

09,07

Исследование солевой системы $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3\text{—LiClO}_4$

© А.М. Амиров, М.А. Ахмедов, З.Ю. Кубатаев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, М.В. Кадиев

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
Институт физики им. Х.И. Амирханова, Аналитический центр коллективного пользования,
Махачкала, Россия

E-mail: aamirov@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2024 г.

Принята к публикации 24 сентября 2024 г.

Нитратная эвтектика $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ была исследована при различных добавках перхлората лития методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии, получены данные по электропроводности. Обнаружено, что добавление перхлората лития в нитратную эвтектику приводит к увеличению удельной ионной проводимости тройной солевой системы. Установлено, что с увеличением добавки LiClO_4 уменьшается пик плавления эвтектики $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ и для состава с исходным содержанием 0.5LiClO_4 не регистрируется фазовый переход эвтектики $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$, что связано с протеканием реакции обмена между нитратом калия и перхлоратом лития с образованием KClO_4 и LiNO_3 . Данный вывод подтверждается рентгенодифракционным анализом системы и по спектрам комбинационного рассеяния, из которых следует, что при увеличении добавки LiClO_4 уменьшается пик полносимметричного валентного колебания $\nu_1(\text{KNO}_3)$ и наблюдается пик $\nu_1(\text{KClO}_4)$. При добавке 0.5 мольной доли LiClO_4 полностью исчезает пик $\nu_1(\text{KNO}_3)$.

Ключевые слова: нитраты и перхлораты щелочных металлов, тройная система, фазовые переходы, комбинационное рассеяние, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59343.235

1. Введение

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Например, при получении электролизом многих активных металлов, для синтеза различных функциональных материалов и др. [1–6]. Эвтектические смеси нитратов щелочных металлов используются в солнечной энергетике [7–9]. Нитраты и перхлораты используются также для синтеза твердых композитных электролитов состава „соль—оксид“ [10–14].

Основной недостаток твердых электролитов связан с относительно низкой ионной проводимостью при комнатной температуре. Известно, что ионная проводимость в солевых системах может быть индуцирована как подвижными катионами, так и анионами. Хотя проводимость в системах аккумуляции энергии, как правило, обусловлена движением катионов металла, тем не менее, информация о подвижности анионной подсистемы может оказаться крайне важной для поиска путей повышения катионной проводимости электролитов. Наиболее сильные межчастичные взаимодействия в твердых электролитах связаны с кулоновскими катион-анионными взаимодействиями. Эти взаимодействия приводят к образованию контактных ионных пар, способных к переносу заряда, или малоподвижных ион-ассоциированных комплексов. В этой связи исследование тройных солевых систем с различными анионами в определенной степени проливают свет на динамиче-

ские особенности анионных подсистем и способствуют поиску путей повышения катионной подвижности в многокомпонентных твердых электролитах.

Несмотря на большое количество публикаций по фазовым равновесиям в разных солевых смесях, системы, содержащие различные ионы (разные катионы и анионы), изучены гораздо меньше, и потому исследования многокомпонентных солевых систем представляют значительный интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения. Вместе с тем имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена в так называемых взаимных системах приводит к целому ряду существенных особенностей. В свете сказанного представляют интерес исследования многокомпонентных солевых систем, содержащих различные анионы.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок перхлората лития LiClO_4 на нитратную эвтектику $0.42\text{LiNO}_3\text{—}0.58\text{KNO}_3$ методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, колебательной спектроскопии и измерения электропроводности.

2. Методика эксперимента

Для приготовления солевой системы $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3\text{—LiClO}_4$ различных составов были использованы соли: нитрат лития (х. ч., „Экрос“), нитрат

калия (х.ч., „Экрос“) и перхлорат лития (ос.ч, Sigma Aldrich). Все работы при подготовке исследуемых образцов проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной атмосфере аргона особой чистоты (99.9999 mass%). Исходные соли LiNO_3 , KNO_3 и LiClO_4 обезвоживали в течение 2 суток путем нагрева при температуре 423 К и откачки в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па, затем помещали в перчаточный вакуумный бокс (Plas-Labs, США).

Методы исследования. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на приборе STA 449 F3 Jupiter („NETZSCH“, Германия) от комнатной температуры до заданной при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Масса навесок 10 ± 1 мг. Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам (In, RbNO_3 , KNO_3 , KClO_4 , Ag_2S_4). Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Точность измерения температуры составляет ± 1.5 К. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы „NETZSCH“.

Рентгеновские дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Образцы представляли собой мелкозернистый порошок, дополнительного истирания пробы не производилось. Готовая проба в виде порошка помещалась в температурную приставку Anton-Paar ТТК-450, где вначале в постоянном вакууме форвакуумного насоса нагревалась до температуры 120°C и выдерживалась в течении двух часов для дополнительной дегидратации образцов, а затем, охладив до комнатной температуры, проводились измерения. Параметры съемки были следующие: схема фокусировки лучей — стандартная, по Бреггу–Бретано; напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА; длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406$ Å; никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке; сканирование Θ – 2Θ диапазон — 15–100°, шаг сканирования — 0.01°, время экспозиции на одну точку — 20 с. Измерения проводились при двух температурах: комнатной, $T = 25^\circ\text{C}$ (298 К), и $T = 120^\circ\text{C}$ (393 К).

