

УДК 541.13

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

З.Ю. Кубатаев*, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.А. Ахмедов, А.М. Амиров

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, АЦКП ИФ, Махачкала, Россия

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

Поиск композитных электролитов с высокой ионной проводимостью является важным направлением в области ионики твердого тела [1]. Композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов не всегда характеризуются высокими значениями удельной ионной проводимости [2].

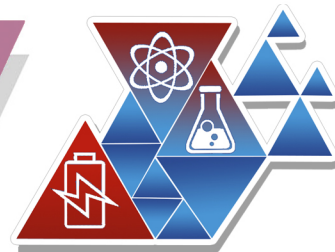
Наиболее популярным способом получения композитных электролитов состава «соль - оксид» является керамическая методика [3]. Недостатками керамической методики являются: проблема неравномерного распределения частиц наполнителя в расплаве соли вследствие их выпадения в осадок в жидкой фазе. Поэтому керамическим методом редко удается получить однофазный композит с мезопористой структурой. Кроме того, следует учесть возможное термическое разложение соли при плавлении в процессе керамического спекания.

Другим методом, способствующим равномерному распределению элементов на наноуровне, уменьшению размера частиц, формированию мезопористой структуры и получению однофазного материала, является механоактивация [4].

В качестве исследования в данной работе были выбраны композиты на основе нитрата и перхлората калия допированные оксидом алюминия (γ - Al_2O_3).

Для приготовления композитов были использованы нитрат и перхлорат калия (х.ч., «Экрос») и нанокристаллический оксид алюминия γ - Al_2O_3 (SigmaAldrich) с величиной удельной поверхности $S_{\text{spec}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 20 \text{ нм}$. KNO_3 при $T = 403 \text{ К}$ переходит из устойчивой α -фазы (KNO_3 -II) в высокотемпературную β -фазу (KNO_3 -I), а при охлаждении до 397 К возможно образование метастабильной сегнетоэлектрической γ -фазы (KNO_3 -III) [5]. Температура плавления нитрата калия $607,15 \text{ К}$. KClO_4 - бесцветное кристаллическое вещество, кристаллы имеют ромбическую (β -) форму. При $572,65 \text{ К}$ происходит переход в кубическую (α -) форму. Плавится с разложением при температуре $793,15 \text{ К}$.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) индивидуальной соли и композиционных систем использовали конфокальный КР микроскоп Senterra при лазерном возбуждении на $\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью лазера



20 мВт. Спектральный диапазон $75\text{--}1530\text{ см}^{-1}$, используемый объектив микроскопа – 10х; число сканов – 20.

Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на импедансметре RLC E7-20 в диапазоне частот 20 Гц – 1 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 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Механоактивацию (МА) проводили с помощью лабораторной шаровой мельницы МЛ-1 (ВНИР, Россия). Время МА в вибрационном режиме для исследуемых систем составило 120 минут.

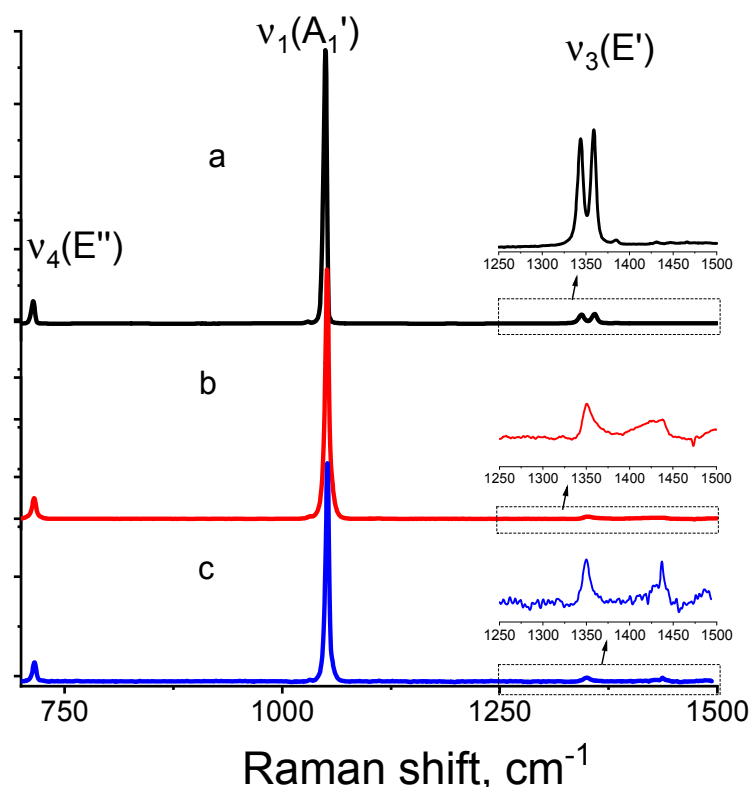
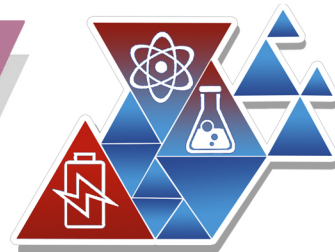


