

УДК 544.354-128+544.623.032.73+538.9

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ¹

© 2023 г. М. А. Ахмедов^{a, b, *}, М. М. Гафуров^a, К. Ш. Рабаданов^{a, **}, М. Б. Агаев^a,
А. М. Амиров^a, З. Ю. Кубатаев^a, М. Г. Какагасанов^a

^aАналитический центр коллективного пользования Института физики имени Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

^bОбщество с ограниченной ответственностью “ДАГЛИТИЙ”, Махачкала, Россия

*e-mail: ama.mag@mail.ru

**e-mail: rksh83@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние механоактивации на структуру и электропроводность композита $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. На основе анализа кривых ДСК, измеренных в процессе нагрева и охлаждения образца, установлено, что энтальпия фазовых переходов с увеличением времени механоактивации композита $0.5\text{KNO}_3\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается. Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что механоактивация приводит к уменьшению размерности зерен и увеличению дефектности. На основе данных спектроскопии электрохимического импеданса определено, что для системы $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, подвергнутой механоактивации, значения удельной ионной проводимости 3.8×10^{-5} См/см при $T = 373$ К и 2×10^{-3} См/см при $T = 473$ К и энергии активации 0.19 эВ сопоставимы с параметрами композита этого же химического состава, полученного по керамической методике. Методом КРС-спектроскопии обнаружено образование метастабильной γ -фазы KNO_3 в системе $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при температуре более 397 К. Предложено, что увеличение электропроводности в композите $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при 373–403 К связано с наличием в композите дополнительной метастабильной γ -фазы KNO_3 .

Ключевые слова: композит, КРС-спектроскопия, механоактивация, нитрат калия, оксид алюминия, электропроводность, энергия активации

DOI: 10.31857/S0424857023080030, EDN: XXONRC

ВВЕДЕНИЕ

Поиск композитных электролитов с супер-ионной проводимостью является важным направлением в области ионики твердого тела [1–4]. Композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов не всегда характеризуются высокими значениями удельной ионной проводимости. Во многом их свойства зависят от однородности и структуры наполнителя [5–7].

Наиболее популярным способом получения композитных электролитов состава “соль–оксид” является керамическая методика [8–11]. Сущность данной методики заключается в пропитке наполнителя в расплаве соли (солевой системе). Недостатками керамической методики являются [12–15]: проблема равномерного распределения частиц наполнителя в расплаве соли

вследствие их выпадения в осадок в жидкой фазе. Поэтому керамическим методом редко удается получить однофазный композит с одновременно мезопористой структурой. Кроме того, следует учесть возможное термическое разложение расплава соли в методе керамического спекания.

Альтернативным методом, способствующим равномерному распределению элементов на наноуровне, уменьшению размера частиц, формированию мезопористой структуры и получению однофазного материала, является механоактивация [16, 17].

Объектом исследования в данной работе служил композит нитрат калия (KNO_3)–оксид алюминия (Al_2O_3). Структура нитрата калия и его модификаций достаточно хорошо известна и изучена в мировой литературе [18–22]. Методом рентгеновской дифракции установлено, что KNO_3 при $T = 403$ К переходит из устойчивой α -фазы ($\text{KNO}_3\text{--II}$) в высокотемпературную β -фазу ($\text{KNO}_3\text{--I}$), а при охлаждении до 397 К возможно

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

образование метастабильной сегнетоэлектрической γ -фазы (KNO_3 -III) [21, 22].

В работах [23–27] сообщается о расширении температурного интервала (РТИ) сегнетоэлектрической фазы для наноструктурированного KNO_3 в порах малых размеров. Для композита KNO_3 с пористым диоксидом кремния (SiO_2) РТИ составило 15–37 К [23, 24], на цеолитах МСМ-41 до 44 и 50 К [25, 26]. Причем, для KNO_3 в порах цеолита сегнетоэлектрическая фаза возникает не только при охлаждении, но и при нагреве. В композите KNO_3 с углеродными нанотрубками (УНТ) наблюдался обратный эффект – сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы на 14 К [27].

Авторами [28, 29] обнаружено, что некоторые нитраты MeNO_3 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ и Ag) являются хорошо известными добавками в литий-серных батареях, используемые для регулирования межфазной фазы границы твердый электролит (SEI)–литий-металлический анод, эффективно подавления процессов образования полисульфидов. Кроме того [30], добавка KNO_3 является отличной альтернативой LiNO_3 для подавления литиевых дендритов. Разрядная емкость для литий-серной батареи при добавлении KNO_3 после 100 циклов составила 687 мА ч/г, что сопоставимо с известной добавкой LiNO_3 (637 мА ч/г) в тех же условиях. В работах [31, 32] для калий-ионных аккумуляторов предложены электролиты на основе KNO_3 с окном электрохимической устойчивости до 4 В.

Ранее в работах [33–37] были изучены электропроводность, физико-химические свойства соли KNO_3 и ее композитов, приготовленных из расплавов. Однако в мировой литературе отсутствуют данные о влиянии механоактивации на структуру и электропроводность в композите KNO_3 – Al_2O_3 . В свете сказанного выше, в данной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), импедансной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проведено исследование влияния механоактивации на структуру и электропроводность композита KNO_3 – Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композита 0.5KNO_3 – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ были использованы нитрат калия (“х. ч.”, “Экрос”) и нанокристаллический оксид алюминия γ - Al_2O_3 (Sigma Aldrich) с величиной удельной поверхности $S_{\text{spec}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц ~20 нм.