Предварительная обработка полученных дифрактограмм производилась на программном обеспечении, поставляемом вместе с дифрактометром и включала в себя: сглаживание, вычитание фона, учет и вычитание вклада $\text{CuK}\alpha_2$, поиск пиков, учет систематической ошибки в положениях пиков. Для поиска соответствующих фаз в образцах использовалась программа Search match из комплекта программ Shimadzu, которая проводила поиск по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 310 000 статей.

Исследование удельной ионной проводимости проводили методом спектроскопии с помощью потенциостатогальваностата Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (Electrochemical Instruments, Россия) в интервале температур 333–398 К

в среде аргона с использованием двухзондовой ячейки с графитовыми электродами площадью 0.25 cm^2 , расположенными на расстоянии 0.4 см друг от друга. Значения сопротивления были получены в частотном диапазоне с 1 МГц до 1 Гц с амплитудой прикладываемого сигнала от 0.04 до 1 В.

По участкам линейной зависимости $1000/T - \lg \sigma$, подчиняющейся уравнению Аррениуса (1), методом наименьших квадратов определяли угловой коэффициент (b), из которого была определена энергии активации (2):

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

$$E_a = -b \cdot R \quad (2)$$

где σ — удельная электрическая проводимость, S/m; E_a — энергия активации, кJ/mol (или eV); T — температура, К; A — коэффициент, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул (энергетический барьер); R — универсальная газовая постоянная (8.31 J/(mol · K)).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном КР-микроскопе Senterra („Bruker“, Германия). Измерения КРС-спектров проводились от комнатной температуры до 350°C на сконструированной нами термоприставке для конфокального спектрометра [15] с лазерным возбуждением ($\lambda = 532 \text{ nm}$ и мощностью 20 mW), спектральный диапазон измерения 50–1500 cm^{-1} с разрешением 3–5 cm^{-1} , время интегрирования каждого скана 20 с. Образцы запаивались в ампулы из пирекса, предварительно откачав из них воздух и влагу с помощью вакуумного насоса при температуре 373 К.

Для получения истинных контуров полос производилось разложение спектров исходных сложных контуров полос спектров на индивидуальные составляющие, форма которых аппроксимировалась кривыми вида свертки функций Гаусса и Лоренца. 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.

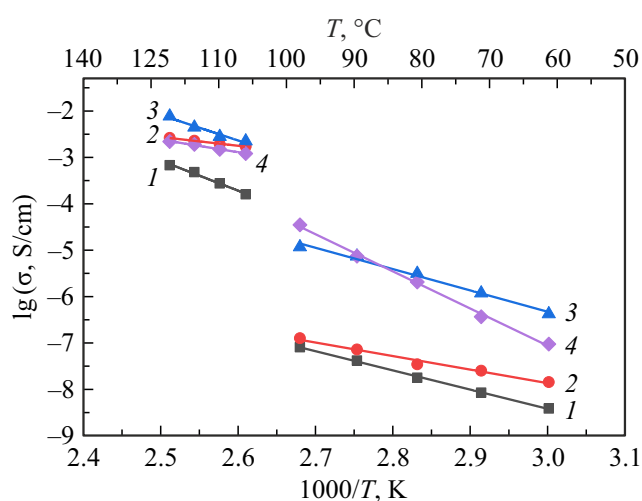
3. Результаты и их обсуждение

3.1. Электропроводность

Исследование удельной ионной проводимости эвтектики $0.42\text{LiNO}_3-0.58\text{KNO}_3$ (далее в тексте $(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{эвт}}$) и тройных солевых систем $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{эвт}}-x\text{LiClO}_4$ проводили от 333 до 398 К, поскольку при температурах выше 398 К наблюдалось размягчение образца с неконтролируемым изменением его геометрии.

Таблица 1. Удельная ионная проводимость и энергия активации $(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{eut}}$ и в системе $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{eut}}\text{--}x\text{LiClO}_4$

Состав	Температурные участки, К					
	333–373			383–398		
	$\sigma \cdot 10^{-5}$, S/cm	E_a , eV	log A	$\sigma \cdot 10^{-3}$, S/cm	E_a , eV	log A
0.42LiNO ₃ –0.58KNO ₃	0.052	0.82 ± 0.01	1.38	0.67	1.28 ± 0.04	2.57
0.9(LiNO ₃ KNO ₃) _{эвт} –0.1LiClO ₄	0.01	0.58 ± 0.02	0.12	2.63	0.37 ± 0.01	0.77
0.8(LiNO ₃ –KNO ₃) _{эвт} –0.2LiClO ₄	9.72	0.91 ± 0.03	2.01	7.70	1.09 ± 0.03	2.46
0.7(LiNO ₃ –KNO ₃) _{эвт} –0.3LiClO ₄	3.50	1.28 ± 0.03	2.83	2.19	0.53 ± 0.02	1.41

**Рис. 1.** Температурная зависимость удельной ионной проводимости эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ (1) и тройных солевых систем: $0.9(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.1\text{LiClO}_4$ (2), $0.8(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.2\text{LiClO}_4$ (3) и $0.7(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.3\text{LiClO}_4$ (4).

