

19,11

Анализ системы $\text{KNO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии

© А.М. Амиров, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов

Аналитический центр коллективного пользования ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: malik52@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.
В окончательной редакции 3 марта 2016 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы структурные и термодинамические свойства нитрата калия KNO_3 и его композитов с наноразмерным оксидом алюминия Al_2O_3 . Показано, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется аморфная фаза. Соответствующий ей тепловой эффект регистрируется при 316°C . Установлено, что с возрастанием доли оксида алюминия уменьшаются теплоты фазовых переходов нитрата калия.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН.

1. Введение

Композиционные твердые электролиты — особый класс твердофазных гетерогенных материалов, обладающих повышенной ионной проводимостью. Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств эти материалы представляются перспективными для использования в различных электрохимических устройствах.

Эффект увеличения ионной проводимости ионных соединений при гетерогенном допировании инертным оксидом был впервые обнаружен Лиангом [1]. Интерес к исследованиям подобных систем возрастает как в связи с возможностью совершенствования методик синтеза композиционных твердых электролитов (ионная соль + оксид), так и в связи с перспективами проведения комплексного изучения их физико-химических свойств при варьировании состава ионной соли и оксида, температурного режима и фазового состояния композиционной системы [2–4].

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 частиц оксида. Такая информация будет способствовать выявлению причин роста ионной проводимости в композитных системах. Заметим, что и в жидкофазных электролитах допирование инертными оксидами влияет на структурно-динамические и ионпроводящие свойства электролитов [5–7], и в этом плане влияние твердого наполнителя носит универсальный характер.

Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением и микроструктурными изменениями композиционной системы, проявляются в области фазовых переходов солевой подсистемы композита. Поэтому в

окрестности температур фазовых переходов наблюдаются легко измеряемые экспериментально изменения энтальпии и энтропии кристалла, наличие межфазных границ (соль—оксид) также вносит вклад в дефектность кристалла, что отражается на изменении термодинамических параметров фазовых переходов.

Таким образом, исследуя термодинамику фазовых переходов в композитах, можно извлечь информацию о дефектности ионного компонента в композите. Теплота фазовых переходов может служить мерой беспорядка решетки, а изменение температуры — индикатором изменений термодинамических параметров вещества.

Нитраты щелочных металлов — удобная модельная система для изучения влияния кристаллохимических факторов на ориентационное разупорядочение анионной подрешетки и связанный с ним перенос катионов.

Гетерофазное допирование может привести к заметным изменениям структуры и термодинамических свойств ионного компонента. Было показано, что в нитратах [3,4,8–11] гетерогенное допирование приводит к образованию метастабильных фаз, характеризующихся ориентационным разупорядочением анионов и, следовательно, обладающих высокой ионной проводимостью. Композиты $\text{KNO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ не были изучены во всей области составов, однако сравнительное исследование чистого KNO_3 и композита $0.5\text{KNO}_3\text{—}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ было проведено авторами [10]. При этом было установлено, что проводимость KNO_3 при гетерогенном допировании увеличивается и отсутствует скачок проводимости, связанный с фазовым переходом, в чистом KNO_3 .

2. Эксперимент

Для синтеза композитов $\text{KNO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ были использованы нитрат калия (квалификация хч, „Экрос“), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%, размерность $\sim 20\text{ nm}$, „ABCR“). Кривые ДСК

(ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия) измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter („NETZSCH“) при скорости нагрева 10 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы „NETZSCH“.

3. Результаты и обсуждение

Нами были исследованы термодинамические параметры фазовых переходов нитрата калия в композитах методом ДСК. Значения температур (T_i) и энтальпий (H_i) фазовых переходов в чистом нитрате калия согласуются с литературными данными [12,13]. Численные значения T_i и H_i для KNO_3 и композитов $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$ (в пересчете на массу KNO_3) приведены в таблице, где $T_1(H_1)$ — температура (энтальпия) фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в KNO_3 , $T_2(H_2)$ — температура (энтальпия) плавления KNO_3 . При первом нагревании (непосредственно после смешивания исходных компонентов) значения H_i композитов не сильно отличаются от величин H_{i0} , где H_{i0} — соответствующие значения чистого KNO_3 .

