

УДК 541.6+544.1

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА $(1 - x)(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹

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

^aДагестанский федеральный исследовательский центр РАН, АЦКП ИФ ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: kzu-05@ya.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и импедансной спектроскопии исследованы физико-химические свойства эвтектической системы $78.2\text{LiClO}_4 - 21.8\text{NaClO}_4$ и ее гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях Al_2O_3 . Добавка Al_2O_3 приводит к увеличению ионной проводимости и уменьшению энергии активации. Методом спектроскопии КРС показано, что добавка оксида алюминия приводит к образованию аморфной фазы за счет “разрушения” кристаллической фазы перхлората натрия.

Ключевые слова: перхлорат лития, эвтектика, перхлорат натрия, композиционные твердые электролиты, оксид алюминия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

DOI: 10.31857/S0424857023080054, **EDN:** XXUXJS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений ионики твердого тела является поиск новых твердотельных материалов с высокой проводимостью. В настоящее время синтезировано и исследовано много соединений, в которых ионный перенос осуществляется различными катионами и анионами [1–4]. Однако большинство твердых электролитов обладают низкой проводимостью по сравнению с жидкими электролитами. Известно, что композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с проводимостью исходной соли [5, 6]. Это обстоятельство открывает широкие технологические перспективы для синтеза новых композитных ионопроводящих систем с использованием ионных солей и оксидов различного состава, размера, условий получения и т.д. Также использование многокомпонентных эвтектических солевых систем позволяет получать относительно низкотемпературные электролиты, тем самым расширяя возможности использования композиционных электролитов [7–10]. В на-

стоящей работе исследовалось влияние наноразмерного наполнителя Al_2O_3 на структурные и ионопроводящие особенности эвтектической смеси $\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4$ методами импедансной и колебательной спектроскопии. Исследование электропроводности композитов на основе перхлоратов щелочных металлов, наполненных нано- Al_2O_3 , показало, что добавка Al_2O_3 приводит к возрастанию проводимости. Композиты на основе перхлоратов щелочных металлов имеют высокую проводимость при температурах ниже температуры плавления солевой фазы [11]. Однако, основываясь только на данных по ионной проводимости, трудно судить о механизмах переноса заряда и структурных особенностях многокомпонентных композитов. Очевидно, для этого необходим более детальный анализ микроструктуры, динамических взаимодействий ионов, молекул и наночастиц в них. Ранее было показано [8, 10], что параллельное исследование электропроводности и колебательных спектров позволяет выявить довольно интересные корреляции между спектральными данными и электропроводностью композиционных систем. Важной особенностью спектров конденсированных сред является их чувствительность к фазовым переходам и к структурным трансформациям, проявляющимся в существенных изменениях спектральных

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

параметров. Поэтому исследования композитов в различных фазовых и агрегатных состояниях с привлечением спектроскопических методов, направленных на получение информации об их структуре, элементарных динамических процессах, позволят более детально выявить механизмы ионной проводимости.

Целью настоящей работы является исследование структурных и динамических особенностей системы $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$, “наполненной” порошком оксида алюминия, направленное на получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействиях в таких системах при различных температурах и концентрациях нанопорошка Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитов $(1-x)(78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ были использованы: перхлораты лития и натрия (Sigma-Aldrich), нанокристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%, “ABCR”) с величиной удельной поверхности $120\text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 20 нм и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%, “ABCR”, размер частиц 150 нм). Исходные соли лития и натрия сушили в вакууме при 150°C в течение не менее 24 ч .

В качестве солевой фазы композита была выбрана смесь эвтектического состава $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$ (соотношения взяты в мольных процентах). Для удаления адсорбированной воды порошки оксида алюминия предварительно прокаливали в течение 2 ч при температуре 500°C . Для приготовления композитов готовую эвтектическую смесь вместе с оксидом нагревали до 250°C , затем тщательно перемешивали при этой температуре в инертной атмосфере. Температура плавления чистой эвтектической смеси $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$ $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$. После остывания полученный композит измельчали в агатовой ступке и запаивали в ампулы из пирекса. Все работы проводились в сухом перчаточном боксе.

Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на импедансометре RLC E7-20 в диапазоне частот $20\text{ Гц--}1\text{ МГц}$. Значения проводимости рассчитывали на основе анализа их частотных зависимостей с помощью метода комплексного импеданса. Температуру системы измеряли термопарой хромель–алюмель и поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Для изучения характеристик импеданса и удельной ионной проводимости образцов, предварительно высушенные порошки бинарной соли $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$ и композита $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ прессовали в форме цилиндрических брикетов (диаметром 13 мм и толщиной 2 мм) при одном и том же давлении $400\text{ Бар}/\text{см}^2$. Полученные образцы хранились в сухом боксе в атмосфере аргона.

При измерении электропроводности учитывали сопротивление электродов и подводящих проводов. Все исследования проводили в атмосфере сухого аргона.

Для регистрации спектров (КРС) использовали конфокальный КР-микроскоп Senterra (“Брукер”, Германия). Технические характеристики конфокального КР спектрометра-микроскопа SENTERRA-785: лазер 532 нм (мощность — до 20 мВт); спектральный диапазон — $50\text{--}1600\text{ см}^{-1}$; разрешение — 2 см^{-1} ; используемый объектив микроскопа — $10\times$; время на регистрацию одного спектра — до 10 мин .

Спектры КР образцов в диапазоне температур $20\text{--}320^\circ\text{C}$ регистрировали с использованием специально сконструированной нагревательной приставки [12].

Термический анализ образцов проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Масса навесок $12 \pm 2\text{ мг}$. Разрешение весов 1 мкг . Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Точность измерения температуры составляет $\pm 1.5^\circ\text{C}$, энтальпии — $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании эвтектической смеси солей состава $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$ (рис. 1) на ДСК-кривой наблюдаются три эндотермических эффекта: при 132.8 и 156.9°C и плавление при 214.3°C . Энтальпия плавления составила $145.6\text{ Дж}/\text{г}$. Дополнительно провели термогравиметрический анализ, который показал потери массы меньше 1% , поэтому наличие воды в системе исключено (ДСК-анализ проводился несколько раз).

Как видно из рис. 1, добавки оксида алюминия оказывают существенное влияние на фазовые переходы в солевой матрице $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$. Влияние оксидного наполнителя на фазовые переходы ранее было отмечено для других композитов “соль–оксид” [13–15].

Для композита $0.5(\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается термический эффект при температуре 164.8°C , связанный с фазовым переходом между различными кристаллическими модификациями, и термический эффект плавления солевой матрицы при 214.8°C . При большем содержании оксида алюминия (0.7 мольной доли) прак-

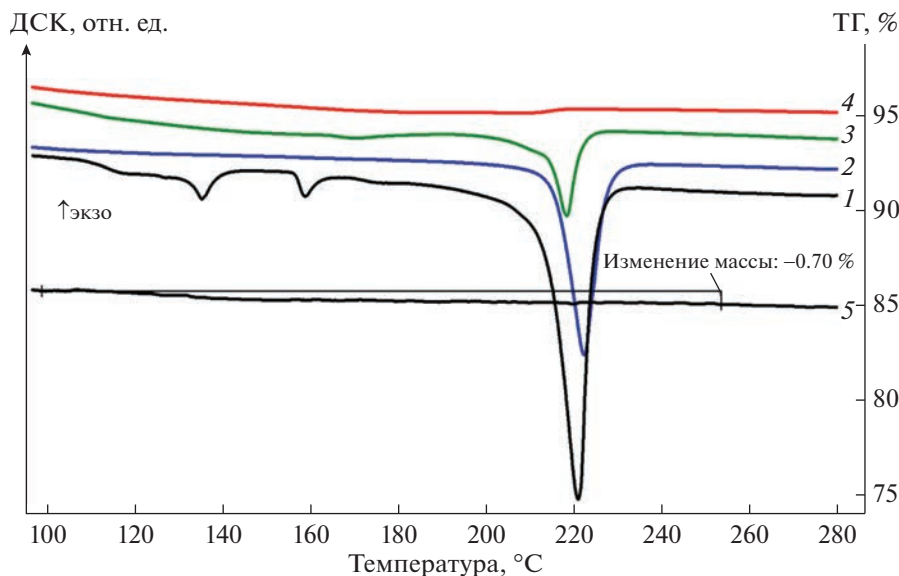


Рис. 1. Кривые ДСК $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ (1) и композитов $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.5\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3), $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4). ТГА $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ (5).