Методика приготовления образцов. Все работы при подготовке исследуемых образцов проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной ат-

мосфере аргона особой чистоты (99.9999 мас. %). Исходную соль KNO_3 и оксид алюминия обезвоживали в течение 2 сут, путем нагрева при температуре 493 К и откачки в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па, затем помещали в перчаточный вакуумный бокс (Plas-Labs, США). Точную навеску соли KNO_3 и γ - Al_2O_3 , взвешенную на аналитических весах (Ohaus, Швейцария), смешивали и затем помещали в циркониевый стакан ($d = 53 \text{ мм}$, $h = 55 \text{ мм}$) с циркониевыми шарами ($d = 5.8$ и 8.2 мм). Механоактивацию (МА) проводили с помощью лабораторной шаровой мельницы МЛ-1 (ВНИИР, Россия). Время МА в вибрационном режиме составило 15, 30, 60 и 90 мин.

Методы исследования. Исследования методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на приборе STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”, Германия) от комнатной температуры (293 К) до заданной при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Масса навесок 8 ± 1 мг. Разрешение весов 1 мкг. Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Точность измерения температуры составляла $\pm 1.5^\circ\text{C}$, энтальпии – $\pm 3\%$. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”.

Исследование электрохимического импеданса проводили с помощью RLC-измерителя E7-20 (“МНИПИ”, Беларусь) в интервале температур 553–353 К в среде аргона с использованием двухзондовой ячейки с обратимыми графитовыми электродами площадью 0.25 см^2 , расположенными на расстоянии 0.4 см друг от друга. Значения сопротивления были получены в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц с амплитудой прикладываемого сигнала от 0.04 до 1 В. Расчет полученных годографов проводили графоаналитическим методом, подбирая соответствующую эквивалентную схему при помощи программы ZSim 3.20 (Echem Software, США).

По участкам линейной зависимости $1000/T$, K^{-1} , $-\lg\sigma$, См/см, уравнения Аррениуса (1) методом наименьших квадратов определяли угловой коэффициент (b), из которого была определена энергия активации (2):

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

$$E_a = -bR, \quad (2)$$

где σ – удельная электрическая проводимость, См/см; E_a – энергия активации, кДж/моль (или эВ); T – температура, К; A – коэффициент, характеризующий частоту столкновений реагирующих

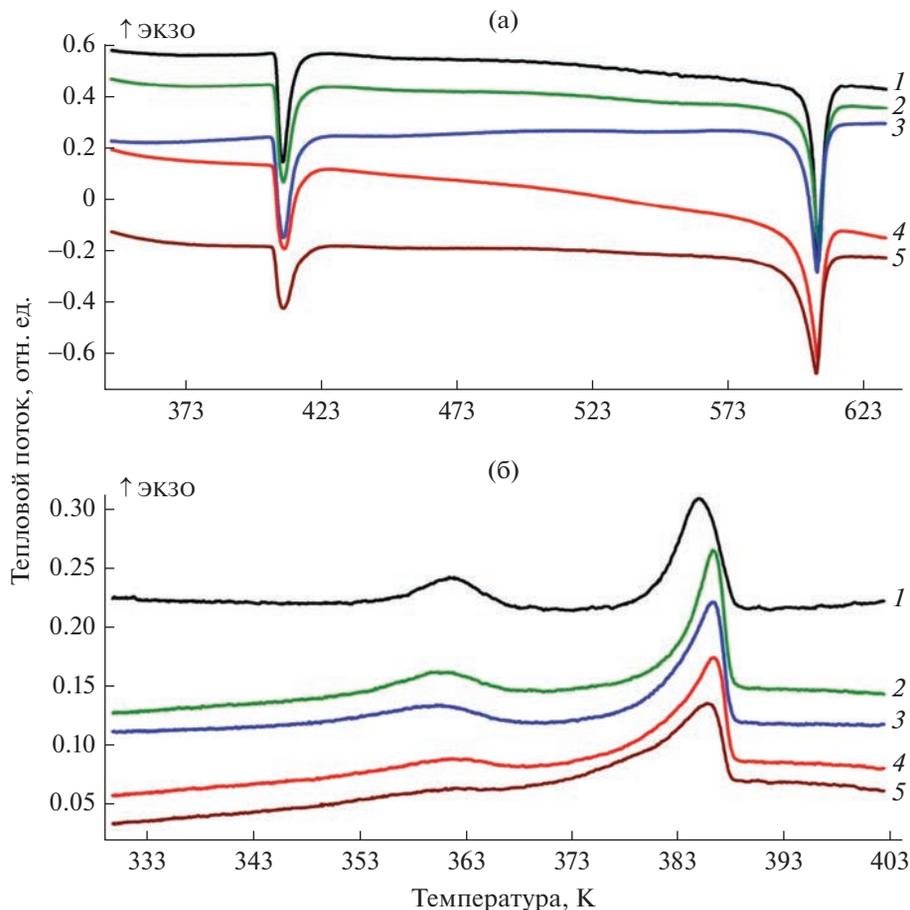


Рис. 1. Кривые ДСК композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Время механоактивации, мин: 0 (1), 15 (2); 30 (3); 60 (4); 90 (5).

молекул (энергетический барьер); R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль К)).

