

09,07

Влияние добавок LiF и Al_2O_3 на структуру и фазовые переходы в бинарной системе $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$

© А.М. Амиров, М.Б. Атаев, М.М. Гафуров

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 15 января 2026 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2026 г.

Принята к публикации 20 апреля 2026 г.

Нитратная эвтектика $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$ была исследована при различных добавках фторида лития и оксида алюминия методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Обнаружено, что добавление фторида лития в нитратную эвтектику приводит к обменной реакции $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiF}$ с образованием MgF_2 и новых количеств LiNO_3 . Данный вывод подтверждается рентгенодифракционным анализом системы — в образцах с добавками фторида лития $(1-x)[\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2] + x\text{LiF}$ ($x \geq 0.5$) не обнаружено содержания нитрата магния. Образованная в результате обменной реакции фаза фторида магния является наноразмерной. Допирование эвтектики $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$ наноразмерным Al_2O_3 приводит к сильному уменьшению энтальпии плавления эвтектики солей, что свидетельствует об аморфизации нитратов. Рентгенофазовым анализом подтверждено уменьшение содержания кристаллических компонентов при допировании оксидом алюминия, была обнаружена аморфная фаза с массовой долей 12–13 %.

Ключевые слова: нитрат лития, нитрат магния, фторид лития, оксид алюминия, тройная система, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63449.8976

1. Введение

Удовлетворение потребности в новых более эффективных устройствах хранения энергии становится важной проблемой современной энергетики. Полностью твердотельные вторично-ионные аккумуляторы могут удовлетворить часть потребностей завтрашнего дня в энергии. Успех таких батарей в первую очередь зависит от соответствия твердотельного электролита ряду требований к материалам, включая высокую объемную и межфазную ионную проводимость, возможность обеспечения хорошего контакта с электродом, термическую стабильность и т.д. Строгие критерии идеального твердого электролита вылились в десятилетия исследований, приведших к открытию новых электролитов и модификации их структуры и состава путем усложнения солевой компоненты, введения в ее состав активных и инертных добавок в целях оптимизации их электрохимических характеристик [1–5]. Тем не менее вопросы улучшения ионопроводящих свойств композитных твердых электролитов (КТЭ) во многом до сих пор остаются открытыми. Это связано прежде всего с недостаточным фундаментальным пониманием структурных особенностей многокомпонентных твердых электролитов, процессов взаимодействия катионных и анионных подсистем КТЭ между собой и с частицами наполнителя, отсутствием ясности роли поверхности активных и инертных наполнителей в формировании механизмов переноса заряда в них. Поэтому исследования, направленные на изучение

структурных особенностей сложных по составу КТЭ при вариации солевой матрицы и природы наполнителей на примере модельных объектов, послужат основой для разработки технологий синтеза новых перспективных для практического использования КТЭ.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок фторида лития LiF и наноразмерного оксида алюминия Al_2O_3 на нитратную эвтектику $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа.

2. Методика эксперимента

2.1. Подготовка образцов

Для приготовления системы $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$ с добавками LiF и Al_2O_3 были использованы соли: нитрат лития (х.ч., „Экрос“), шестиводный нитрат магния (х.ч., „Экрос“), фторид лития (ЧДА, „Экрос“), нанокристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99 %, „ABCR“, с величиной удельной поверхности $120\text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 20 nm). Все работы при подготовке исследуемых образцов проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной атмосфере аргона особой чистоты (99.9999 wt.%). Была приготовлена нитратная эвтектика $\text{LiNO}_3\text{—Mg}(\text{NO}_3)_2$ с содержанием 60 % по массе LiNO_3 и 40 % по массе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Предварительно высушенный нитрат лития смешивался с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 200 °С в течение 2 часов, затем смесь

плавилась при $270^\circ C$ 2 часа. Далее расплав остужали, измельчали, использовали для измерений и приготовления составов с наноразмерным Al_2O_3 и LiF. Для приготовления образцов $(1-x)[LiNO_3-Mg(NO_3)_2]_{эвт.}-xAl_2O_3$ и $(1-x)[LiNO_3-Mg(NO_3)_2]_{эвт.}-xLiF$ в расплав нитратной эвтектики $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$ при температуре $270^\circ C$ вносился предварительно прогретый Al_2O_3 (LiF), затем образцы перемешивались, снова прогревали, остужали, измельчали и хранились с сухом боксе. Соотношения эвтектика — Al_2O_3 и эвтектика — LiF в электролитных системах $(1-x)[LiNO_3-Mg(NO_3)_2]_{эвт.}-xAl_2O_3$ и $(1-x)[LiNO_3-Mg(NO_3)_2]_{эвт.}-xLiF$ мольные.

2.2. 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 $10^\circ C/min$ в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Масса навесок 10 ± 1 mg. Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Точность измерения температуры составляет $\pm 1.5^\circ C$. Точность измерения энтальпии $\pm 3\%$. 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 TTK-450, где вначале в постоянном вакууме, обеспеченном форвакуумным насосом, нагревалась до температуры $120^\circ C$ и выдерживалась в течении трех часов для дополнительной дегидратации образцов, а затем, после охлаждения до комнатной температуры, проводились измерения. Параметры съемки были следующие: схема фокусировки лучей — стандартная, по Бреггу–Брентано; напряжение на трубке 40 kV, ток 30 mA; длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$ Å; никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке; сканирование 2θ диапазон — $10-110^\circ$ ($15-120^\circ$ для составов с LiF), шаг сканирования — 0.01° , время экспозиции на одну точку — 20 сек. Измерения проводились при комнатной температуре, $T = 25^\circ C$ (298 K).

Поиск соответствующих фаз проводился по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 310 000 статей.

