
111. Uvarov, N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies / N.F. Uvarov // J. Solid State Electrochem. – 2011. – Vol. 15. – P. 367-389.

112. Slade, R.C.T. Conductivity variations in composites of α -zirconium phosphate and fumed silica / R.C.T. Slade, H. Junku, J.A., Knowles // *Solid State Ionics*. – 1992. – Vol. 50, № 3-4. – P. 287-290.

113. Asai, T. Effect of surface modification with an alkali or alkaline earth cation upon the composite solid electrolyte of lithium iodide and alumina / T. Asai, S. Kawai, H. Yumoto, S. Takagi // *Solid State Ionics*. – 1989. – Vol. 34. – P. 195-199.

114. Adams, S. Crystallization in fast ionic glassy silver oxysalt systems / S. Adams, K. Hariharan, J. Maier // *Solid State Phenomena*. – 1994. – Vol. 39-40. – P. 285-288.

115. Uvarov, N.F. Nanocomposite ionic conductors in the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system / N.F. Uvarov, B.B. Bokhonov, V.P. Isupov, E.F. Hairetdinov // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 74. – P. 15-27.

116. Chen, L. Electrical conductivity enhancement in an eutectic system containing dispersed second phase particles / L. Chen, C. Cros, R. Castagnet, P. Hagenmuller // *Solid State Ionics*. – 1988. – Vol. 31. – P. 209-213.

117. Sulaiman, M. Effect of water-based sol gel method on structural, thermal and conductivity properties of $\text{LiNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolytes / M. Sulaiman, A.A. Rahman, N.S. Mohamed // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. Issue 8. – P. 1147-1152.

118. Anantha, P.S. Enhanced ionic conduction in NaNO_3 by dispersed oxide inclusions / P.S. Anantha, K. Hariharan // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – Vol. 64. – P. 1131-1137.

119. Zhu, B. Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells – Present experience and future opportunities / B. Zhu, I. Albinsson, B.-E. Mellander, G. Meng // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 125. – P. 439-446.

120. Zhu, B. Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures / B. Zhu, B.-E. Mellander // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 70-71. – P. 285-290.

121. Kumar, T.V. Effect of nano SiO₂ on properties of structural, thermal and ionic conductivity of 85.32[NaNO₃]-14.68[Sr(NO₃)₂] mixed system / T.V. Kumar, A.S. Chary, A.M. Awasthi, S. Bhardwaj, S.N. Reddy // *Ionics*. – 2015. – Vol. 21. – P. 1341-1349.

122. Ponomareva, V.G. Effect of silica porous structure on the properties of composite electrolytes based on MeNO₃ (Me = Rb, Cs) / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 136-137. – P. 1279-1283.

123. Ulihin, A.S. Composite solid electrolytes LiClO₄-Al₂O₃ / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Y.G. Mateyshina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 2787-2790.

124. A.S. Ulihin, Electrochemical properties of composite solid electrolytes LiClO₄ – MgO / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // *ECS Trans*. – 2009. – Vol. 16. Issue 51. – P. 445-448.

125. Uvarov, N.F. Nanocomposite solid electrolytes based on lithium perchlorate / N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, V.Y. Kavun, S.D. Kirik // *ECS Trans*. – 2008. – Vol. 11. Issue 31. – P. 9-17.

126. Alpen, U. Electrochemical properties of some solid lithium electrolytes / U. Alpen, M.F. Bell // *Fast ion transport in solids* / Eds. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. Elsevier, North Holland. 1970, P. 463-469.

127. Ulihin, A.S. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes based on lithium perchlorate / A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, N.F. Uvarov, O.A. Kharlamova, V.P. Isupov, V.Y. Kavun // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 1740-1744.

128. Asai, T. Lithium-7 NMR study on a composite solid electrolyte of the LiBr-H₂O-Al₂O₃ system / T. Asai, S. Kawai // *Solid State Ionics*. – 1986. – Vol. 20. – P. 225-229.

129. Sulaiman, M. Structural, Thermal and Conductivity Studies of Magnesium Nitrate – Alumina Composite Solid Electrolytes Prepared via Sol-Gel

Method / M. Sulaiman, A.A. Rahman, N.S. Mohamed // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8. – P. 6647-6655.

130. Sulaiman, M. Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolytes / M. Sulaiman, A.A. Rahman, N.S. Mohamed // *Ionics.* – 2016. – Vol. 22. – P. 327-332.

131. Reddy, Y.G. Characterization and ion transport studies through impedance spectroscopy on $(1-x)\text{Pb}(\text{NO}_3)_2:x\text{Al}_2\text{O}_3$ composite solid electrolytes / Y.G. Reddy, A.M. Awasthi, A.S. Chary, S.N. Reddy // *Emergent Materials* – 2018. – Vol. 1. Issue 3-4. – P. 175-184.

132. Beleke, A.B. Anomalous properties of molten alkali nitrates coexisting with aluminum oxides by hetero-phase effect / A.B. Beleke, M. Mizuhata, Sh. Deki // *Vibrational Spectroscopy.* – 2006. – Vol. 40. – P. 66-79.