Рисунок 1. Спектры КРС KNO_3 (a) и композитов $0,5\text{KNO}_3\text{--}0,5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных по керамической методике (b) и после механической активации (c) [6].

На рис. 1. представлены спектры чистого нитрата калия и композитов $0,5\text{KNO}_3\text{--}0,5\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных различными методами. Как мы видим спектры КРС для композитов, приготовленных по керамической методике и методом МА практически идентичны [6]. Из этого можно сделать вывод, что метод МА достаточно эффективен для получения композитов на основе термически не устойчивых солей. Тем самым получать твердые композиционные электролиты с высокой ионной проводимостью. Это подтверждается данными по исследова-



нию ионной проводимости систем $0,5\text{KNO}_3\text{-}0,5\text{Al}_2\text{O}_3$, где проводимость композита полученного по керамической методике при $T = 373\text{ К}$ и $T = 473\text{ К}$ составляет $1,2 \times 10^{-5}$ и $3 \times 10^{-3}\text{ См/см}$, соответственно, а энергия активации составляет $0,77\text{ эВ}$. А при использовании **МА** для композита $0,5\text{KNO}_3\text{-}0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ полученные значения удельной ионной проводимости ($3,8 \times 10^{-5}\text{ См/см}$ при $T = 373\text{ К}$ и $2 \times 10^{-3}\text{ См/см}$ при $T = 473\text{ К}$) и энергии активации ($0,65\text{ эВ}$), сопоставимы между собой.

На рис. 2. представлены спектры КРС композита $(1-x)\text{KClO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области полносимметричного колебания $\nu_1(\text{A})$ перхлорат аниона снятых при комнатной температуре (а) и его температурная зависимость (б). Из рисунка видно, что при малых концентрациях оксида алюминия существенного влияния на структуру соли оксид алюминия не оказывает.