После того, как были определены фазы, входящие в состав исследованных образцов, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, а именно: уточнение фона, сдвига нуля, профильных

параметров рефлексов, параметров элементарной ячейки, текстуры и содержания фаз; структурные параметры (заселенность позиций, координаты атомов и тепловые факторы) фаз не уточнялись. В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. В результате были уточнены параметры элементарной ячейки, а также оценено примерное содержание (C, wt%) каждой из фаз, включая и определение аморфной фазы и ее содержания в образце. После проведения уточнений методом Ритвельда была сделана попытка оценить усредненные значения размеров микрокристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)) для всех фаз. При этом инструментальный профиль для учета вклада в форму и профиль пиков (определения инструментальной полуширины или интегральной полуширины пиков) был получен из расчета инструментальной функции на основе метода фундаментальных параметров FPA (fundamental parameters approach).

Все уточнения и расчеты проводились в программе Profex v5.6.0. (<https://www.profex-xrd.org>) (c) 2003-2025 by Nicola Döbelin).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Термический анализ

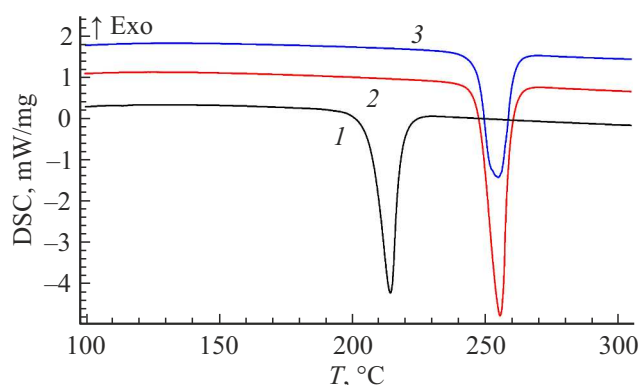
Работ, посвященных изучению свойств нитратных солевых систем, в том числе и твердых электролитов на их основе, достаточно много [6–12]. Исследования теплофизических свойств нитратной солевой системы $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$ проводились и ранее [13–15]. Согласно данным [15] эвтектика в бинарной системе $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$ образуется при ~ 60 wt.% нитрата лития. Композитные твердые электролиты $(1-x)Mg(NO_3)_2-xAl_2O_3$ ($x = 0.0-0.5$), приготовленные золь-гель методом, были изучены в [16]. В данной работе было обнаружено превращение кристаллического гексагидрата нитрата магния в аморфный нитрат магния и оксид магния. Обнаруженная высокая ионная проводимость для составов $x = 0.1$ и 0.2 была объяснена присутствием MgO [16]. При этом использованный порошок оксида алюминия был достаточно крупным (размер частиц ~ 10 mkm).

На рис. 1 приводится термограмма ДСК эвтектики $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$, а также образцов с различным содержанием фторида лития, полученные в ходе наших исследований.

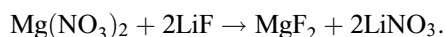
Температура плавления эвтектики $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$ (рис. 1) по данным ДСК составляет $206.3 \pm 1.5^\circ C$. Для составов с добавкой фторида лития регистрируется увеличение температуры фазового перехода: $247.0 \pm 1.5^\circ C$ (состав с добавкой $0.5LiF$) и $246.8 \pm 1.5^\circ C$ (состав с добавкой $0.7LiF$). Увеличение температуры плавления может быть связано с разрушением эвтектики $LiNO_3-Mg(NO_3)_2$ и образованием фторида магния MgF_2 . В процессе синтеза тройных систем

Таблица 1. Массовые доли компонентов смеси в системе $(1-x)[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}-x\text{R}$ ($\text{R} = \text{LiF}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $x = 0.5$ и 0.7)

Исходный состав	массовые соотношения, C, wt. %					
	исходные			расчетные, возможные в результате реакции обмена		
	LiNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	R	LiNO_3	MgF_2	R
$[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}$	60	40	—	—	—	—
$0.5[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}-0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	27.73	18.53	53.74	—	—	—
$0.3[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}-0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16.15	10.79	73.06	—	—	—
$0.5[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}-0.5\text{LiF}$	46.27	30.92	22.81	75.01	12.99	12.00
$0.3[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}-0.7\text{LiF}$	35.48	23.70	40.82	57.51	9.96	32.53

**Рис. 1.** Кривые ДСК эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1), $0.5[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]-0.5\text{LiF}$ (2) и $0.3[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]-0.7\text{LiF}$ (3).

$(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)+\text{LiF}$ возможно протекание химической реакции:



Внесение больших количеств фторида лития (≥ 0.5) приводит к увеличению содержания в системе нитрата лития и уменьшению доли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ вплоть до полного его исчезновения. Таким образом, после добавок фторида лития система должна представлять из себя:

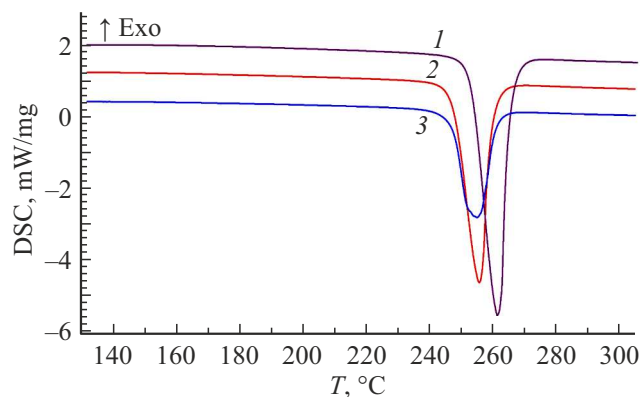
- нитрат лития LiNO_3 ;
- образовавшийся в результате реакции фторид магния MgF_2 ;
- возможно, остатки непрореагировавшего нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- возможно, остатки непрореагировавшего фторида лития LiF (особенно для состава с добавкой 0.7LiF).

Учитывая, что после протекания химической реакции система должна содержать в основном LiNO_3 и тугоплавкий MgF_2 (температура плавления $\sim 1260^\circ\text{C}$), то регистрируемые на ДСК-кривой фазовые переходы при $\sim 247^\circ\text{C}$ (рис. 1) связаны с плавлением нитрата лития. Температура плавления чистого нитрата лития 253°C [15]. По нашим данным температура плавления

чистого LiNO_3 составила $252.6 \pm 1.5^\circ\text{C}$ (рис. 2). Немного меньшее значение температуры плавления LiNO_3 в системе солей ($\sim 247^\circ\text{C}$) в сравнении с чистым LiNO_3 ($\sim 252.6^\circ\text{C}$), очевидно, связано с наличием в системе некоторого количества $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и LiF . Возможно, на уменьшение температуры плавления (с 252.6°C до 247°C) влияет и наличие фторида магния, играющего роль инертной добавки [11,12,17].