тически не регистрируются фазовые переходы, включая и фазовый переход плавления; заметен лишь незначительный перегиб на кривой ДСК при 211.8°C .

Сравнивая влияние Al_2O_3 разной модификации с одинаковым молярным содержанием (0.5), нужно отметить, что в отличие от γ -модификации, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не влияет на энтальпию плавления солевой матрицы (табл. 1). Для композита с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ регистрируется небольшое увеличение температуры плавления $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$.

Для композита $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ энтальпия плавления составила 53.8 Дж/г. Если считать кристалличность солевой компоненты как отношение энтальпии плавления солевой матрицы в композите к энтальпии плавления чистой эвтектики $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$, то доля кристалличности составила 37.0%. Уменьшение энтальпии плавления может быть связано с различными факторами, в частности с аморфизацией, нарушением структурного соответствия между кри-

сталлическими решетками контактирующих фаз солей, уменьшением кристалличности солей, разупорядочением солевой подрешетки композита, стабилизацией высокотемпературной фазы перхлората натрия.

Дополнительно был проведен термогравиметрический анализ, который показал, что при нагреве образца до 280°C уменьшение массы не превышает 1%, поэтому влияние воды в системе практически исключено (ДСК-анализ проводился несколько раз).

Таким образом, установлено, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в композитах $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--Al}_2\text{O}_3$ значительно сильнее влияет на энтальпию плавления эвтектики, чем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 2 представлены зависимости удельной электропроводности в логарифмической шкале от обратной температуры образцов $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из рисунка, чистая эвтектическая система $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ представлена двумя прямолинейными участками. Линейные температурные участки при $50\text{--}110$ и $130\text{--}180^\circ\text{C}$ подчиняются уравнению Аррениуса, что указывает на прыжковый механизм переноса ионов Li^+ и Na^+ . При температурах более 180°C происходит неконтролируемое изменение геометрии образца таблетки (переход из твердого в жидкое состояние), в связи с чем дальнейшее измерение достоверных значений удельной ионной проводимости не представлялось возможным.

Наиболее примечательными являются результаты температурной зависимости проводимости,

Таблица 1. Энтальпия фазового перехода (плавления) $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ в композитах $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5(\alpha,\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в случае композитов энтальпия приводится только на массу $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$)

Состав	H , Дж/г
$78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$	145.6
$0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	53.8
$0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	144.1