Представленные данные на рис. 1 для эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ и тройных солевых систем $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}x\text{LiClO}_4$ характеризуются скачкообразным ростом удельной ионной проводимости (УИП) при температурах выше ~ 393 К и двумя линейными участками, подчиняющимися уравнению Аррениуса.

Наличие структурного фазового перехода и образования метастабильной структуры нитрата калия детально изучено в [10–13]. В случае тройной солевой системы $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{LiClO}_4$, сведений о проводимости и её структурных особенностях не известны. Можно предположить, что наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости проводимости связаны с изменениями в кристаллических решетках компонент тройной системы, конкурирующими процессами взаимодействия между нитрат- и перхлорат-анионами и катионами при вариации температуры и концентрации LiClO_4 .

В табл. 1 для линейных участков, подчиняющихся уравнению Аррениуса (рис. 1), определены значения энергии активации (E_a).

Максимальное значение энергии активации (1.28 eV) наблюдается при 333–373 К (табл. 1) для системы $0.7(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.3\text{LiClO}_4$, тогда как в линейном участке при 383–398 К невысокое значение E_a (0.53 eV). При 333–373 К линейные участки для $(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}$ и $0.9(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.1\text{LiClO}_4$ демонстрируют относительно невысокие значения E_a и константы log A в сравнении с другими исследуемыми системами. Энергия активации для системы $0.9(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.1\text{LiClO}_4$ при 383–398 К в 3 раза меньше, чем для эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$.

Значение удельной ионной проводимости максимально в системе $0.8(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.2\text{LiClO}_4$ при 398 К и составляет $7.70 \cdot 10^{-3}$ S/cm, что на порядок выше, чем УИП для эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$. В системе $0.8(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{эвт}}\text{--}0.2\text{LiClO}_4$ линейные участки при 333–373 К и 383–398 К характеризуются высокими значениями константы log A, тангенса угла наклона, энергии активации. Это можно объяснить наличием фазовых переходов и связанных с ними структурных изменений, приводящих к росту величины энергетического барьера. Кроме того, имеет место увеличение скорости переноса заряженных частиц в указанных электролитных системах с ростом температуры.

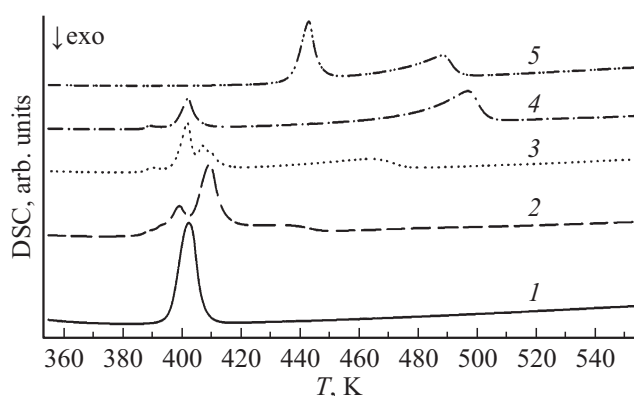
3.2. Термический анализ

В работах [8,16,17] установлено, что эвтектика в бинарной солевой системе $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ образуется при соотношении солей LiNO_3 и KNO_3 в мольных долях как 0.42 : 0.58 или близких к этому значениям. Ранее нами были исследованы композиты на основе $0.42\text{LiNO}_3\text{--}0.58\text{KNO}_3$, допированной наноразмерным оксидом алюминия, и установлено, что гетерогенное допирование влияет на структуру нитратов и приводит к увеличению ионной проводимости [10,12].

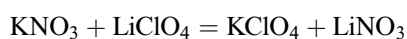
На рис. 2 приводятся ДСК-кривые нагрева тройной системы $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)\text{--}x\text{LiClO}_4$.

Таблица 2. Исходные составы $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{LiClO}_4$ и составы, возможные в результате реакции обмена (указаны как мольные, так и массовые доли компонентов)

Исходный состав	Составы солей в результате реакции обмена (в мольных долях)				Массовые доли компонентов С, wt%			
	LiNO ₃	KNO ₃	LiClO ₄	KClO ₄	LiNO ₃	KNO ₃	LiClO ₄	KClO ₄
$(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}$	0.42	0.58	0	0	66.94	33.06	0	0
$0.9(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}-0.1\text{LiClO}_4$	0.478	0.422	0	0.1	36.8	47.7	0	15.5
$0.8(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}-0.2\text{LiClO}_4$	0.536	0.264	0	0.2	40.5	29.2	0	30.3
$0.7(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}-0.3\text{LiClO}_4$	0.594	0.106	0	0.3	43.9	11.5	0	44.6
$0.5(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}-0.5\text{LiClO}_4$	0.5	0	0.21	0.29	35.6	0	23	41.4

**Рис. 2.** ДСК-кривые нагрева эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ (1) и системы $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{LiClO}_4$, где $x = 0.1$ (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.5 (5).