В табл. 1 дан пересчет содержаний каждого компонента в весовых долях — исходных, использованных при синтезе систем, а также возможных в результате реакции обмена.

Энтальпия плавления эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по данным ДСК составила 241 J/g , что неплохо согласуется с литературными данными [15] — $253.87 \pm 2\text{ J/g}$. Энтальпия фазового перехода образца с добавкой 0.5LiF составила 288 J/g ; как было указано выше, с учетом предполагаемой химической реакции данный фазовый переход относим к плавлению нитрата лития. Так как в образце с добавкой 0.5LiF массовая доля нитрата лития составляет 75 % (LiNO_3 — 75 %, $(\text{MgF}_2 + \text{LiF})$ — 25 %), то с учетом неплавких в условиях измерения ДСК фторидов энтальпия плавления LiNO_3 в образце составляет 384 J/g . Энтальпия плавления LiNO_3 по литературным данным [18] составляет от 357 до 387 J/g . Хорошее

**Рис. 2.** Кривые ДСК LiNO_3 (1), $0.5[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]-0.5\text{LiF}$ (2) и $0.3[\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]-0.7\text{Li}$ (3).

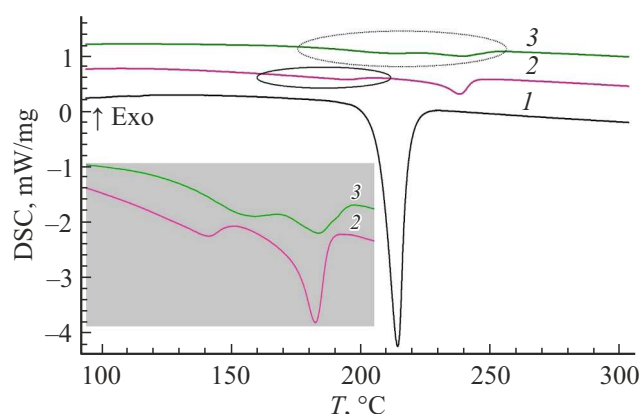


Рис. 3. Кривые ДСК эвтектики LiNO₃–Mg(NO₃)₂ (1), 0.5[LiNO₃–Mg(NO₃)₂]–0.5Al₂O₃ (2) и 0.3[LiNO₃–Mg(NO₃)₂]–0.7Al₂O₃ (3).

совпадение значений энтальпии фазового перехода при $247.0 \pm 1.5^\circ\text{C}$ (384 J/g — рис. 1 и рис. 2) с энтальпией плавления чистого LiNO₃ (357–387 J/g) также подтверждает, что данный фазовый переход соответствует плавлению нитрата лития. Уменьшение температуры плавления может быть связано с наличием в образце фторидов. При допировании нитратной эвтектики LiNO₃–Mg(NO₃)₂ фторидом лития в результате протекания химической реакции в образцах присутствуют: LiNO₃, LiF и MgF₂. Как известно из литературных данных LiNO₃ с LiF образует эвтектику с температурой плавления 245°C , меньшей чем температура плавления чистого LiNO₃ (252.6°C) [19]. К тому же образовавшийся в результате реакции MgF₂ может служить инертной добавкой, влияющей на температуру плавления LiNO₃. Как известно [3,11], наноразмерные добавки (оксидов и др.) могут уменьшать температуры фазовых переходов (плавления) ионных солей.

Были синтезированы композиты с наноразмерным оксидом алюминия на основе нитратной эвтектики LiNO₃–Mg(NO₃)₂. Термограммы ДСК синтезированных композитов приводятся на рис. 3.

Как видно из рис. 3, допирование эвтектики LiNO₃–Mg(NO₃)₂ наноразмерным оксидом алюминия приводит к сильному уменьшению энтальпии плавления эвтектики солей. Уменьшение энтальпии плавления может быть связано с уменьшением кристалличности солей, аморфизацией нитратов [7,11,12,17]. На термограммах композитов также можно заметить два фазовых перехода: малоинтенсивный при $\sim 186^\circ\text{C}$ и с относительно большим тепловым эффектом при $\sim 228^\circ\text{C}$. Появление двух пиков вместо одного связано с возможным разделением фаз в нитратной системе. Добавка действует как активная поверхность, приводя к образованию менее стабильных фаз или кристаллов с дефектами, которые плавятся при другой температуре. Пик при $\sim 186^\circ\text{C}$ (более низкая температура), скорее всего, связан с плавлением/переходом тех кристаллов или фаз, которые

сформировались на поверхности оксида алюминия [7]. Эти кристаллы могут быть менее стабильными из-за эпитаксиального несоответствия (несовпадения кристаллических решеток) или наличия напряжений на границе раздела. Такие несовершенные кристаллы плавятся легче, то есть при более низкой температуре. Если оксид алюминия как-то взаимодействует с компонентами смеси (LiNO₃ и Mg(NO₃)₂), он может локально изменять состав нитратной смеси на своей поверхности, что приводит к формированию фазы с иным составом и, следовательно, иной температурой плавления.