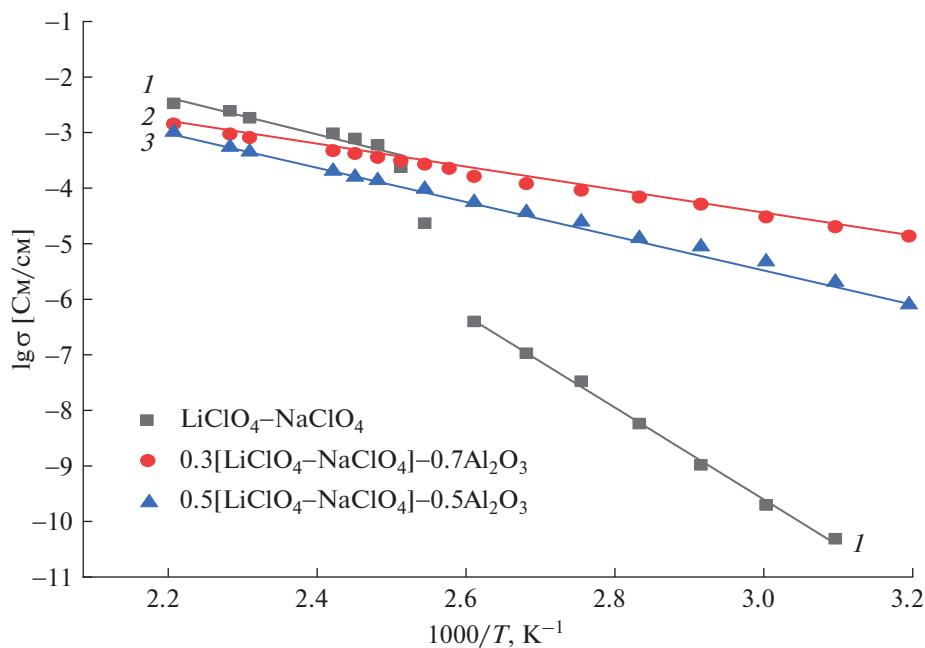


Рис. 2. Зависимость удельной ионной проводимости от температуры в композитах $(1 - x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$, $1 - x = 0$; $2 - x = 0.7$; $3 - x = 0.5$.

полученные в системе $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ в присутствии наполнителя Al_2O_3 , и характеризующиеся плавным участком фазового перехода. Максимальные значения удельной ионной проводимости наблюдаются в системе $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ с концентрацией $x = 0.7$ наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приведенные значения (табл. 2) также подтверждают, что наиболее оптимальные значения энергии активации ($E_{\text{акт}}$), ионной проводимости (σ) и предэкспоненциального множителя (A) в интервале температуры ($50\text{--}180^\circ\text{C}$) наблюдаются для композита $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Переходя к обсуждению результатов спектроскопических измерений, отметим, что для получения сведений о динамических взаимодействиях в исследуемых системах, мы в качестве информационных зондов использовали внутримолекулярные колебания перхлорат аниона, в частности анализ формы контура колебательной моды ν_1 , отвечающей полностью симметричному валентному колебанию аниона ClO_4^- [16]. При комнатной температуре для $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ (рис. 3) контур колебательной моды ν_1 характеризуется дублетной структурой, с положениями максимумов,

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения Аррениуса для исследуемых систем в интервале температур $323\text{--}453\text{ K}$

Образец	Линейные температур. участки	Интервал температур, K	σ , См/см (при T , K)	$E_{\text{ак}}$, кДж/моль	$\lg A$
$\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$	I	323–383	4.86×10^{-11} (323)	158.25 ± 0.18	1.18
	II	393–453	2.39×10^{-4} (403)	63.34 ± 1.23	0.69
$0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	I	323–453	5.77×10^{-6} (323)	57.19 ± 0.05	0.55
$0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	I	323–453	2.01×10^{-5} (323)	39.01 ± 0.08	0.21