Рентгеновская дифрактограмма образцов снималась на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Готовая проба в виде порошка помещалась в приставку для вращения образцов.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном КР-микроскопе Senterra (“Bruker”, Германия). Измерения КРС-спектров проводились от комнатной температуры до 150°C с лазерным возбуждением ($\lambda = 532$ нм и мощностью 20 мВт), спектральный диапазон измерения $50-3500$ cm^{-1} с разрешением $3-5$ cm^{-1} , время интегрирования каждого скана 20 с. Для измерения спектров КРС образцы запечатывались в ампулы из стекла пирекса, предварительно откачав из них воздух и влагу с помощью вакуумного насоса при температуре 373 К.

Для получения истинных контуров полос проводилось разложение спектров исходных сложных контуров полос спектров на индивидуальные составляющие, форма которых аппроксимировалась кривыми вида свертки функций Гаусса и Ло-

ренца. Подгонку расчетных кривых и исходного спектра с минимизацией абсолютной ошибки проводилось по методу Левенберга–Маркварта. Погрешность между расчетной и реальной кривой составляет 5–10 % в зависимости от отношения сигнал/шум исходного спектра. Все процедуры обработки КРС-спектров реализованы с использованием программного комплекса OPUS 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ДСК-кривых нагрева композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются два тепловых эффекта (рис. 1а). Низкотемпературный эффект отвечает фазовому переходу в кристаллическом нитрате калия ($\alpha \rightarrow \beta$), высокотемпературный – плавлению соли. На ДСК-кривых охлаждения (рис. 1б) в интервале температур 413–333 К наблюдаются два тепловых эффекта в твердом нитрате калия: при ~ 388 К ($\beta \rightarrow \gamma$) и при ~ 367 К ($\gamma \rightarrow \beta$).

Из рис. 1а видно, что энтальпия структурного перехода из фазы α в фазу β в кристаллическом нитрате калия (при ~ 403 К) с увеличением време-

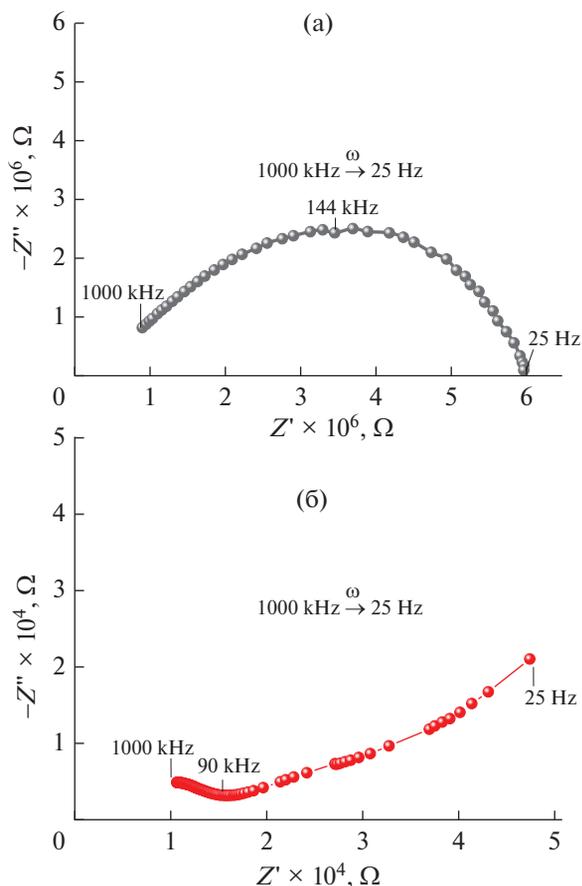


Рис. 2. Годографы импеданса KNO_3 (а) и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) при температуре 473 К.

ни МА уменьшается. Аналогичный эффект уменьшения энтальпий фазовых переходов зафиксирован на кривых охлаждения (рис. 1б).

При анализе спектров электрохимического импеданса (рис. 2) для KNO_3 и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного после механоактивации в течение 90 мин, в координатах Найквиста ($Z'-Z''$) обнаружено изменение форм годографов со смещением ионной проводимости из высокочастотной в среднечастотную область.

На рис. 3 приведены температурные зависимости ионной проводимости для KNO_3 и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного после МА в течение 90 мин. Значения удельной ионной проводимости определены путем обработки спектров

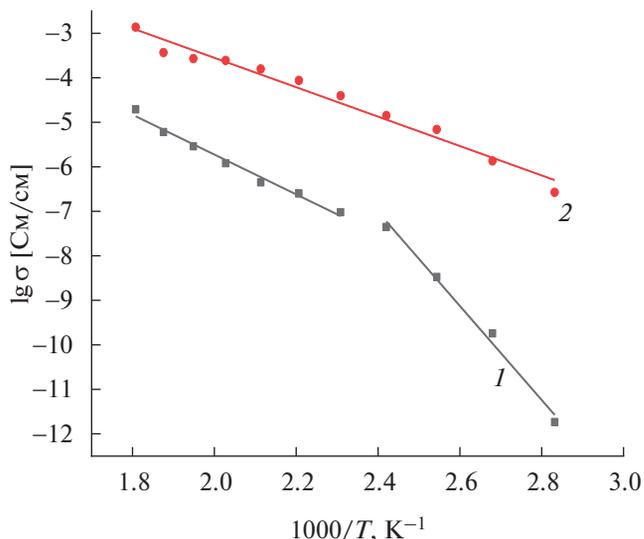


Рис. 3. Температурная зависимость удельной ионной проводимости KNO_3 (1) и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (2).