Как видно из рис. 2, с увеличением содержания перхлората лития уменьшается пик плавления эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$, что можно объяснить уменьшением доли нитратной эвтектики в системе. Очевидно, протекает реакция обмена между KNO_3 и LiClO_4 с образованием перхлората калия и нитрата лития:



Термодинамический анализ реакции обмена показал, что равновесие смещено в сторону продуктов реакции ($\Delta G < 0$). Параллельно с уменьшением пика плавления эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ на термограмме ДСК появляется фазовый переход при ~ 478 К. В табл. 2 представлены исходные составы и составы, возможные в результате реакции обмена.

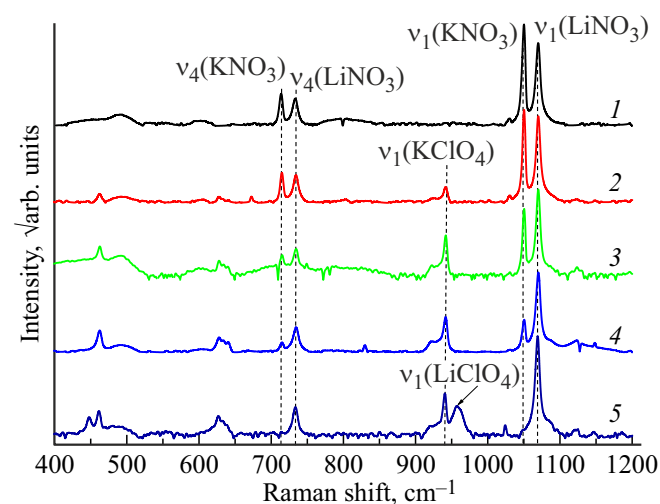
Для состава с исходным содержанием 0.5LiClO_4 (рис. 2, кривая 5) не регистрируется фазовый переход эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$, что, очевидно, связано с отсутствием в системе нитрата калия (табл. 2). Таким образом, можно предположить, что в результате реакции обмена $\text{KNO}_3 + \text{LiClO}_4 = \text{KClO}_4 + \text{LiNO}_3$ весь нитрат калия перешел в перхлорат калия для состава с $x = 0.5$.

Помимо отсутствия фазовых переходов эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$, на кривой 5 (рис. 2) регистрируется фазовый переход при температуре 437 К. Данный фазовый переход может быть отнесен плавлению смеси (эвтектики) $\text{LiNO}_3-\text{LiClO}_4$ [18].

Фазовый переход при ~ 478 К может быть отнесен плавлению смеси (эвтектики) $\text{LiClO}_4-\text{KClO}_4$ [19]. Регистрацию на кривой 4 (рис. 2) фазового перехода при ~ 478 К можно объяснить неполным превращением LiClO_4 в KClO_4 по обменной реакции и, следовательно, на термограмме регистрируется плавление эвтектики $\text{LiClO}_4-\text{KClO}_4$.

3.3. Спектроскопия КРС

Физико-химические свойства системы во многом определяются строением и характером поведения анионов системы. Для более полной интерпретации эффектов влияния добавок перхлората лития на структуру

**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света системы $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{LiClO}_4$ в твердом состоянии при концентрациях: 1) $x = 0$; 2) $x = 0.1$; 3) $x = 0.2$; 4) $x = 0.3$; 5) $x = 0.5$.