Частицы оксида алюминия могут уменьшать размер кристаллитов солевой матрицы. Для наноразмерных кристаллов становится существенным вклад поверхностной энергии. Повышенное отношение поверхности к объему понижает температуру плавления (термодинамический эффект размера). Таким образом, множество мелких, несовершенных кристалликов, выращенных на поверхности добавки, плавятся первыми, давая первый, более низкотемпературный пик. Исходная смесь LiNO₃–Mg(NO₃)₂ плавится как единое целое при одной температуре. Введение высокодисперсного оксида алюминия может нарушить однородность системы. Частицы добавки могут адсорбировать на своей поверхности один из компонентов смеси (например, LiNO₃) сильнее, чем другой. Это приводит к локальному обеднению или обогащению нитратной смеси у поверхности частиц. В результате вместо одной эвтектической фазы образуются области с разным составом: области, обогащенные одним компонентом, будут плавиться при одной температуре; области, обогащенные другим компонентом, — при другой. Учитывая вышесказанное, термограмму ДСК композитов LiNO₃–Mg(NO₃)₂ с наноразмерным оксидом алюминия можно расшифровать следующим образом:

- пик при $\sim 186^\circ\text{C}$ в композитах — это плавление мелких, дефектных или обогащенных одним компонентом кристаллов, сформировавшихся на поверхности частиц Al₂O₃;
- пик при $\sim 228^\circ\text{C}$ в композитах — это плавление более стабильных, обогащенных другим компонентом кристаллических областей, также образование которых было инициировано поверхностью добавки, но которые требуют больше энергии для разрушения их структуры;
- значительное уменьшение энтальпии фазового перехода (плавления) в композитах может свидетельствовать об аморфизации солей — LiNO₃ и Mg(NO₃)₂.

Таким образом, как фторид лития, так и наноразмерный оксид алюминия оказывают влияние на термические свойства, следовательно, и на структуру эвтектики LiNO₃–Mg(NO₃)₂.

3.2. Рентгенодифракционный анализ

Выводы, сделанные выше на основе измерений методом ДСК, согласуются с данными рентгенофазового анализа. Было проведено рентгенодифракционное

Таблица 2. Уточненные значения параметров решетки и сравнение с данными из карт PDF-4+, примерное содержание (C,wt%) обнаруженных фаз в образцах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)\text{эвт--}x\text{R}$ (R = LiF, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $x = 0.5$ и 0.7), а также значения R-факторов (факторов расхожимости) уточнений

R	сос- тав	Нитрат лития, LiNO ₃ , R-3c		Нитрат магния, Mg(NO ₃) ₂ , R-3		Фторид лития LiF, Fm-3m		Фторид магния MgF ₂ , P42/mnm		Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		R_p	R_{wp}	GOF	Аморф- ность, %
		Параметры решетки	C, wt.%	Параметры решетки	C, wt.%	Параметры решетки	C, wt.%	Параметры решетки	C, wt.%	Параметры решетки	C, wt.%				
	0	$a=b =$ $= 4.6972(1) \text{ \AA}$ $c=15.2703(4) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	59(2)	$a=b =$ $= 10.5060(3) \text{ \AA}$ $c=38.917(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	41(2)	—	—	—	—	—	—	6.47	7.51	3.45	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.5	$a=b=4.6977(2) \text{ \AA}$ $c=15.2714(9) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	27.7(2)	$a=b=10.579(4) \text{ \AA}$ $c=38.88(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	6.7(2)	—	—	—	—	$a=b=c$ $=7.925(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma$ $=90^\circ$	53.7(3)	3.93	4.92	1.88	11.9(5)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.7	$a=b=4.6937(3) \text{ \AA}$ $c=15.244(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	12.5(8)	$a=b=10.61(5) \text{ \AA}$ $c=38.5817(2) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	1.5(2)	—	—	—	—	$a=b=c$ $=7.887(2) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma$ $=90^\circ$	73(5)	4.35	5.54	2.14	13(2)
LiF	0.5	$a=b=4.6953(1) \text{ \AA}$ $c=15.2338(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	70.0(2)	—	—	$a=b=c=$ $= 4.0295(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma =$ $= 90^\circ$	23.1(2)	$a=b=4.6363(4) \text{ \AA}$ $c=3.0586 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma =$ $= 90^\circ$	6.9(2)	—	—	6.31	7.36	3.17	
LiF	0.7	$a=b=4.6920 \text{ \AA}$ $c=15.229(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	52.4(4)	—	—	$a=b=c=$ $= 4.0256(1) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	37.8(3)	$a=b=4.6302(5) \text{ \AA}$ $c=3.0516(3) \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	9.8(4)	—	—	10.61	10.92	4.73	
*		$a=b=4.6920 \text{ \AA}$ $c=15.2149 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$		$a=b=10.5010 \text{ \AA}$ $c=38.8920 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$		$a=b=c=4.0280 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$a=b=4.6210 \text{ \AA}$ $c=3.0500 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$a=b=c=7.914 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					

Примечание. * данные из карт PDF-4+: 04-010-5519, 04-015-9929, 04-007-4472, 04-006-4593 и 04-007-2478 соответственно.