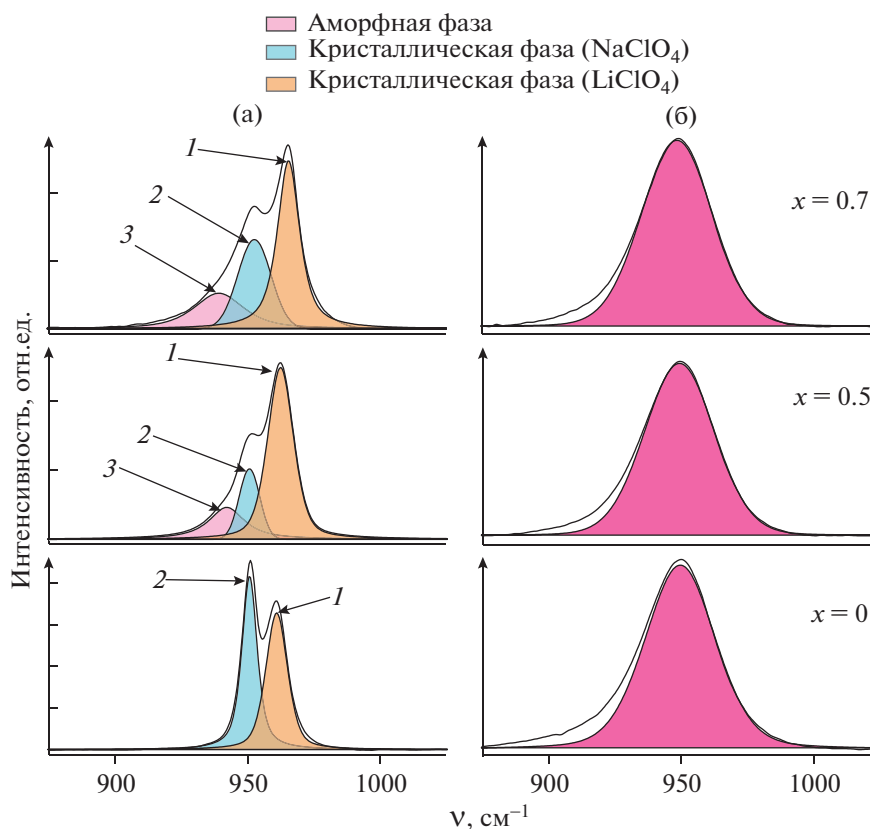


Рис. 3. Колебательные спектры композитов $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ в области полностью симметричного валентного колебания перхлорат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами $\nu_1 \sim 963$ (1), ~ 952 (2) и ~ 938 см^{-1} (3). T , °C: 25 (а), 250 (б).

близкими к максимумам в спектрах индивидуальных солей перхлората натрия и перхлората лития, т.е. эвтектика представляет собой смесь поликристаллов индивидуальных солей. Добавка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к появлению дополнительной широкой моды со стороны меньших волновых чисел с частотой колебания (938 см^{-1}). Интегральная интенсивность данной полосы увеличивается с ростом концентрации оксида. Наряду с этим заметно уменьшение относительной колебательной полосы ν_1 кристаллической фазы перхлората натрия (рис. 3а). Выше температуры плавления (рис. 3б), форма контура колебательной полосы ν_1 перхлорат-иона в композитах по сравнению с солевой эвтектикой не меняется.

Что касается соотношения интегральных интенсивностей компонент контуров полос в спектрах КР, приписываемых колебаниям ClO_4^- в подсистемах LiClO_4 и NaClO_4 , то оно слабо подвержено влиянию температуры. Иными словами, появление в спектре КР композита дополнительной компоненты с максимумом при ~ 938 см^{-1} , на наш взгляд, связано с локализацией части перхлорат ионов в приповерхностной области нано-

частиц оксида алюминия с образованием аморфной фазы. Примечательно отметить, что контур колебательной полосы $\nu_1(A)$ перхлорат-аниона в NaClO_4 в композите распадается на две компоненты с максимумами при ~ 950 и 938 см^{-1} , а отношение их интегральных интенсивностей по мере увеличения температуры вплоть до температуры плавления эвтектики меняется в пользу роста интенсивности низкочастотной компоненты (рис. 4). Это означает, что процесс разупорядочения молекулярных анионов (или аморфизация солевой фазы композита) преимущественно происходит за счет NaClO_4 .

Данный вывод также подтверждается температурно-фазовыми изменениями спектральных параметров (частоты и полуширины) колебательной полосы ν_1 перхлоратаниона.

Как видно из рис. 5, эти параметры испытывают скачкообразное изменение при фазовом переходе кристалл–расплав. А добавка оксида алюминия приводит к сглаживанию фазового перехода при температуре 130°C спектроскопических параметров контура колебаний ν_1 , относящихся к перхлорату натрия.