После прогрева в течение 30 min при 360°C (что на 26°C выше температуры плавления KNO_3) значения H_i заметно уменьшаются (рис. 1).

На рис. 2, *a* и *b* показаны концентрационные зависимости температур и энтальпий фазовых переходов KNO_3 в исследованных нанокompозитах. Температуры фазовых переходов нитрата калия, в том числе плавления, практически не зависят от x и остаются постоянными. В отличие от T_i соответствующие энтальпии резко уменьшаются с ростом x . При $x \geq 0.7$ на кривых ДСК не остается ни одного теплового эффекта, указывающего на присутствие в композите кристаллического нитрата калия.

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

x , mol.%	T_i , °C		H_i , J/g	
	T_1	T_2	H_1	H_2
Свежеприготовленные образцы (первый нагрев)				
0	129.4	334.2	51.94	93.23
15	130.4	332.8	47.92	68.83
30	131.0	333.0	43.60	67.66
50	131.2	332.6	41.94	59.09
70	131.5	332.4	40.63	52.67
Образцы, прогретые в течение 30 min при 360°C				
0	128.9	333.8	50.61	92.34
15	127.2	329.9	28.67	68.22
30	131.1	333.3	17.09	67.29
50	132.2	332.0	5.30	17.75
70				

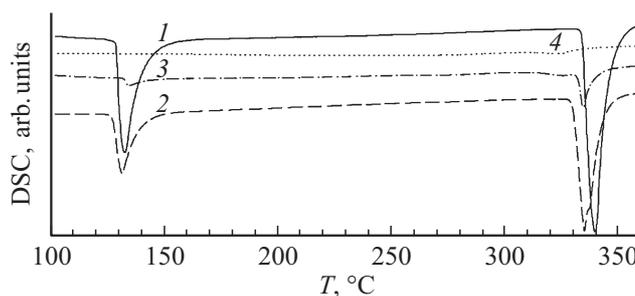


Рис. 1. Кривые ДСК композитов $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$, прогретых при 360°C в течение 30 min. Концентрации Al_2O_3 $x = 0$ (1), 0.15 (2), 0.5 (3), 0.7 (4).

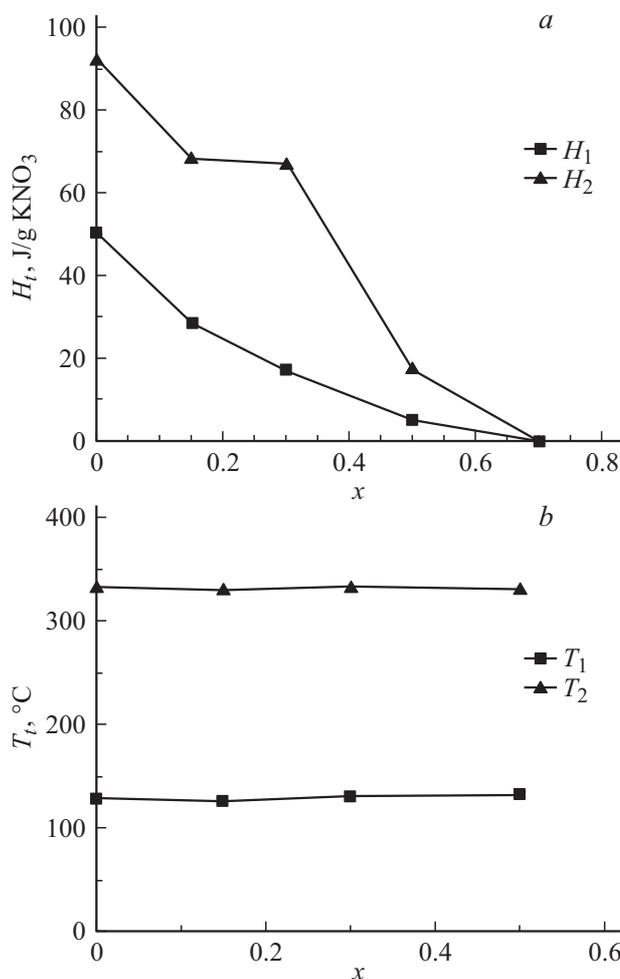


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпий (а) и температур (b) фазовых переходов в композитах $(1-x)KNO_3-xAl_2O_3$.