133. Beleke, A.B. Diffuse reflectance FT-IR spectroscopic study of interactions of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /molten NaNO_3 coexisting systems / A.B. Beleke, M. Mizuhata, S. Deki // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5. – P. 2089-2095.

134. Beleke, A.B. Diffuse reflectance FT-IR spectroscopic study of interactions of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /molten alkali nitrate coexisting systems / A.B. Beleke, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 268 (2). – P. 413-424.

135. Закирьянова, И.Д. Электропроводность и спектры комбинационного рассеяния света дисперсных систем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – расплав $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ / И.Д. Закирьянова, Е.В. Николаева, А.Л. Бове, Б.Д. Антонов // *Расплавы.* – 2018. – № 1. – С. 80-87.

136. Закирьянова, И.Д. In situ исследование сольватации в дисперсной системе расплавленная смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ – нанопорошок MgO методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / И.Д. Закирьянова // *Журн. прикл. спектр.* – 2018. – Т. 85. № 4. – С. 557-561.

137. Zakir'yanova, I.D. Specific features of the interaction of α - and γ -modifications of Al_2O_3 with carbonate and carbonate-chloride melts / I.D.

Zakir'yanova, I.V. Korzun, V.A. Khokhlov, V.N. Dokutovich, E.V. Nikolaeva, B.D. Antonov // Russian J. Appl. Chem. – 2016. – Vol. 89. № 7. – P. 1066-1071.

138. Ponomareva, V.G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on MeHSO_4 (Me = Rb, Cs, K) / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145. – P. 197-204.

139. Aliev, A.R. Vibrational spectra of the molten nitrate/platinum electrode interfacial region / A.R. Aliev, M.M. Gafurov // Russian journal of electrochemistry. – 2001. – V. 37. № 5. – P. 536-540.

140. Гафуров, М.М. Исследование гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы K,Ca/NO_3 методом ИК-фурье-спектроскопии / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50. № 2. – С. 262-266.

141. Gafurov, M.M. The peculiarities of spectral manifestations of high-voltage electric discharge in different phase states of ion systems / M.M. Gafurov, A.R. Aliev, M.B. Ataev, K.Sh. Rabadanov // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 114. – P. 563-568.

142. Гафуров, М.М. Влияние температуры и фазового состояния бинарных систем K,Ca/NO_3 и K,Mg/NO_3 на ангармоничность колебаний и ориентационную подвижность нитрат-иона / М.М.Гафуров, К.Ш. Рабаданов // Журн. прикл. спектр. – 2009. – Т. 76. – С. 176-181.

143. Гафуров, М.М. Механизм релаксации колебательных возбуждений NO_3^- в кристаллах и расплавах нитратов / М.М. Гафуров, А.Р. Алиев // Расплавы. – 2000. – № 2. – С. 41-46.

144. Рабаданов, К.Ш. Колебательная дефазировка перхлорат-иона в расплаве LiClO_4 / К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, С.А. Кириллов // Расплавы. – 2011. – № 3. – С. 67-76.

145. Гафуров, М.М. Ориентационная подвижность нитрат-ионов в гомогенных и гетерофазных нитратных стеклах / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов //

Известия российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. № 4 – С. 420-422.

146. Aliev, A.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems / A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov // Chemical physics letters. – 2002. – V. 359. № 3-4. – P. 262-266.

147. 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.

148. 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.

149. Гафуров, М.М. Методы и техника измерения колебательных спектров солевых расплавов / М.М. Гафуров // В сб.: Оптические, фотоэлектрические и релаксационные явления в конденсированных средах. – Махачкала, 1990. – С. 29-56.

150. Rothschild, W.G. Dynamics of molecular liquids / W.G. Rothschild. – New York: Wiley, 1984. – 415 p.

151. Wang, C.H. Spectroscopy of condensed media. Dynamics of molecular interactions / C.H. Wang. – New York: Academic Press, 1985. – 356 p.

152. Bartoli, F.J. Analysis of orientational broadening of Raman lines / F.J. Bartoli, T.A. Litovitz // Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 56. – P. 404-412.

153. Гафуров, М.М. Зависимость ориентационной подвижности нитрат-иона от температуры и катионного состава расплавленных нитратов / М.М. Гафуров, А.З. Гаджиев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 46. № 4. – С. 660-663.

154. Uitert, L.G. Nitrate glasses / L.G. Uitert, W.H. Grodkiewicz // Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6. Issue 4. – P. 283-291.

155. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: пер. с нем. / А. Фельц.– М.: Мир, 1986. – 558 с.

156. Ахтырский, В.Г. Наблюдение структурного перехода в процессе стеклования жидкостей / В.Г. Ахтырский, С.А. Кириллов, В.Д. Присяжный // Физика и химия стекла. – 1979. – Т.5. №1. – С. 56-61.

157. Кириллов, С.А. Ионная динамика бинарных солевых расплавов и стекол и динамический критерий комплексообразования в них / С.А. Кириллов, А.В. Городынский, М.М. Гафуров // ДАН СССР. – 1986. – Т. 286. №3. – С. 660-663.