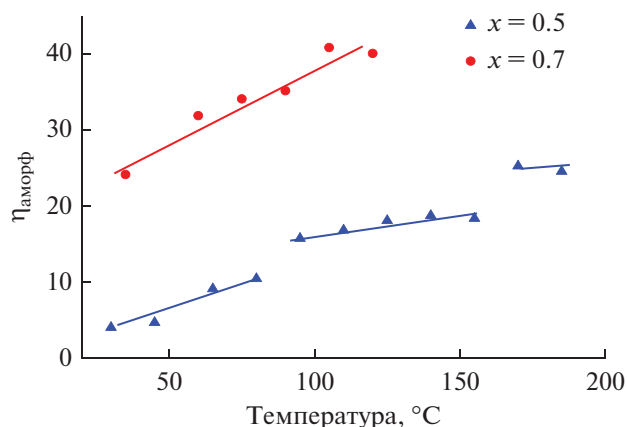


Рис. 4. Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности аморфной фазы ($\eta_{\text{аморф}}$) в области колебания ν_1 перхлорат-аниона в композите $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--}x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ при $x = 0.5$ и 0.7 ; ($\eta_{\text{аморф}} = I_{\text{аморф}} / (I_{\text{аморф}} + I_{\text{NaClO}_4} + I_{\text{LiClO}_4})$).

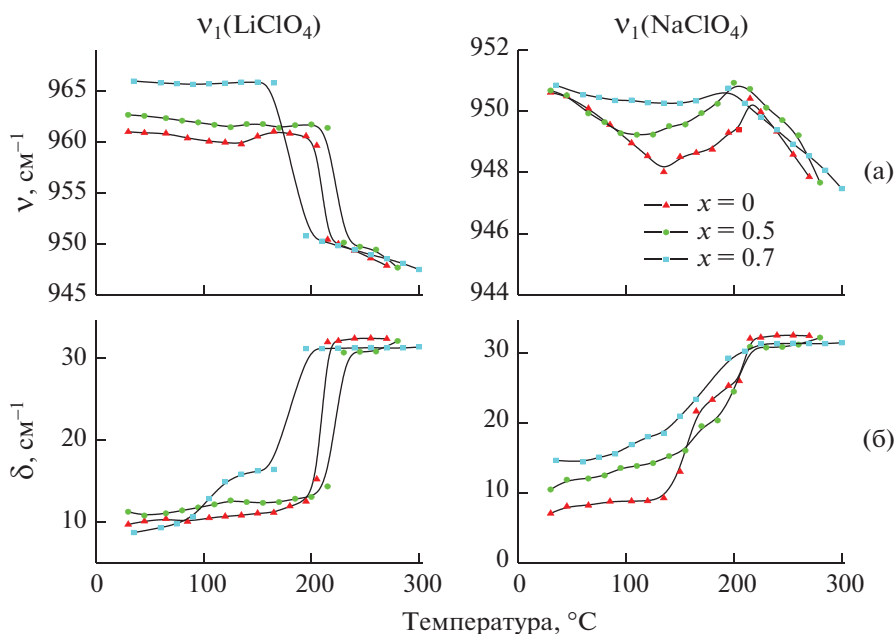


Рис. 5. Зависимости частот ν и полуширин δ компонент $\nu_1 \sim 963 \text{ см}^{-1}$ (а) и $\nu_1 \sim 952 \text{ см}^{-1}$ (б) в композитах $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при температурах 130°C для системы $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{ЭВТ}}$ наблюдается заметный скачок проводимости (рис. 2) и существенные изменения частот и полуширин полос в спектре КРС в частотной области, отвечающей колебанию $\nu_1(A)$ перхлорат-аниона в NaClO_4 (рис. 5). Наблюдаемый на кривых ДСК эндотермический эффект при 130°C можно связать с началом процессов разупорядо-

чения (аморфизации), имеющими место на контактной границе микрокристаллических перхлоратов лития и натрия исследуемой системы. Причем, в силу большей поляризующей способности катиона лития, эти эффекты наиболее отчетливо должны проявляться на внутренних колебаниях перхлорат-аниона в NaClO_4 . Иными словами, наблюдаемые на кривых ДСК эндотермические эффекты при ~ 130 и $\sim 165^\circ\text{C}$ могут быть связаны с началом процесса аморфизации и, соответственно, возникновением предплавильной области в

межзеренных границах эвтектической системы $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$.