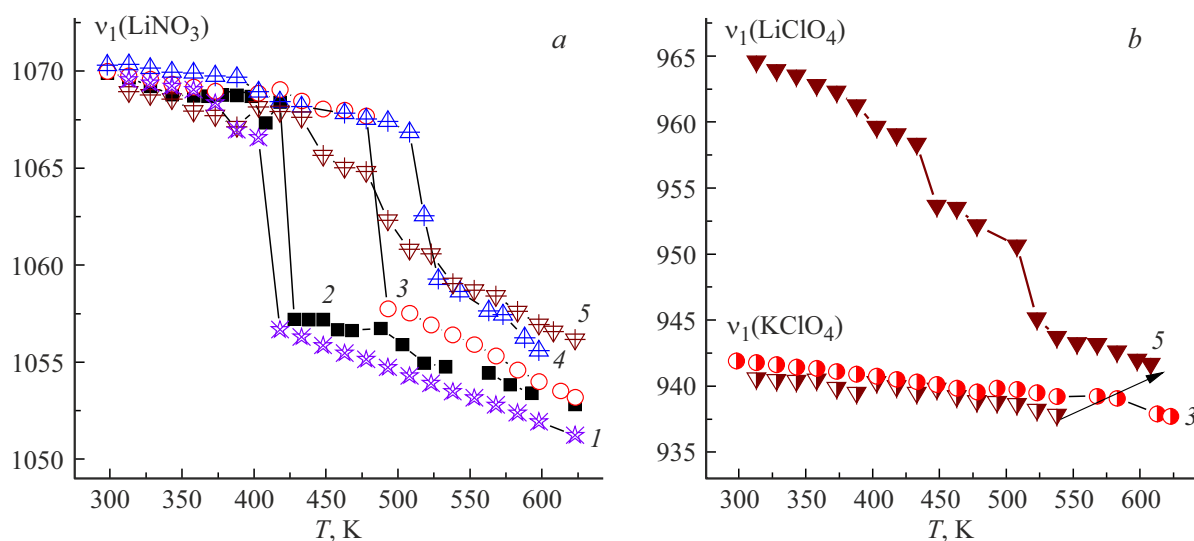


Рис. 4. Температурно-фазовая зависимость частот ν_1 полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1^1)$ нитрат-иона (а) и перхлорат-ионов (б) в спектрах КР при концентрациях LiClO_4 : 1) $x = 0$; 2) $x = 0.1$; 3) $x = 0.2$; 4) $x = 0.3$; 5) $x = 0.5$.

эвтектики LiKNO_3 были исследованы спектры комбинационного рассеяния. Молекулярные ионы имеют внутренние степени свободы, которым соответствуют свои собственные колебания и которые отражаются на спектрах комбинационного рассеяния света [10,12,20,21]. Это можно использовать в качестве индикатора, позволяющего фиксировать межчастичные взаимодействия и изменения в структуре в зависимости от температуры, концентрации различных добавок и т. д.

Известно, что изолированный молекулярный анион NO_3^- (симметрия D_{3h}) характеризуется следующими внутренними колебаниями: $\nu_1(A)$ — валентное полностью симметричное колебание ($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_2(E)$ — внеплоскостное деформационное колебание ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_3(E)$ — дважды вырожденное асимметричное валентное колебание ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_4(E)$ — дважды вырожденное деформационное колебание ($\sim 720 \text{ cm}^{-1}$) [22].

На рис. 3 представлены спектры КРС исследуемых систем в твердом и расплавленном состоянии в области колебаний $\nu_1(A_1^1)$ нитрат и перхлорат ионов.

В твердом состоянии солевая система дает спектры индивидуальных веществ, входящих в состав данной солевой композиции в соответствии с их мольным соотношением. По мере увеличения концентрации перхлората лития наблюдается уменьшение интенсивности пика, относящегося к колебанию $\nu_1(A_1^1)$ нитрата калия ($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$). Наряду с этим наблюдается пик с частотой 941 cm^{-1} , интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации LiClO_4 . Данный пик относится к колебанию $\nu_1(A_1^1)$ KClO_4 [23]. При концентрации $x = 0.5$ полностью исчезают пики $\nu_1(\text{KNO}_3)$ и $\nu_4(\text{KNO}_3)$. Данная спектроскопическая картина подтверждает вывод, сделанный выше о протекании в системе обменной реакции.

На рис. 4 представлены температурно-фазовые зависимости частот $\nu_1(A_1^1)$ нитрат (а) и перхлорат (б) ионов.

Как видно из рис. 4, в твердом состоянии значения частоты $\nu_1(\text{LiNO}_3)$ не зависят от содержания перхлората. Для расплавов наблюдается концентрационное изменение значений частоты полностью симметричных валентных колебаний ν_1 . При концентрации $x = 0.5$ значение ν_1 увеличилось на 5 cm^{-1} при одной и той же температуре. Смещения частот в спектрах комбинационного рассеяния солевых расплавов указывают на изменения межмолекулярного взаимодействия при изменении состава и температуры. Рост значений частоты $\nu_1(\text{LiNO}_3)$ и интенсивности означает усиление взаимодействия ионов лития с нитрат-ионом смеси [24–27].

Частота колебаний ν_1 перхлорат-иона в KClO_4 (рис. 4, б) остается практически неизменной с изменением концентрации перхлората лития, поскольку структурные и колебательные характеристики KClO_4 обусловлены стабильными и относительно изолированными взаимодействиями внутри своей кристаллической решетки. А перхлорат лития при $x = 0.5$ с ростом температуры образует эвтектические смеси с нитратом лития и перхлоратом калия, при температурах плавления которых значения частоты $\nu_1(\text{LiClO}_4)$ меняются скачкообразно. Можно отметить, что в твердом состоянии скорость изменения частоты $\nu_1(\text{LiClO}_4)$ выше, чем у остальных фаз. Это говорит о более разупорядоченном состоянии подсистемы перхлората лития.

3.4. Рентгенодифракционный анализ

Было проведено рентгенодифракционное исследование образцов $0.8(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{eut}}\text{--}0.2\text{LiClO}_4$ и $0.7(\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3)_{\text{eut}}\text{--}0.3\text{LiClO}_4$ (соотношения взяты в мольных долях).