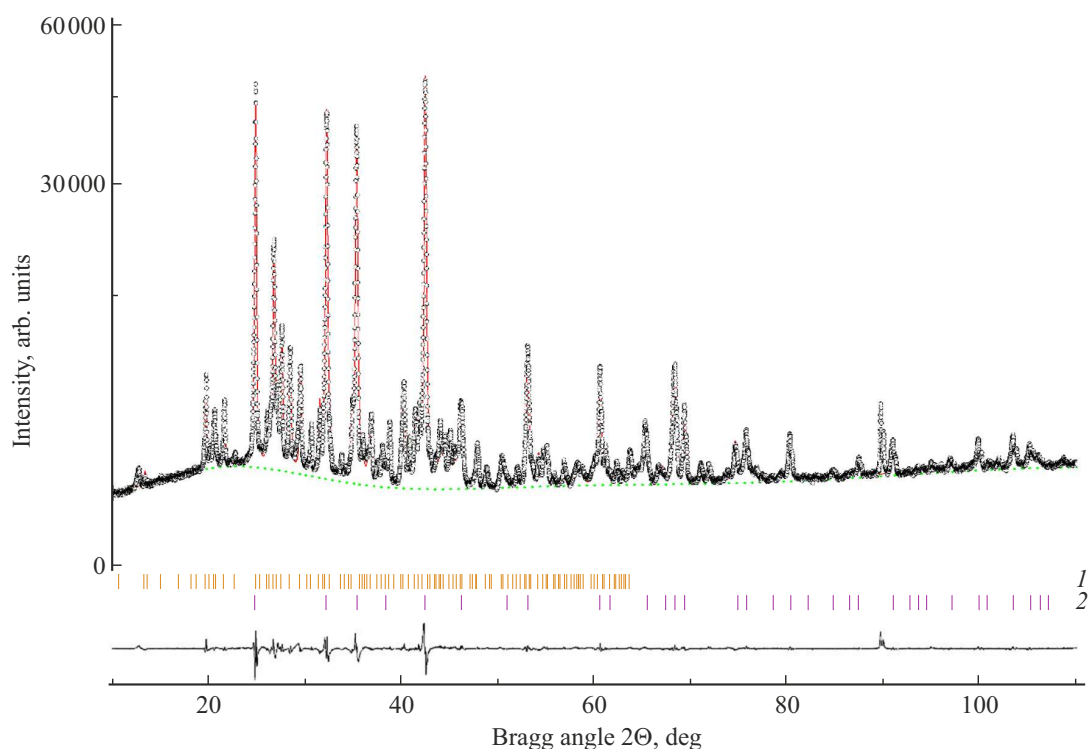


Рис. 4. Дифрактограмма образца $(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ после уточнения методом Ритвельда. 1 — LiNO_3 , R-3c; 2 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, R-3. Пустыми кружками отмечены экспериментальные точки (I^{obs}), сплошной линией — уточненный полный профиль (I^{calc}), пунктирной линией отмечена фоновая кривая. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммой $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$.

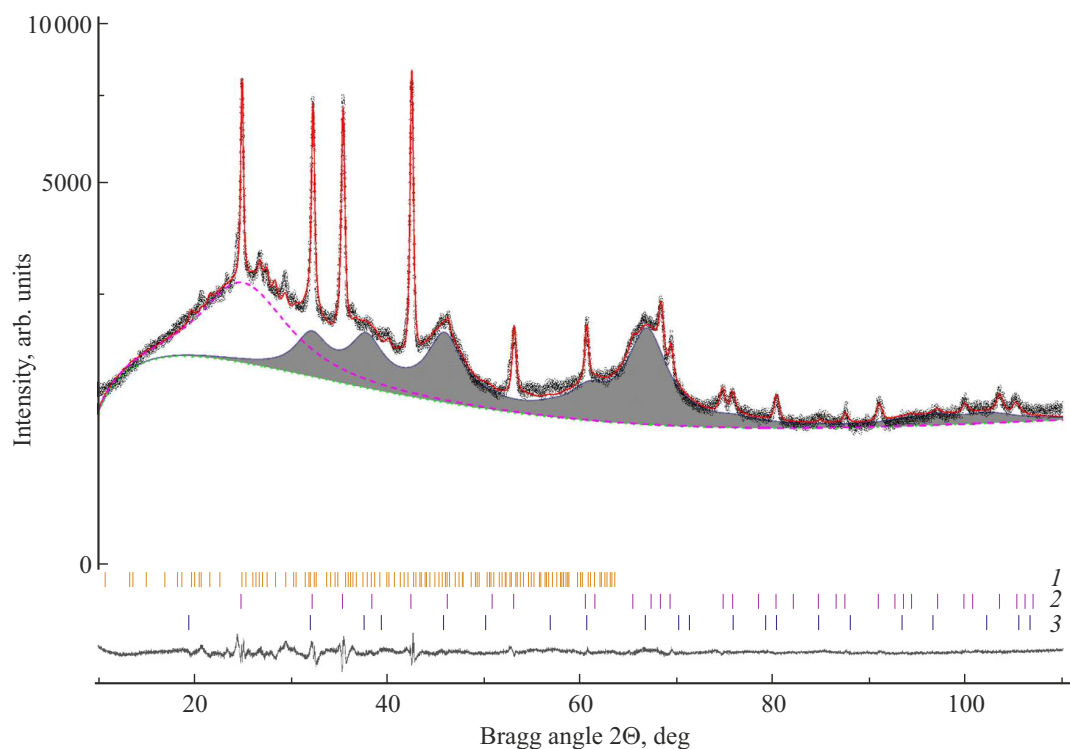


Рис. 5. Дифрактограмма образца $0.5(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}} - 0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 25^\circ\text{C}$ после уточнения методом Ритвельда. 1 — LiNO_3 , R-3c; 2 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, R-3; 3 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fd-3m. Пустыми кружками отмечены экспериментальные точки (I^{obs}), сплошной линией — уточненный полный профиль (I^{calc}), пунктирной линией отмечена фоновая кривая, штриховая линия с широким пиком при $\sim 25^\circ 2\theta$ — пик аморфной фазы. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммой $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$. Сплошная серая заливка — уточненный профиль фазы наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