электрохимического импеданса с помощью программного обеспечения ZSim 3.20.exe (Echem Software, США) по соответствующим значениям Z''_{\min} годографа.

Как видно из рис. 3 и табл. 1, для композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного после МА, наблюдается существенное уменьшение энергии активации и увеличение удельной ионной проводимости достигает двух порядков в сравнении с KNO_3 .

Из работы [38] известно, что для композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного по керамической методике, проводимость при $T=373$ и 473 К составляет 1.2×10^{-5} и 3×10^{-3} См/см соответственно, а энергия активации составляет 0.77 эВ. Таким образом, при использовании МА для композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3) полученные значения удельной ионной проводимости (3.8×10^{-5} См/см при $T=373$ К и 2×10^{-3} См/см при $T=473$ К) и энергии активации (0.25 эВ) сопоставимы.

Было проведено рентгенодифракционное исследование двух образцов (рис. 4), чистого нитрата калия и нанокompозита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (соотношения взяты в мольных долях), подвергнуто-

Таблица 1. Энергия активации KNO_3 и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$

Электролит	T , К	E_a , эВ	$\Delta(E_a)$, %	$\lg A$
KNO_3	353–413	2.09	1.04	1.26
	433–553	0.88	2.01	0.54
$0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	353–553	0.65	2.99	0.48

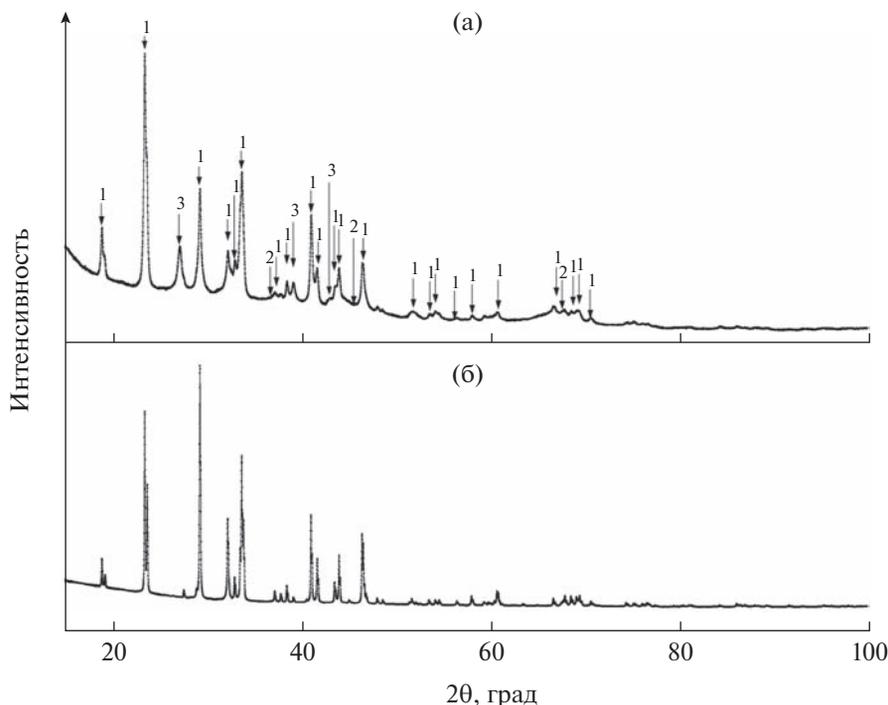


Рис. 4. Дифрактограммы чистого KNO_3 (а) и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного механоактивацией в течение 90 мин (б): 1 – нитрат калия KNO_3 – фаза α ; 2 – оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – нитрат калия KNO_3 – фаза γ .

го предварительной механоактивации в течение 90 мин.

В результате проведенного рентгенофазового анализа состава композита обнаружены следующие фазы (табл. 2):

- нитрат калия KNO_3 , орторомбическая решетка, пр. группа $Pnma$ (фаза α);
- нитрат калия KNO_3 , тригональная (ромбоэдрическая) решетка, пр. группа $R3m$ (метастабильная фаза γ);
- оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, кубическая решетка, пр. группа $Fm-3m$.

На рис. 4 представлены дифрактограммы чистого KNO_3 и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ и указаны обнаруженные фазы.

После того, как были определены фазы, входящие в состав образцов, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллических структур методом Ритвельда. В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. В результате были уточнены параметры решетки каждой из фаз и, кроме того, оценено примерное содержание (С, мас. %) этих фаз. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из уточненных данных, параметры решетки всех кристаллических фаз, присутствующих в исследованных композитах (KNO_3 и Al_2O_3),

во всех образцах, с учетом погрешности определения, остаются практически неизменными. Содержание аморфной фазы для композита состава $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного по керамической методике, составило 1.0% [21], тогда как в композите, полученном методом МА, аморфная фаза не определялась.

После проведения уточнений кристаллических структур методом Ритвельда были получены усредненные значения размеров микрокристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)). Предварительно был измерен стандарт (порошок Si) при тех же параметрах съемки и используемой оптики, проведено уточнение и получена калибровочная кривая инструментального профиля для учета инструментального вклада в форму и профиль пиков (определения инструментальной полуширины или интегральной полуширины пиков). Для сравнения, приведены данные по исследованию [21] композита $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате были получены следующие оценочные размеры микрокристаллитов фаз в композите $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$: фаза $\alpha\text{-KNO}_3$ – более 100 нм (фазу можно считать микрокристаллической), фаза $\gamma\text{-KNO}_3$ – 19 нм, фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – около 2 нм.