Поскольку структура бинарной эвтектической смеси двух солей $0.42\text{LiNO}_3\text{--}0.58\text{KNO}_3$, а также ее композиты

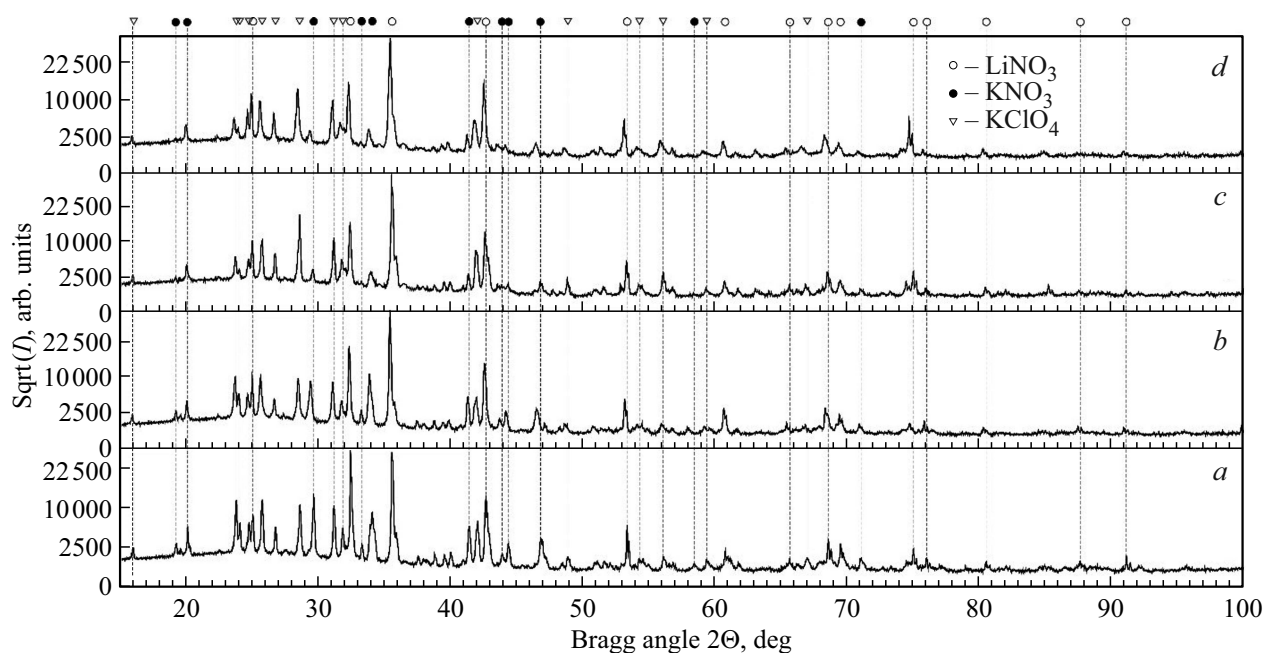


Рис. 5. Дифрактограмма образцов $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)_{\text{eut}}-x\text{LiClO}_4$ *a* — $x = 0.2$, $T = 250\text{C}$ (298 K); *b* — $x = 0.2$, $T = 120^\circ\text{C}$ (393 K); *c* — $x = 0.3$, $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K); *d* — $x = 0.3$, $T = 120^\circ\text{C}$ (393 K) пустые круги — нитрат лития LiNO_3 , пр. группа R-3с; сплошные круги — нитрат калия KNO_3 , пр. группа Pnma; треугольники — перхлорат калия KClO_4 , пр. группа Pnma.

Таблица 3. Уточненные значения параметров решетки и примерное содержание (C, wt%) обнаруженных фаз, в образцах $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{LiClO}_4$, а также значения R-факторов (факторов расходимости) уточнений

Состав	Нитрат лития, LiNO_3 , R-3с		Нитрат калия, KNO_3 , Pnma		Перхлорат калия, KClO_4 , Pnma		$T, ^\circ\text{C}$ (K)	R_p	R_{wp}	GOF
	Параметры решетки	C, wt%	Параметры решетки	C, wt%	Параметры решетки	C, wt%				
0.2	$a = b = 4.6928(1) \text{ \AA}$, $c = 15.2271(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	39 ± 1	$a = 6.4368(2) \text{ \AA}$, $b = 5.4158(3) \text{ \AA}$, $c = 9.1639(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	32 ± 1.5	$a = 8.8625(4) \text{ \AA}$, $b = 5.6582(2) \text{ \AA}$, $c = 7.2569(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	29 ± 1	25 (298)	10.8	15.2	29.7
0.2	$a = b = 4.6977(2) \text{ \AA}$, $c = 15.2884(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	41 ± 1	$a = 6.4856(3) \text{ \AA}$, $b = 5.4224(3) \text{ \AA}$, $c = 9.1724(7) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	29 ± 1	$a = 8.9104(7) \text{ \AA}$, $b = 5.6717(4) \text{ \AA}$, $c = 7.2763(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	30 ± 1	120 (393)	9.9	14.2	25.6
0.3	$a = b = 4.6969(2) \text{ \AA}$, $c = 15.2212(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	46 ± 1.5	$a = 6.4421(7) \text{ \AA}$, $b = 5.4177(8) \text{ \AA}$, $c = 9.171(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	11 ± 1	$a = 8.8611(6) \text{ \AA}$, $b = 5.6626(3) \text{ \AA}$, $c = 7.2580(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	43 ± 1	25 (298)	11.0	14.9	30.0
0.3	$a = b = 4.7030(2) \text{ \AA}$, $c = 15.2754(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	47 ± 2	$a = 6.4896(8) \text{ \AA}$, $b = 5.4234(6) \text{ \AA}$, $c = 9.179(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	10 ± 1	$a = 8.9055(6) \text{ \AA}$, $b = 5.6776(4) \text{ \AA}$, $c = 7.2746(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	43 ± 1	120 (393)	9.4	12.6	21.9