158. Ritzhaupt, G. Low temperature spectra of external modes of ionic glasses / G. Ritzhaupt, J.P. Devlin // Chemical Physics Letters. – 1973. – Vol. 21, Issue 2. – P. 338-341.

159. Beeman, W.W. Size of particles and lattice defects / W.W. Beeman, P. Kaesberg, J.W. Anderegg, M.B. Webb // Structural Research. Encyclopedia of Physics. Berlin: Springer, 1957. Vol. 6/32. – P. 321-442.

160. Карпов, С.В. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия / С.В. Карпов, А.А. Шултин // Физика твердого тела. – 1975. – Т. 17. № 10. – С. 2868-2872.

161. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник: Справ. изд. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

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

163. Uvarov, N.F. Effect of nanocrystalline alumina on ionic conductivity and phase transition in CsCl / N.F. Uvarov, L.I. Brezhneva, E.F. Hairetdinov // Solid State Ionics. – 2000. – 136-137. – P. 1273-1277.

164. Амиров, А.М. Анализ системы $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии / А.М. Амиров, М.М.

Гафуров, К.Ш. Рабаданов // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. № 9. – С. 1864-1866.

165. Амиров, А.М. Исследование влияния наноразмерных оксидов MgO, Al₂O₃ и SiO₂ на фазовые переходы в LiNO₃–KNO₃ методом ДСК / А.М. Амиров, М.М. Гафуров, С.И. Сулейманов // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. – 2019. – Т. 34. № 2. – С. 105-110.

166. Guizani, M. The KNO₃-LiNO₃ phase diagram / M. Guizani, H. Zamali, M. Jemal // C. R. Acad. Sci. – 1998. – Vol. 1. Issue 12. – P. 787-789.

167. Vallet, C. Phase diagrams and thermodynamic properties of some molten nitrate mixtures / C. Vallet // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1972. – Vol. 4. Issue 1. – P. 105-114.

168. Roget, F. Study of the KNO₃–LiNO₃ and KNO₃–NaNO₃–LiNO₃ eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant / F. Roget, C. Favotto, J. Rogez // Solar Energy. – 2013. – V. 95. – P. 155-169.

169. Гафуров, М.М. Структурно-динамические свойства нанокompозитов LiNO₃+Al₂O₃ / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. № 10. – С. 2011-2017.

170. Гафуров, М.М. Колебательные спектры и структура системы (1-x)Li_{0.42}K_{0.58}NO₃-xAl₂O₃ / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров, М.Б. Атаев, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. № 3. – С. 422-429.

171. Brooker, M.Y. Raman spectroscopic investigations of structural aspects of the different phases of lithium sodium and potassium nitrate / M.Y. Brooker // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – V. 39. № 6. – P. 657-667.

172. Гафуров, М.М. Спектры комбинационного рассеяния и строение систем (1-x)RbNO₃+xAl₂O₃ / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р.

Алиев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев // Журн. структур. химии. – 2015. Т. 56. № 3. – С. 457-465.

173. Рабаданов, К.Ш. Спектры комбинационного рассеяния света и молекулярно-релаксационные свойства гетерофазных стекол и расплавов K,Ca/CH₃COO, Li,K,Cs/CH₃COO / К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, А.Р. Алиев, А.М. Амиров, М.Г. Какагасанов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. № 1. – С. 69-75.

174. Surovtsev, N.V. Transition from single-molecule to cooperative dynamics in a simple glass former: Raman line-shape analysis / N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, V.K. Malinovsky // Phys. Rev. E. – 2007. – Vol. 76. – 021502.

175. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

176. Кириллов, С.А. Колебательная спектроскопия в исследованиях динамики ионных расплавов / С.А. Кириллов // Динамические свойства молекул и конденсированных систем: сб. научн. тр. / Отв. ред. А.Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1988. – С. 190-227.

177. Kirillov, S.A. Interactions and picosecond dynamics in molten salts: a review with comparison to molecular liquids // J. Mol. Liq. / S.A. Kirillov. – 1998. – Vol. 76. Issue 1-2. – P. 35-95.

178. Гафуров, М.М. Колебательные спектры кристаллических и расплавленных тиоцианатов щелочных металлов / М.М. Гафуров, А.Р. Алиев, В.Д. Присяжный // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58. № 9. – С. 711-721.

179. Алиев, А.Р. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. № 4. – С. 736-740.

180. Алиев, А.Р. Молекулярная релаксация бинарных систем LiNO₃-LiClO₄, NaNO₃-NaNO₂, K₂CO₃-K₂SO₄ / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г.

Какагасанов, З.А. Алиев, А.М. Амиров // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. № 1. – С. 85-91.

181. Алиев, А.Р. Процессы молекулярной релаксации в бинарных кристаллических системах $\text{KNO}_3\text{-KClO}_4$, $\text{KNO}_3\text{-KNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. № 3. – С. 403-408.

182. Алиев, А.Р. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «нитрат – нитрит» / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. № 4. – С. 575-578.

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