По результатам, представленным в табл. 2, и сравнению с результатами для образца, исследованного в [21], можно сделать вывод, что механоактивация приводит к уменьшению размерности

Таблица 2. Уточненные значения параметров решеток и примерное содержание (С, мас. %) обнаруженных фаз, в т.ч. и аморфной фазы в исследованных образцах композитов, а также значения R -факторов (факторов расхождения) уточнений

Образец	Нитрат калия KNO_3 , R_{Hta}		Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $Fm\text{-}3m$		Нитрат калия $\text{KNO}_3\text{-III}$, (R_{3m})		T , К	R_p	$R_{\text{вр}}$	GOF	Аморфность, %	Примечание
	параметры решетки	С, мас. %	параметры решетки	С, мас. %	параметры решетки	С, мас. %						
KNO_3	$a = 6.441 \text{ \AA}$, $b = 5.417 \text{ \AA}$, $c = 9.169 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	100	—	—	—	—	298	3.83	5.24	11.24	—	Исходная соль
$0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$a = 6.436 \text{ \AA}$, $b = 5.41 \text{ \AA}$, $c = 9.181 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	39.7	$a = b = c = 7.943 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = 5.467 \text{ \AA}$, $c = 9.035 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$	10.1	$a = b = 5.467 \text{ \AA}$, $c = 9.035 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$	298	2.82	4.03	16.89	—	Полученный по МА*
$0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$a = 6.437 \text{ \AA}$, $b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 9.171 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	22.9	$a = b = c = 7.953 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = 5.465 \text{ \AA}$, $c = 9.084 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	26	$a = b = 5.465 \text{ \AA}$, $c = 9.084 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	298	2.16	2.88	3.09	1	Полученный КМ** по данным [21]

* МА — механоактивация в течение 90 мин.

** КМ — керамическая методика.

зерен (микрочастиц) и увеличению дефектности (% микронапряжений), что вполне ожидаемо. Это особенно заметно для образца № 2, более длительная механоактивация приводит к заметному увеличению микронапряжений и, соответственно, дефектности кристаллитов нитрата калия. Это касается фазы $\alpha\text{-KNO}_3$, поскольку, как видно из табл. 3, основной вклад в уширение пиков фазы $\gamma\text{-KNO}_3$ вносит размерный эффект — малый размер (~10–20 нм) кристаллитов.

Для того, чтобы выявить влияние нано-оксида алюминия на структуру композитов, полученных методом МА, были исследованы их КРС-спектры.

Нитрат-ион в свободном состоянии имеет точечную группу симметрии D_{3h} , и его внутримолекулярное колебательное представление имеет следующий вид:

$$\Gamma(D_{3h}) = A_1' + A_2'' + 2E', \quad (3)$$

где $\nu_1(A_1')$ — симметричное валентное колебание (~1050 см^{-1}), $\nu_2(A_2'')$ — внеплоскостное деформационное колебание (~820 см^{-1}), $\nu_3(E)$ — дважды вырожденное асимметричное валентное колебание (~1300 см^{-1}), $\nu_4(E)$ — дважды вырожденное деформационное колебание (~720 см^{-1}). A_1' и E' активны в КР, а A_2'' и E' активны в инфракрасном (ИК) поглощении [39].

На рис. 5. представлены спектры чистого нитрата калия и композитов $0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных различными методами. Вид спектра в области колебания $\nu_3(E)$ в спектральном диапазоне 1300–1470 см^{-1} (увеличены и показаны на вставках) существенно меняется в композите. В работе [34] изменение формы контура полосы ν_3 отчетливо выявило трансформацию при фазовых переходах и было использовано как индикатор. На рис. 5, 6 показаны спектральные изменения в диапазоне от 50 см^{-1} до 1500 см^{-1} при температурах от комнатной до 623 К.

Как видно из рис. 5, интенсивные контуры полос колебаний $\nu_1(A_1')$ и $\nu_4(E)$ менее подвержены изменению структуры. Наиболее существенные температурные изменения в спектрах наблюдаются в диапазоне 50–250 см^{-1} (область фононных колебаний) и в области колебания $\nu_3(E)$. Температурные изменения контура колебания ν_3 для чистого нитрата калия при фазовом переходе из фазы α в фазу β заключаются в исчезновении дублета с частотами 1344 и 1360 см^{-1} фазы α и появлении двух слабых широких полос с 1350 и 1425 см^{-1} . Данная структура нитрата калия сохраняется вплоть до температуры его плавления. При мед-