с наноразмерным порошком $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были нами уже изучены ранее [10,28,29], в этот раз были исследованы тройные системы на базе данной эвтектики с добавкой перхлората лития.

На рис. 5 представлены дифрактограммы обоих образцов при обеих температурах и указаны обнаруженные фазы.

В результате проведенного рентгенофазового анализа состава тройных систем на базе эвтектики нитрат лития–нитрат калия с добавкой перхлората лития обнаружены следующие фазы:

– нитрат лития, LiNO_3 , (гексагональная (ромбоэдрическая) решетка, пр. группа R-3c, карта PDF-4+ 04-010-5519),

– нитрат калия, KNO_3 , (орторомбическая решетка, пр. группа Rmna (фаза II), карта PDF-4+ 04-008-9571),

– перхлорат калия, KClO_4 , (орторомбическая решетка, пр. группа Rmna (β P-фаза), карта PDF-4+ 04-010-5417),

что подтверждает высказанное выше предположение о протекании реакции обмена между KNO_3 и LiClO_4 с образованием перхлората калия и нитрата лития.

После того, как были определены фазы, входящие в состав исследованного образца, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллических структур методом Ритвельда. Уточнение проводилось в программе Highscore Plus v 3.0.5 (PANalytical B.V., Голландия). В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. В результате уточнения методом Ритвельда были уточнены параметры решетки каждой из фаз и, кроме того, оценено примерное содержание (C, wt%) каждой из фаз. Точность определения фазового состава (%) таким методом составил $\pm 2\text{--}3\%$.

В табл. 3 ниже приведены уточненные значения параметров решетки и примерное содержание фаз, кроме того, приведены значения факторов расходимости (R_p и R_{wp}) уточненной модели методом Ритвельда.

Как видно из табл. 3, массовые доли компонентов в тройных системах, полученные после проведенного полнопрофильного уточнения, в пределах указанной точности определения фазового состава, совпадают с расчетными значениями массовых долей компонентов, возможных в результате реакции обмена (табл. 2).

4. Заключение

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать вывод, что бинарная эвтектика $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ и тройная солевая система $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3\text{--LiClO}_4$ характеризуются скачкообразным ростом удельной ионной проводимости с двумя линейными участками, подчиняющимися уравнению Аррениуса. Наличие скачкообразного изменения проводимости связано с фазовыми переходами в исследуемой солевой системе. Добавление 0.1–0.3 мольной доли LiClO_4 в эвтектику $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$

приводит к увеличению удельной ионной проводимости тройной солевой системы. В данном случае перхлорат калия, образовавшийся в ходе обменной реакции, играет роль активной добавки, способствующей росту ионной подвижности, в том числе за счет конкурирующих механизмов анион-катионных взаимодействий, которыми, очевидно, характеризуются электролитные солевые системы с разными анионами.

С увеличением содержания перхлората лития в исходной смеси солей уменьшается пик плавления эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$. Для состава с исходным содержанием 0.5 LiClO_4 не регистрируется фазовый переход эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$, что может быть связано с протеканием реакции обмена $\text{KNO}_3 + \text{LiClO}_4 = \text{KClO}_4 + \text{LiNO}_3$. Межионные взаимодействия в солевых системах, приводящие к изменениям локальной симметрии NO_3^- -иона, отражаются на их транспортных и термодинамических свойствах.