Также показано, что при добавке наноразмерного оксида алюминия происходит существенное изменение микроструктуры композита $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с бинарной солевой системой. Максимальные значения удельной ионной проводимости 2.01×10^{-5} См/см (при 323 К) наблюдаются в композите $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выявлено, что в композите наличие нано- Al_2O_3 приводит к появлению в системе аморфной фазы перхлората натрия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duan, Y., Bai, X., Yu, T., Rong, Y., Wu, Y., and Wang, X., Research progress and prospect in typical sulfide solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105382. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105382>
2. Han, L., Lehmann, M.L., Zhu, J., Liu, T., Zhou, Z., Tang, X., Heish, C.Te, Sokolov, A.P., Cao, P., Chen, X.C., and Saito, T., Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Frontiers in Energy Research*, 2020, p. 1. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00202>
3. Пантюхина, М.И., Плаксин, С.В., Саётова, Н.С., Расковалов, А.А. Новый твердый электролит $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($x = 0\text{--}0.5$) для литиевых источников тока. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1543. [Pantyukhina, M.I., Plaksin, S.V., Saetova, N.S., and Raskovalov, A.A., New solid electrolyte $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($x = 0\text{--}0.5$) for lithium power sources, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1269.]
4. Joos, M., Conrad, M., Moudrakovski, I., Terban, M.W., Rad, A., Kaghazchi, P., Merkle, R., Dinnebier, R.E., Schleid, T., and Maier, J., Ion Transport Mechanism in Anhydrous Lithium Thiocyanate LiSCN Part II: Frequency Dependence and Slow Jump Relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 24, p. 20198. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>
5. Liang, C.C., Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1289.
6. Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Y.G., *Nanocomposite Alkali-Ion Solid Electrolytes, Advanced*

Nanomaterials for Catalysis and Energy, 2022, p. 393. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>

7. Chen, L., Cros, C., Castagnet, R., and Hagenmuller, P., Electrical conductivity enhancement in an eutectic system containing dispersed second phase particles, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 31, p. 209.
8. Рабаданов, К.Ш., Гафуров, М.М., Кубатаев, З.Ю., Амиров, А.М., Ахмедов, М.А., Шабанов, Н.С., Атаев, М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 750. [Rabadanov, K.S., 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 $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 573.]
9. Закирьянова, И.Д., Николаева, Е.В., Бове, А.Л., Антонов, Б.Д. Электропроводность и спектры комбинационного рассеяния света дисперсных систем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--расплав Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--NaCl}$. *Расплавы*. 2018. № 1. С. 80. <https://doi.org/10.7868/S0235010618010097>
10. 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 $\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3\text{--R}$ ($\text{R} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) and $(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites in various temperature condition and phase states, *Spectrochim. Acta*, 2021, vol. 257, p. 119765.
11. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Y.G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
12. Gafurov, M.M. and Rabadanov, K.S., High-temperature vibrational spectroscopy of molten electrolytes, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2022, p. 1. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2048305>
13. Sulaiman, M., Che Su, N., and Mohamed, N., Sol-gel synthesis and characterization of $\beta\text{-MgSO}_4\text{:Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--MgO}$ composite solid electrolyte, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 443. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1854-3>
14. Wu, Cheng-Wei, Ren, Xue, Zhou, Wu-Xing, Xie, Guofeng, and Zhang, Gang, Thermal stability and thermal conductivity of solid electrolytes, *APL Materials*, 2022, vol. 10, p. 040902. <https://doi.org/10.1063/5.0089891>
15. Amirov, A.M., Suleymanov, S.I., Gafurov, M.M., Ataev, M.B., and Rabadanov, K.S. Study of the $\text{MNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites by differential scanning calorimetry, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, vol. 147, p. 9283. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11256-0>
16. Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (пер. с англ.). М.: Мир, 1991. С. 536. [Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience, 1991. p. 536.]