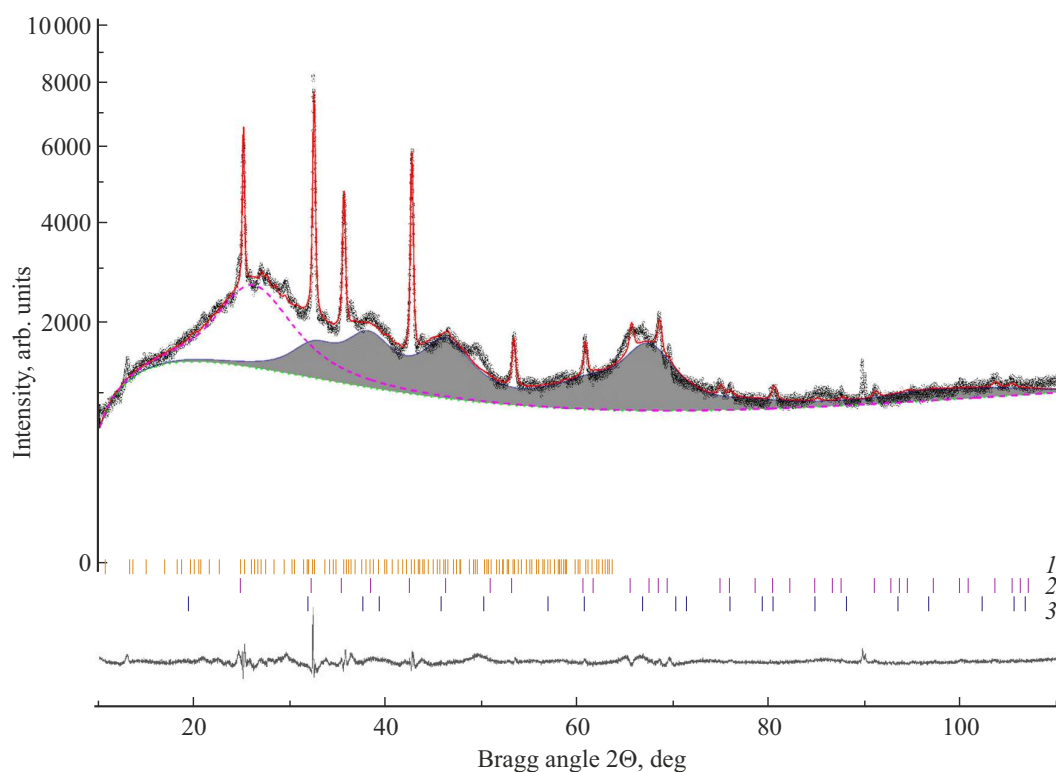


Рис. 6. Дифрактограмма образца $0.3(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{вт}}\text{--}0.7\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$ при $T = 25^\circ\text{C}$ после уточнения методом Ритвельда. 1 — LiNO_3 , R-3c; 2 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, R-3; 3 — $\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$ Fd-3m. Пустыми кругами отмечены экспериментальные точки (I^{obs}), сплошной линией — уточненный полный профиль (I^{calc}), пунктирной линией отмечена фоновая кривая, штриховая линия с широким пиком при $\sim 25^\circ 2\theta$ — пик аморфной фазы. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммой $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$. Сплошная серая заливка — уточненный профиль фазы наноразмерного $\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$.

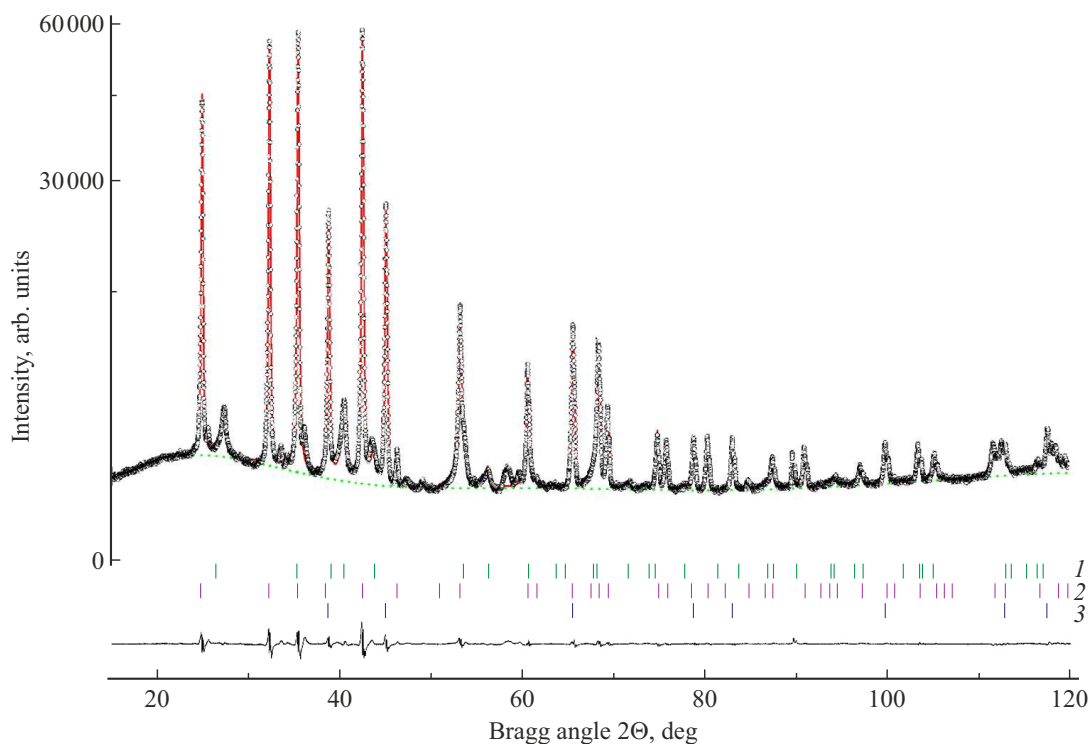


Рис. 7. Дифрактограмма образца $0.5(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{вт}}\text{--}0.5\text{LiF}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ после уточнения методом Ритвельда. 1 — MgF_2 , P42/mnm; 2 — LiNO_3 , R-3c; 3 — LiF , Fm-3m. Пустыми кругами отмечены экспериментальные точки (I^{obs}), сплошной линией — уточненный полный профиль (I^{calc}), пунктирной линией отмечена фоновая кривая. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммой $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$.