Рентгенодифракционный анализ подтверждает высказанное предположение о протекании реакции обмена между KNO_3 и LiClO_4 с образованием перхлората калия и нитрата лития, при этом обнаружено, что массовые доли всех компонентов с точностью до 2–3% совпадают с расчетными значениями компонентов, возможных в результате реакции обмена.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00202, https://rscf.ru/prjcard_int?24-23-00202. Исследование проведено на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. Прикладная химия ионных расплавов. Наук. Думка, Киев (1988). 192 с.
- [2] M.V. Laptev, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, A.S. Vorob'ev, A.O. Khudorozhkova, L.A. Akashev, Yu.P. Zaikov. J. Electrochem. Soc. **167**, 4, 042506 (2020). DOI: 10.1149/1945-7111/ab7acc
- [3] А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, А.В. Кудрявцева, Д.Ю. Чернышов, Т.Ю. Вергентьев, А.В. Фокин. ФТТ **64**, 3, 365 (2022). <https://journals.ioffe.ru/articles/52098>
- [4] H. Liu, X. Zhang, S. He, D. He, Y. Shang, H. Yu. Materials Today **60**, 128 (2022). DOI: 10.1016/j.mattod.2022.09.005
- [5] K. Jiang, Y. Shao, V. Smolenski, A. Novoselova, Q. Liu, M. Xu, Y. Yan, J. Yu, M. Zhang, J. Wang. J. Electroanal. Chem. **878**, 114691 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114691>
- [6] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. ФТТ **57**, 10, 2011 (2015). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42270>

- [7] K. Coscia, S. Nelle, T. Elliott, S. Mohapatra, A. Oztekin, S. Neti. *J. Sol. Energy Eng.* **135**, 3, 034506 (2013). <https://doi.org/10.1115/1.4024069>
- [8] F. Roget, C. Favotto, J. Rogez. *Solar Energy* **95**, 155 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.06.008>
- [9] Z. Tong, L. Li, Y. Li, Q. Wang, X. Cheng. *Materials* **14**, 19, 5737 (2021). DOI: 10.3390/ma14195737
- [10] M.M. Gafurov, K.S. Rabadanov, M.B. Ataev, A.M. Amirov, M.A. Akhmedov, N.S. Shabanov, Z.Y. Kubataev, D.I. Rabadanova. *Spectrochimica Acta* **257**, 119765 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119765>
- [11] A.M. Amirov, S.I. Suleymanov, M.M. Gafurov, M.B. Ataev, K.S. Rabadanov. *J. Therm. Anal. Calorim.* **147**, 17, 9283 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11256-0>
- [12] К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, З.Ю. Кубатаев, А.М. Амиров, М.А. Ахмедов, Н.С. Шабанов, М.Б. Атаев. *Электрохимия* **55**, 6, 750 (2019). 10.1134/S0424857019060173
- [13] М.Б. Атаев, М.М. Гафуров, Р.М. Эмиров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *ФТТ* **58**, 12, 2336 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/43850>
- [14] A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Y.G. Mateyshina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko. *Solid State Ionics* **177**, 26–32, 2787 (2006). DOI: 10.1016/j.ssi.2006.03.018
- [15] M.M. Gafurov, K.S. Rabadanov. *Appl. Spectrosc. Rev.* **58**, 7, 489 (2023). DOI: 10.1080/05704928.2022.2048305
- [16] C. Vallet. *J. Chem. Thermodyn.* **4**, 1, 105 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(72\)80013-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(72)80013-2)
- [17] M. Guizani, H. Zamali, M. Jemal. *C.R. Acad. Sci. Paris* **1**, 12, 787 (1998). [https://doi.org/10.1016/S1251-8069\(99\)80047-4](https://doi.org/10.1016/S1251-8069(99)80047-4)
- [18] В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина. *Диаграммы плавокости солевых систем: справочник. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Металлургия, М.* (1979). 204 с.
- [19] M.M. Markowitz, D.A. Boryta, R.F. Harri. *J. Phys. Chem.* **65**, 2, 261 (1961). <https://doi.org/10.1021/j100820a018>
- [20] E.V. Nikolaeva, I.D. Zakiryanova, A.L. Bovet, I.V. Korzun. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 1, 016502 (2021). DOI: 10.1149/1945-7111/abd64a
- [21] А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *ФТТ* **60**, 6, 1191 (2018). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/45999>
- [22] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.* ИЛ, М. (1949). 647 с.
- [23] H. Qu, Z. Ling, X. Qi, Y. Xin, C. Liu, H. Cao. *Sensors* **21**, 21, 6973 (2021). DOI: 10.3390/s21216973
- [24] A.G. Kalampounias, S.A. Kirillov, W. Steffen, S.N. Yannopoulos. *J. Mol. Struct.* **651–653**, 475 (2003). DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00128-5
- [25] A.G. Kalampounias. *J. Phys. Chem. Sol.* **73**, 2, 148 (2012). DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.11.014
- [26] С.А. Кириллов. В кн.: *Динамические свойства молекул и конденсированных систем / Под ред. А.Н. Лазарева.* Наука, Л. (1988). С. 190.
- [27] М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, А.Р. Алиев. *Журнал прикладной спектроскопии* **52**, 3, 429 (1990).
- [28] A.M. Amirov, M.M. Gafurov, M.B. Ataev, K.Sh. Rabadanov. *Appl. Solid State Chem.* **3**, 12 (2018).
- [29] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров, М.Б. Атаев, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. *Журнал структурной химии* **60**, 3, 422 (2019).