Параллельно с уменьшением энтальпии фазовых переходов, связанных с наличием кристаллического KNO_3 , на кривых ДСК композитов появляется новый пик, соответствующий тепловому эффекту в области 316°C. Мы полагаем, что данный пик отвечает аморфной фазе нитрата калия, локализуемой вблизи поверхности частиц наполнителя.

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые эффекты обусловлены поверхностным взаимодействием, был приготовлен композит $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ с большими ($\sim 5\ \mu\text{m}$) частицами Al_2O_3 , т.е. с малой величиной удельной поверхности. В этом случае аномального уменьшения тепловых эффектов не наблюдалось, несмотря на то что композит был приготовлен в тех же условиях, в которых синтезировались другие образцы.

Следует также отметить, что процесс аморфизации в композитной системе зависит от степени механической обработки исходных компонентов. Если исходные компоненты не перемешаны, то процесс поверхностного взаимодействия начинается в точке плавления нитрата калия, о чем свидетельствует появление экзотермического эффекта. При плавлении происходит жидкофазное растекание, сопровождаемое выделением теплоты смачивания. При повторном нагреве того же образца кривые ДСК соответствуют смеси остаточной кристаллической и аморфной фаз. Если исходные компоненты перемешать более тщательно, то процесс поверхностного взаимодействия и самодиспергирования идет с заметной скоростью и при температурах ниже температуры плавления, т.е. когда нитрат калия находится в кристаллическом состоянии. Иными словами, при механическом перемешивании возможно твердофазное растекание солевой подсистемы с образованием аморфной фазы, т.е. происходит механохимическая активация перехода из кристаллического состояния в аморфное.

Возможной причиной спонтанной аморфизации нитрата калия в композитах $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при жидкофазном и твердофазном растекании может служить релаксация упругих напряжений, возникающих в объеме ионной соли KNO_3 , локализованной на поверхности и в порах оксидной матрицы. Если между кристаллическими решетками контактирующих фаз нет структурного соответствия, то вклад упругой энергии становится существенным. Кроме того, в нанопорах частицы KNO_3 адгезионно связаны с окружающими пору случайно ориентированными поверхностями оксида, что должно привести к существенной микродоменизации частиц и дополнительному росту избыточной энергии. По-видимому, в этом случае возможна структурная релаксация путем спонтанной аморфизации ионной соли.

4. Заключение

Установлено, что в композитах $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с возрастанием доли инертного наполнителя уменьшаются энтальпии фазовых переходов нитрата калия (как перехода $\alpha \rightarrow \beta$, так и плавления соли). Данный факт может быть обусловлен снижением доли кристаллического нитрата калия в нанокompозитах, вызванным аморфизацией соли.

Список литературы

- [1] C.C. Liang. *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1289 (1973).
- [2] Н.Ф. Уваров. *Успехи химии* **76**, 454 (2007).
- [3] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев. *ЖСХ* **56**, 481 (2015).
- [4] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. *ФТТ* **57**, 2011 (2015).
- [5] A.J. Bhattacharyya, J. Maier. *Adv. Mater.* **16**, 811 (2004).
- [6] C. Pfaffhuber, M. Göbel, J. Popovic, J. Maier. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18 318 (2013).
- [7] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров. *ЖПС* **80**, 781 (2013).
- [8] S.N. Reddy, A.S. Chary, K. Saibabu, T. Chiranjivi. *Solid State Ionics* **34**, 73 (1989).
- [9] P.S. Anantha, K. Hariharan. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1131 (2003).
- [10] N.F. Uvarov, E.F. Hairtdinov, I.V. Skobelev. *Solid State Ionics* **86-88**, 577 (1996).
- [11] N.F. Uvarov, P. Vanek, Yu.I. Yuzyuk. *Solid State Ionics* **90**, 201 (1996).
- [12] Н. Парсонидж, Л. Стевли. *Беспорядок в кристаллах. Ч. 1 / Под ред. Г.Н. Жижина. Мир, М. (1982). 434 с.*
- [13] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. Химия, Л. (1991). 432 с.*