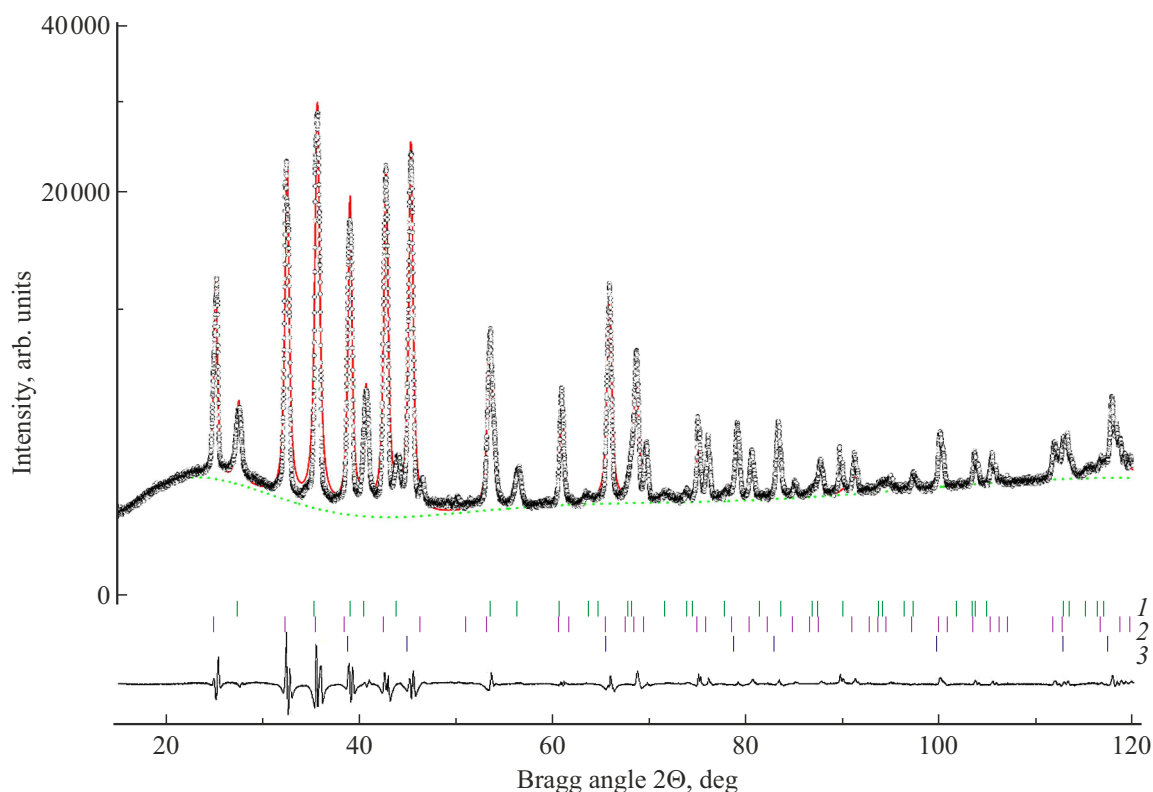


Рис. 8. Дифрактограмма образца $0.3(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}\text{--}0.7\text{LiF}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ после уточнения методом Ритвельда. 1 — MgF_2 , P42/mnm; 2 — LiNO_3 , R-3c; 3 — LiF, Fm-3m. Пустыми кругами отмечены экспериментальные точки (I^{obs}), сплошной линией — уточненный полный профиль (I^{calc}), пунктирной линией отмечена фоновая кривая. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвельда и экспериментальной дифрактограммой $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$.

исследование образцов $(1-x)[\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2]_{\text{эвт}}\text{--}xR$ ($R = \text{LiF}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $x = 0.5$ и 0.7), где x — соотношения в мольных долях.

На рис. 4–8 представлены дифрактограммы исследованных образцов и указаны обнаруженные фазы. Пики на 12.6° и 89.6° 2θ — скорее всего соответствуют пикам материала ячейки. Для наглядности и лучшей визуализации по оси Y выбрана квадратно-корневая шкала $\sqrt{y}$.

В образце чистой эвтектики $(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}$ (рис. 4) обнаружены следующие фазы: LiNO_3 , R-3c и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, R-3. В образцах с добавками наноразмерного оксида алюминия $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}\text{--}x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.5$; 0.7) (рис. 5 и 6) дополнительно обнаружена наноразмерная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fd-3m. В образцах с добавками фторида лития $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}\text{--}x\text{LiF}$ ($x = 0.5$; 0.7) (рис. 7 и 8) обнаружены следующие фазы: LiNO_3 , R-3c; LiF, Fm-3m; MgF_2 , P42/mnm.

В табл. 2 приведены значения параметров элементарной ячейки и примерное содержание (C, wt.%) обнаруженных фаз, включая и определение аморфной фазы после проведенного количественного уточнения структур методом Ритвельда. Кроме того, приведены значения факторов расхожимости (R_p и R_{wp}) уточненной модели.

Оценочное содержание аморфной фазы было получено следующим образом: поскольку наноразмерный оксид алюминия является инертным по отношению к LiNO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, с достаточно высокой твердостью, гораздо выше твердости солей, то его исходные массовые доли при приготовлении композитов были взяты за основу, как неизменные (53.7% для состава $x = 0.5$ и 73.1% для состава $x = 0.7$). Таким образом, Al_2O_3 играл в данном случае роль внутреннего стандарта при количественно определении фаз. Содержание всех фаз в композите $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ было вычислено после пересчета на весовую долю Al_2O_3 с учетом аморфности, т.е. остаток представляет собой аморфную фазу, которая не дает кристаллических пиков на дифрактограмме и, следовательно, не может быть прямо количественно определена по результатам рентгенофазового анализа, только косвенно, с учетом содержания всех кристаллических фаз. Точность определения фазового состава (%) таким методом составила $\pm 2\text{--}3\%$.

Как видно из таблицы, полученный после уточнения состав фаз в чистой эвтектике $[\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2]$ практически совпадал с исходным составом при синтезе. В образцах $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}\text{--}x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.5$; 0.7), после пересчета содержания всех кристаллических фаз на исходную весовую долю Al_2O_3

Таблица 3. Средние значения размеров микрокристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР))

Кристаллическая фаза	Размер кристаллитов (ОКР), nm
$(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}$	
LiNO_3	84(3)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	58(1)
$0.5(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}} + 0.5\text{LiF}$	
LiNO_3	77(2)
LiF	72(2)
MgF_2	15(1)
$0.3(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}} + 0.7\text{LiF}$	
LiNO_3	27(1)
LiF	28(1)
MgF_2	16(1)
$0.5(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	
LiNO_3	39(1)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	42(2)
Al_2O_3	2(1)
$0.3(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}} + 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	
LiNO_3	61(4)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	32(2)
Al_2O_3	2(1)

для каждого из составов ($C = 53.7 \text{ wt.}\%$ для $x = 0.5$ и $C = 73 \text{ wt.}\%$ для $x = 0.7$), наблюдалось уменьшение содержания кристаллических компонентов по сравнению с исходным, и была обнаружена аморфная фаза с массовой долей 12–13 %. Особенно сильно уменьшилось содержание нитрата магния при практически неизменном, либо слегка меньшем, содержании нитрата лития, что может говорить о преимущественной аморфизации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в данных композитах.