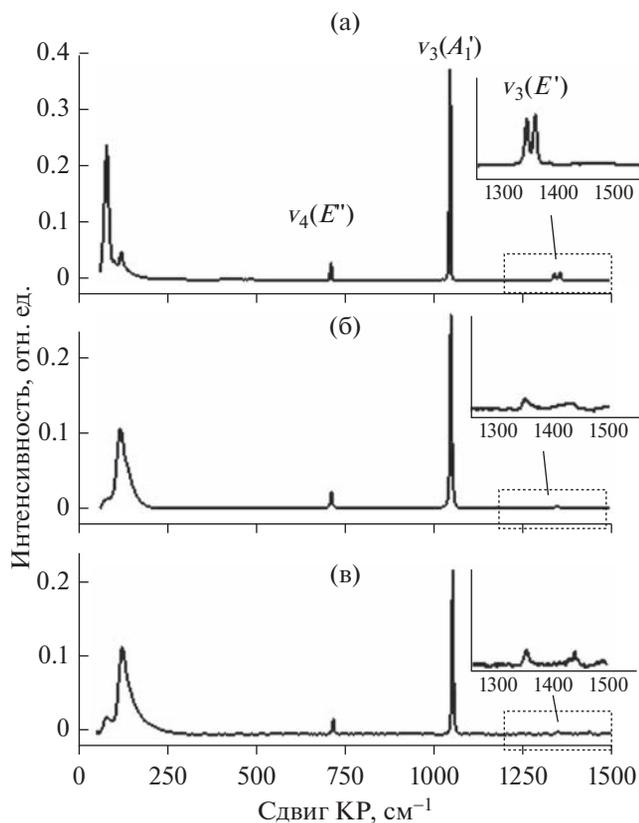


Рис. 5. Спектры КРС KNO_3 (а) и композитов $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных по керамической методике (б) и после механической активации (в).

ленном охлаждении $\beta\text{-KNO}_3$ с 473 до 388 К может перейти в сегнетоэлектрическую фазу (фаза γ). Это сопровождается появлением узкой полосы при 1350 см^{-1} и широкой полосы при 1420 см^{-1} . Дальнейшее уменьшение температуры от 353 до 328 К приводит к смене одиночной полосы при 1350 см^{-1} дублетом, а полоса при 1420 см^{-1} исчезает, т.е. происходит фазовый переход из фазы γ в фазу α .

Для композитов $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных по керамической методике и после МА 90 мин, при комнатной температуре наблюдаем спектральную картину, схожую с сегнетоэлектрической фазой $\gamma\text{-KNO}_3$ (рис. 5б и 5в). Что примечательно, температурные измерения спектров КРС композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного МА, показали стабильность фазы $\gamma\text{-KNO}_3$ вплоть до 473 К (рис. 5 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК-анализа показано, что с увеличением времени механоактивации $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается уменьшение энтальпии фазовых переходов нитрата калия. По результатам рентгенофазового анализа обнаружено, что механоактивация приводит к уменьшению размерности зерен (микросталлитов) и увеличению дефектности (микронапряжений). Из данных рентгенофазового анализа и КРС-спектров видно, что структура композита после механоактивации идентична структуре, полученной традиционным керамическим методом. Установлено, что механи-

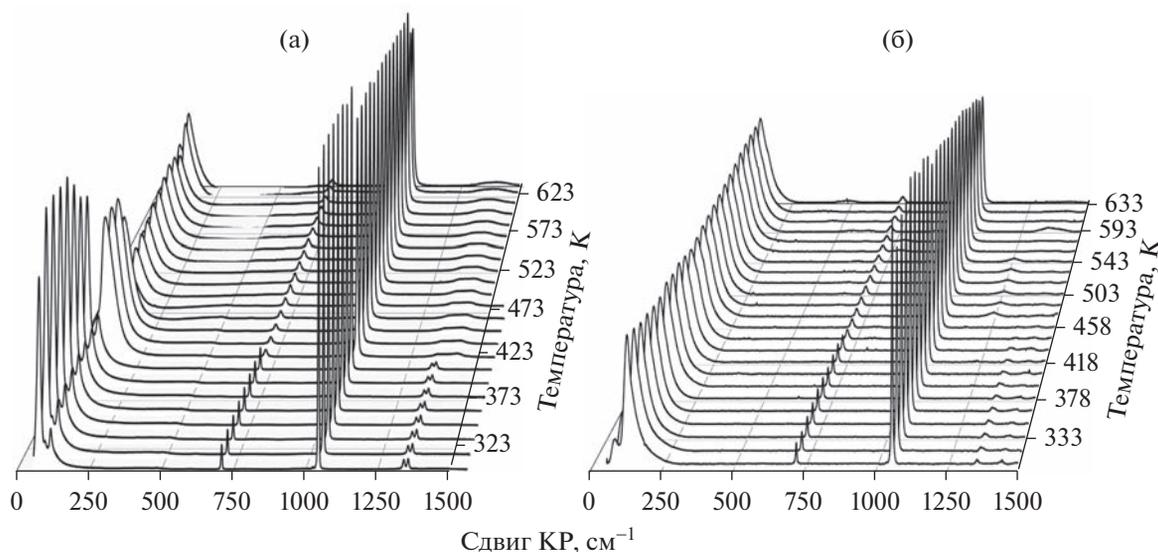


Рис. 6. Спектры КРС чистого KNO_3 (а) и композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного после механоактивации (б), в зависимости от температуры.