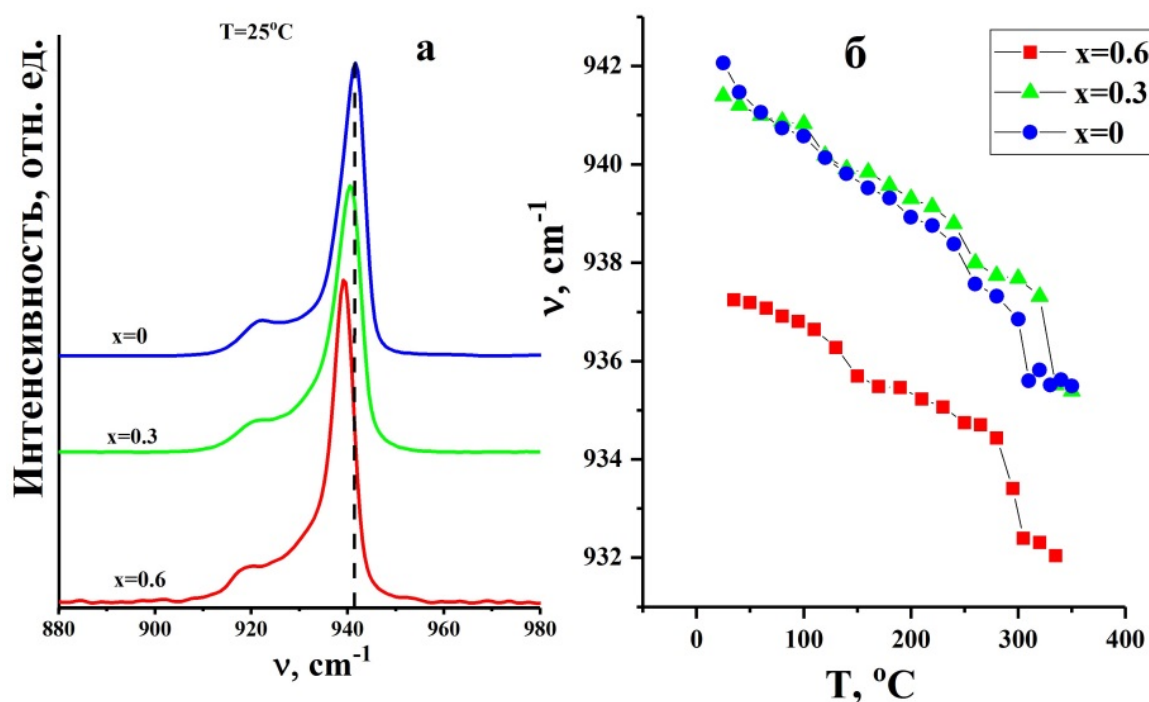


Рисунок 2. Спектры КРС композитов $(1-x)\text{KClO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ снятых при $T=25^\circ\text{C}$ в области полносимметричного колебания $\nu_1(\text{A})$ (а) и его температурная зависимость (б).

При больших концентрациях $x=0,6$ наблюдается сдвиг $\nu_1(\text{A})$ в низкочастотную область, а также незначительное уширение полосы. Исходя из наших предыдущих работ [7] мы можем предположить, что происходит некое разупорядочение в солевой подсистеме под влиянием наноразмерного оксида алюминия. Данное предположение подтверждается ростом ионной проводимости при $x=0,6\text{Al}_2\text{O}_3$ рис.2.

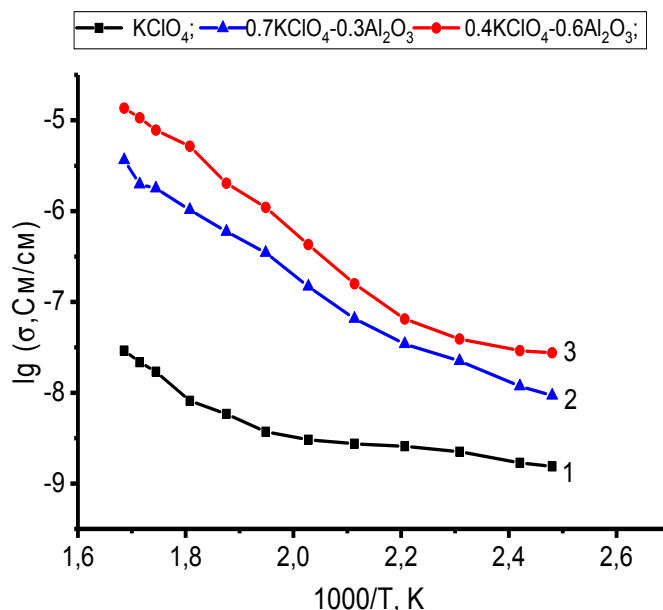
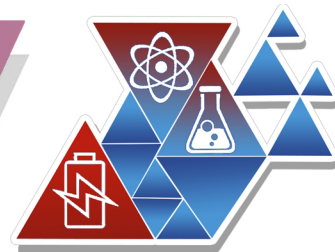


Рисунок 3. Температурная зависимость удельной ионной проводимости в KClO_4 (1) и в его композитах: $0,7\text{KClO}_4\text{-}0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) и $0,4\text{KClO}_4\text{-}0,6\text{Al}_2\text{O}_3$ (3).

Как мы видим из рис. 3. в исследуемых композитах $0,7\text{KClO}_4\text{-}0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0,4\text{KClO}_4\text{-}0,6\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных после механоактивации в течении 120мин (МА) наблюдается увеличение ионной проводимости уже на три порядка в сравнении с исходным электролитом - KClO_4 .

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центр РАН.

Список литературы

1. Aziam H., Larhrib, B., Hakim, Ch. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. V. 167. P. 112694.
2. Hu Q., Sun, Zh., Nie, L. // Materialstoday Energy. 2022. V. 27. P. 101052.
3. Улихин А.С., Новожилов Д.В., Хуснутдинов В.Р. // Электрохимия. 2022. Т. 58. С. 380.
4. Leonardi M., Villacampa, M., Menéndez, J.C. // Chemical Science. 2018.V. 9. P. 2042.
5. Атаев М.Б., Гафуров, М.М., Эмиров, Р.М. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58 (12). С. 2336.
6. Ахмедов М.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. Труды 16-го Совещания с международным участием. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича (1928-1993). Черноголовка, 2022. С. 55–56.
7. Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh. // Applied Spectroscopy Reviews. 2022. V. 57. P. 2048305.