Что касается образцов с фторидом лития $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}-x\text{LiF}$ ($x = 0.5; 0.7$), то в обоих образцах наблюдается полное отсутствие фазы нитрата магния, вместо нее появляется фаза фторида магния MgF_2 и происходит перераспределение содержаний каждой из компонентов, в частности, увеличивается содержание нитрата лития LiNO_3 . Это подтверждает предположения, сделанные в ходе анализа данных ДСК исследования, о возможном разрушении эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с образованием фторида магния MgF_2 .

В табл. 3 приведены усредненные по нескольким основным кристаллографическим направлениям значе-

ния размеров микрокристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)) для всех обнаруженных фаз в исследованных образцах, полученных после проведения уточнений кристаллических структур методом Ритвельда.

Как видно из таблицы, добавка наноразмерного Al_2O_3 приводит не только к аморфизации значительной доли нитрата магния, но также и к заметному уменьшению размеров кристаллитов обеих фаз солей.

В обоих образцах с фторидом лития образованная в результате обменной реакции фаза фторида магния MgF_2 является наноразмерной, со средним размером ОКР 15–16 (1) nm.

4. Заключение

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать вывод, что как фторид лития, так и наноразмерный оксид алюминия оказывают влияние на термические свойства, следовательно, и на структуру эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Внесение LiF в нитратную эвтектику приводит к протеканию реакции обмена $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{LiF} = \text{MgF}_2 + 2\text{LiNO}_3$. При добавлении больших количеств LiF образец состоит из нитрата лития и трудноплавких фторидов лития и магния. На термограмме ДСК регистрируется только пик плавления LiNO_3 .

Допирование эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ наноразмерным Al_2O_3 приводит к сильному уменьшению энтальпии плавления эвтектики солей, что свидетельствует об аморфизации нитратов. На кривых ДСК композитов $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вместо одного пика плавления эвтектики регистрируется два малоинтенсивных фазовых перехода. Появление двух пиков вместо одного связано с возможным разделением фаз в нитратной системе.

Рентгенодифракционный анализ подтверждает высказанное при проведении анализа результатов ДСК исследования данных систем предположение о протекании реакции обмена между нитратом магния и фторидом лития, которая приводит к разрушению эвтектики $\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с образованием фторида магния MgF_2 . Образованная в результате обменной реакции фаза фторида магния MgF_2 является наноразмерной, со средним размером ОКР 15–16 (1) nm.

В образцах $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)_{\text{эвт}}-x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.5; 0.7$) наблюдалось уменьшение содержания кристаллических компонентов по сравнению с исходным, и была обнаружена аморфная фаза с массовой долей 12–13 %. Заметное уменьшение содержания нитрата магния при практически неизменном, либо слегка меньшем содержании нитрата лития, позволяет сделать предположение о преимущественной аморфизации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в данных композитах.

Финансирование работы

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] A.J. Jose, A. Gallant, P.L. Gomez, Z. Jagers, E. Johansson, Z. LaPierre, P.L. Menezes. *Batteries* **11**, 3, 90 (2025).
- [2] K. Daems, P. Yadav, K.B. Dermenci, J. Van Mierlo, M. Berecibar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **191**, 114136 (2024).
- [3] N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu.G. Mateyshina. *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier, (2019). С. 393.
- [4] Z. Zhang, X. Wang, X. Li, J. Zhao, G. Liu, W. Yu, X. Dong, J. Wang. *Materials Today Sustainability* **21**, 100316 (2023).
- [5] Z. Wang, Z. Du, L. Wang, G. He, I.P. Parkin, Y. Zhang, Y. Yue. *Nano Energy* **121**, 109250 (2024).
- [6] А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, А.В. Кудрявцева, Д.Ю. Чернышов, Т.Ю. Вергеньев, А.В. Фокин. *ФТТ* **64**, 3, 365 (2022).
- [7] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. *ФТТ* **57**, 10, 2011 (2015).
- [8] М.Б. Атаев, М.М. Гафуров, Р.М. Эмиров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *ФТТ* **58**, 12, 2336 (2016).
- [9] А.М. Амиров, М.А. Ахмедов, З.Ю. Кубатаев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, М.В. Кадиев. *ФТТ* **66**, 11, 2025 (2024).
- [10] Z. Tong, L. Li, Y. Li, Q. Wang, X. Cheng. *Materials* **14**, 19, 5737 (2021).
- [11] Н.Ф. Уваров. *Композиционные твердые электролиты*. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2008). 258 с.
- [12] A.M. Amirov, S.I. Suleymanov, M.M. Gafurov, M.B. Ataev, K.Sh. Rabadanov. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **147**, 17, 9283 (2022).
- [13] В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, В.Н. Афонова, Н.Н. Петрова, И.Г. Попова, З.Л. Гусева, В.Т. Шемятенкова. *Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом (от KBH₄–LiBH₄ до ZnCl₂–ZrCl₄)*. Справочник. Металлургия, М. (1977). 304 с.
- [14] Y. Zhong, M. Wang, H. Wang, J. Yuan. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **230**, 111148 (2021).
- [15] Y. Zhong, J. Yuan, M. Wang, J. Li. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **65**, 7, 3420 (2020).
- [16] M. Sulaiman, A.A. Rahman, N.S. Mohamed. *International Journal of Electrochemical Science*. **8**, 5, 6647 (2013).
- [17] M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, M.B. Ataev, A.M. Amirov, M.A. Akhmedov, N.S. Shabanov, Z.Yu. Kubataev, D.I. Rabadanova. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **257**, 119765 (2021).
- [18] H. Monia, Z. Hmida, K. Ismail // *Thermochimica Acta*. **568**, 204 (2013).
- [19] А.В. Мальцева, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. *Конденсированные среды и межфазные границы*. **15**, 2, 144 (2013).

Редактор В.В. Емцев