ческая активация композита $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$, в сравнении с керамической методикой, также приводит к уменьшению энергии активации и повышению удельной ионной проводимости композита. Также обнаружено, что длительная механическая активация (90 мин) композита приводит к образованию в нем метастабильной фазы $\gamma\text{-KNO}_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН и при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям № 4470ГС1/72582 от 15.02.2022 (заявка С1-112576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aziam, H., Larhrib, B., Hakim, Ch., Sabi, Youcefa, H.B., and Saadounes, I., Solid-state electrolytes for beyond lithium-ion batteries: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 167, p. 112694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112694>
- Gafurov, M.M. and Rabadanov, K.Sh., High-temperature vibrational spectroscopy of molten electrolytes, *Appl. Spectroscopy Rev.*, 2022, vol. 57, p. 2048305. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2048305>
- Hu, Q., Sun, Zh., Nie, L., Chen Sh., Yu, J., and Liu, W., High-safety composite solid electrolyte based on inorganic matrix for solid-state lithium-metal batteries, *Materialstoday Energy*, 2022, vol. 27, p. 101052. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101052>
- Dirican, M., Yan, C., Zhu, P., and Zhang, X., Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Mater. Sci. and Engineering: R: Reports*, 2019, vol. 136, p. 27. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>
- Liu, J., Zhang, D., Xu, X., Qin, Y., Ji, S., Huo, Y., Wang, Zh., Liu, Zh., and Shen, J., Recent progress of organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Chemistry – A Europ. J.*, 2019, vol. 26(8), p. 04461. <https://doi.org/10.1002/chem.201904461>
- Uvarov, Nikolai F., Ulihin, Artem S., and Mateyshina, Yulia G., Nanocomposite alkali-ion solid electrolytes, *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, 2022, p. 393–434. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>
- Cheng, Z., Liu, T., Zhao, B., Shen, F., Jin, H., and Han, X., (2020). Recent advances in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 34, p. 388. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.016>
- Улихин, А.С., Новожилов, Д.В., Хуснутдинов, В.Р., Синельникова, Ю.Е., Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость композитов $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-LiClO}_4$. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 380. [Ulihin, A.S., Novozhilov, D.V., Khusnutdinov, V.R., Sinelnikova, Yu.E., and Uvarov, N.F., Ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-LiClO}_4$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 580.] <https://doi.org/10.1134/S102319352207014X>
- Chen, A., Qu, C., Shi, Y., and Shi, F., Manufacturing strategies for solid electrolyte in batteries, *Frontiers in Energy Research*, 2020, vol. 8, p. 571440. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.571440>
- Famprikis, T., Canepa, P., Dawson, J.A., Saiful, Islam M., and Masquelier, Ch., Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.*, 2019, vol. 18, p. 1278. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>
- Yang, R., Cui, L., and Zheng, Y., The Synthesis of composite particles in molten salts, *Mater. Transact.*, 2006, vol. 47(3), p. 584. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.584>
- Gupta, S.K. and Mao, Y., A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge, *Progress in Mater. Sci.*, 2021, vol. 117, p. 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>
- Liu, X., Fehler, N., and Antonietti, M., Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42(21), p. 8237. <https://doi.org/10.1039/c3cs60159e>
- Gonzalo-Juan, I. and Riedel, R., Ceramic synthesis from condensed phases, *ChemTexts*, 2016, vol. 2, p. 6. <https://doi.org/10.1007/s40828-016-0024-6>
- Lee, W., Lyon, C.K., Seo, J., Lopez-Hallman, R., Leng, Y., Wang, C.-Y., Hickner, M.A., Randall, C.A., and Gomez, E.D., Ceramic-salt composite electrolytes from cold sintering, *Advanced Functional Mater.*, 2019, p. 1807872. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807872>
- Leonardi, M., Villacampa, M., and Menéndez, J.C., Multicomponent mechanochemical synthesis, *Chem. Sci.*, 2018, vol. 9(8), p. 2042. <https://doi.org/10.1039/c7sc05370c>
- Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15(2), p. 367. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
- Nimmo, J.K. and Lucas, B.W., A neutron diffraction determination of the crystal structure of γ -phase potassium nitrate at 25°C and 100°C, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1973, vol. 6, p. 201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/2/001>
- Nimmo, J.K. and Lucas, B.W., The crystal structures of γ - and β - KNO_3 and the α - γ - β phase transformations, *Acta Crystallographica Section B*, 1976, vol. B32, p. 1968. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006894>
- Poprawski, R., Rysiakiewicz-Pasek, E., Sieradzki, A., Man, A., and Polanska, J., Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353(47-51), p. 4457. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.086>
- Атаев, М.Б., Гафуров, М.М., Эмиров, Р.М., Рабаданов, К.Ш., Амиров, А.М. Исследование фазового состава и структуры нанокомпозитов $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ методом рентгеновской дифракции. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58(12). С. 2336. [Ataev, M.B.,

- Gafurov, M.M., Emirov, R.M., Rabadanov, K.Sh., and Amirov, A.M., Phase composition and the structure of $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites by X-ray diffraction, *Physics Solid State*, 2016, vol. 58(12), p. 2423. <https://doi.org/10.1134/S1063783416120027>
22. Wolf, S., Alam, N., and Feldmann, C., δ - KNO_3 : Synthesis and structure of a new modification of potassium nitrate, *Z. für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2015641(2), p. 383. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400538>
23. Барышников, С.В., Чарная, Е.В., Милинский, А.Ю., Стукова, Е.В., Тиен, Ч., Болманн, В., Мишель, Д. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков NaNO_2 – KNO_3 в нанопористых силикатных матрицах. *Физика твердого тела*. 2009. № 6(51). С. 2439. [Baryshnikov, S.V., Charnaya, E.V., Milinskiy, A.Y., Stukova, E.V., Tien, Ch., Böhlmann, W., and Michel, D., Dielectric properties of mixed NaNO_2 – KNO_3 ferroelectrics in nanoporous silicate matrices, *Physics Solid State*, 2009, no. 6(51), p. 1172.] <https://doi.org/10.1134/S1063783409060262>
24. Sieradzki, A., Komar, J., Rysiakiewicz-Pasek, E., Cizman, A., and Poprawski, R., Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, *Ferroelectrics*, 2010, vol. 402, p. 60. <https://doi.org/10.1080/00150191003697393>
25. Набережнов, А.А., Ванина, П.Ю., Сысоева, А.А., Цижман, А., Рысакевич-Пасек, Э., Хозер, А. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия. *Физика твердого тела*. 2018. № 3(60). С. 767. [Naberezhnov, A.A., Vanina, P.Y., Sysoeva, A.A., Cizman, A., Rysiakiewicz-Pasek, E., and Hoser, A., Effect of Restricted Geometry on the Structure and Phase Transitions in Potassium Nitrate Nanoparticles, *Physics Solid State*, 2018, no. 3(60), p. 442.] <https://doi.org/10.1134/S1063783418030204>
26. Барышников, С.В., Чарная, Е.В., Милинский, А.Ю., Патрушев, Ю.В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41. *Физика твердого тела*. 2013. № 12(55). С. 2439. [Baryshnikov, S.V., Charnaya, E.V., Milinskiy, A.Y., and Patrushev, Y.V., Phase transitions in KNO_3 embedded in MCM-41 films with regular nanopores, *Physics Solid State*, 2013, no. 12(55), p. 2566.]
27. Милинский, А.Ю., Барышников, С.В., Стукова, Е.В., Чарная, Е.В., Чернечкин, И.А., Ускова, Н.И. Диэлектрические и тепловые свойства KNO_3 , введенного в углеродные нанотрубки. *Физика твердого тела*. 2021. № 6(63). С. 767. [Milinskii, A.Y., Baryshnikov, S.V., Stukova, E.V., Charnaya, E.V., Chernechkin, I.A., and Uskova, N.I., Dielectric and Thermal Properties of KNO_3 Encapsulated in Carbon Nanotubes, *Physics Solid State*, 2021, no. 6(63), p. 872.] <https://doi.org/10.1134/S1063783421060147>
28. Lia, X., Zhao, R., Fu, Y., and Manthiramb, A., Nitrate additives for lithium batteries: Mechanisms, applications, and prospects, *eScience*, 2021, vol. 1(2), p. 108. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2021.12.006>
29. Jia, W., et al., Extremely accessible potassium nitrate (KNO_3) as the highly efficient electrolyte additive in lithium battery, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2016, vol. 8(24), p. 15399. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03897>
30. Hosaka, T., Kubota, K., Kojima, H., and Komaba, S., Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries, *Chem. Communications*, 2018, vol. 54(60), p. 8387. <https://doi.org/10.1039/c8cc04433c>
31. Zhang, X., Meng, J., Wang, X., Xiao, Z., Wu, P., and Mai, L., Comprehensive Insights into electrolytes and solid electrolyte interfaces in potassium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, p. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.036>
32. Uvarov, N.F., Hairtdinov, E.F., and Skobelev, I.V., Composite solid electrolytes MeNO_3 – Al_2O_3 (Me = Li, Na, K), *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 577. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00208-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00208-1)
33. Амиров, А.М., Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш. Анализ системы KNO_3 – Al_2O_3 методом дифференциальной сканирующей калориметрии. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58(9). С. 1864. [Amirov, A.M., Gafurov, M.M., and Rabadanov, K.Sh., Analysis of the KNO_3 – Al_2O_3 System by differential scanning calorimetry, *Solid State Physics (in Russian)*, 2016, vol. 58(9), p. 1930.] <https://doi.org/10.1134/S1063783416090067>
34. Amirov, A.M., Suleymanov, S.I., Gafurov, M.M., et al., Study of the MNO_3 – Al_2O_3 nanocomposites by differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11256-0>
35. Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Ataev, M.B., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., Kubataev, Z.Y., and Rabadanova, D.I., Research of the structure and dynamic interactions of particles in the $\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3$ – R (R = α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , SiO_2) and $(\text{LiNO}_3$ – $\text{LiClO}_4)$ – γ - Al_2O_3 composites in various temperature conditions and phase states, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, vol. 257, p. 119765. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119765>
36. Raju, A., Vennela, A., Mallaiiah, Y., Sathish, M., Reddy, S.N., and Sadanandachary, A., Ionic conductivity studies of KNO_3 :KCl solid composite electrolyte system, *Intern. J. Engineering Res. and Appl.*, 2020, vol. 10(12), p. 48. <https://doi.org/10.9790/9622-1012024852>
37. Рабаданов, К.Ш., Гафуров, М.М., Кубатаев, З.Ю., Амиров, А.М., Ахмедов, М.А., Шабанов, Н.С., Атаев, М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов LiNO_3 – $\text{KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 750. [Rabadanov, K.Sh., Gafurov, M.M., Kubataev, Z.Y., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., and Ataev, M.B., Ion conductivity and vibrational spectra of LiNO_3 – $\text{KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 573.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519060168>
38. Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (пер. с англ.). М.: Мир, 1991. 536 с. [Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience, 1991. 536 p.]
39. Murugan, R., Huang, P.J., Ghule, A., and Chang, H., Studies on thermal hysteresis of KNO_3 by thermo-Raman spectroscopy, *Thermochim. Acta*, 2000, vol. 346, p. 83. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00364-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00364-0)