

На правах рукописи



**Кубатаев Заур Юсупович**

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Махачкала – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дагестанском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (ДФИЦ РАН)

Научный руководитель: **Гафуров Малик Магомедович**,  
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Уваров Николай Фавстович**,  
доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией ионики твердого тела, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

**Пугачев Алексей Маркович**,  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 06 июня 2025 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.228.01 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38 и на официальном сайте <http://kirensky.ru/ru/councils/dis/>.

Автореферат разослан «\_\_» апреля 2025 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук



Втюрин Александр Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования:

Во всем мире растет спрос на вторичные химические источники тока (ХИТ) с высокой плотностью энергии. Среди них литий-ионные батареи очень популярны из-за высокой плотности энергии, высокой выходной мощности и длительного срока службы, которые широко применяются в современной технике – интерфейсы, электромобили, робототехника и т.д.

Литий-ионные батареи с жидкими электролитами подвержены проблемам безопасности, таким как утечки, низкая термическая стабильность и риск возгораний. Твердые электролиты, напротив, отличаются высокой термостойкостью, низкой воспламеняемостью и отсутствием утечек, что делает их предпочтительными для создания безопасных твердотельных батарей. Увеличение ионной проводимости ионной соли при гетерогенном допировании наблюдалось в 1973 г. С. Лиангом<sup>1</sup>.

Однако полностью твердотельные аккумуляторы пока ограничены в применении из-за недостатков твердых электролитов: низкой проводимости при комнатной температуре, узкого электрохимического окна, слабой химической стабильности и плохой совместимости с электродами. Отсутствие завершенной теории ТЭ, пригодной для практического применения, также стимулирует проведение исследовательских и теоретических работ, число которых непрерывно растет<sup>2</sup>.

Исследования влияния инертных твердых добавок на физико-химические характеристики ионных конденсированных систем приобретают чрезвычайную актуальность в виду того, что таким путем удастся оптимизировать, в частности, их ион-проводящие свойства.

Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах путем изменения типа и концентрации гетерогенной добавки эти материалы представляются перспективными для использования в различных электрохимических устройствах.

Для понимания механизма увеличения проводимости ионной соли при её гетерогенном допировании инертной оксидной добавкой и разработки новых эффективных композиционных твердых электролитов требуется исследовать связи кристаллохимических характеристик и природы катионов на транспортные свойства как чистых солей, так и полученных композитов<sup>3</sup>.

Чтобы расширить представления о микроструктуре нанокomпозиционных ионных систем (НИС) необходимо сравнительное изучение молекулярно-релак-

---

<sup>1</sup> Liang, C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide–Aluminum Oxide Solid Electrolytes / C.C. Liang // J. Electrochem. Society. – 1973. – Vol. 120. – P. 1289–1292.

<sup>2</sup> Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.И. Бурмакин. – М.: Наука, 1992. – 264 с.

<sup>3</sup> Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, – 2008 – 258 с.

сационных процессов и межчастичных взаимодействий (МЧВ) в различных фазовых и агрегатных состояниях. Перемещение заряженной частицы в ионной системе сопровождается структурными изменениями в ее локальном окружении как следствие нарушения компенсации электростатических сил взаимодействия с ближайшими соседями; микроструктура ионной системы непрерывно изменяется в результате трансляционных и ориентационных движений кинетических единиц. Поскольку эти движения в конденсированной среде осуществляются в пикосекундных временных интервалах, для изучения подобных процессов принципиально важно выбрать экспериментальные методы исследования, способные фиксировать динамические процессы, протекающие в указанных временных интервалах. С этих позиций наиболее информативным в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах, протекающих в ионном проводнике, являются методы колебательной спектроскопии. Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет получить информацию о подвижности ионов. Высокая чувствительность колебательного спектра к изменениям динамических характеристик и структуры обуславливает эффективность использования спектроскопических методов в исследовании влияния различных факторов (температура, давление, введение различных допантов и т.д.) на ионную систему<sup>4</sup>.

Поэтому создание динамической картины строения нанокompозитных ионных систем требует проведения комплексных исследований с привлечением методов рентгенодифракционного анализа, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии.

В связи с вышесказанным ряд перхлоратов щелочных металлов и композиты на их основе были выбраны как предмет исследования данной работы.

**Цель работы:** спектроскопическое исследование композиционных систем на основе солей  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , допированных наноразмерными оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , и анализ полученных результатов в комплексе с данными рентгенодифракционного анализа, дифференциального термического анализа, импедансной спектроскопии, для получения детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий, протекающих в них при различных температурах и составах композита.

#### **Основные задачи:**

1. Получить нанокompозитные твердые электролиты на основе перхлоратов щелочных металлов ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) с добавлением различных концентраций наноразмерных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .
2. Исследовать физико-химические свойства полученных нанокompозитов и выявить взаимосвязь между их структурой и ионопроводящими свойствами.

---

<sup>4</sup> Погорелов, В.Е. Колебательная релаксация в конденсированных средах / В.Е. Погорелов, А.И. Лизенгевич, И.И. Кондиленко, Г.П. Буян // УФН. – 1979. – Т. 127. № 4. – С. 683–704.

3. Проанализировать температурные и концентрационные зависимости спектров комбинационного рассеяния света (КРС), определяющие влияние структурной разупорядоченности на колебательную динамику перхлорат-ионов в нанокompозитах.
4. Изучить влияние механоактивации на структурно-динамические и ион-проводящие свойства нанокompозитов на основе  $\text{KClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$ , наполненных наноразмерным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Объекты исследования:**

Композиционные ионные системы:  $(1-x)\text{LiClO}_4 - x(\text{SiO}_2 \text{ и } \text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  
 $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 $(1-x)[(0.5\text{LiNO}_3) - (0.5\text{LiClO}_4)] - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4) - (21.8\text{NaClO}_4)] - x\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Научная новизна:**

1. Предложен новый способ получения композитов перхлорат натрия – оксид алюминия и перхлорат калия – оксид алюминия методом механоактивации.
2. Впервые проведён систематический анализ концентрационных и температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для широкого круга композитов:  $\text{MeClO}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$  где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ , а также для бинарных эвтектических систем  $(1-x)[(\text{LiNO}_3)_{0.5} - (\text{LiClO}_4)_{0.5}] - x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4) - (21.8\text{NaClO}_4)] - x\text{Al}_2\text{O}_3$ .
3. Установлено, что наноразмерные оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) влияют на параметры колебательной динамики перхлорат-иона в исследуемых композитах. Показано, что с увеличением концентрации наночастиц усиливается вклад неоднородного уширения в полуширину колебаний  $\nu_1(A)$  перхлорат аниона.
4. Изучено влияние механоактивации на структуру и электропроводность композитов на основе  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$ . Установлено, что с ростом содержания наноразмерного оксида снижается энтальпия фазовых переходов, а удельная ионная проводимость возрастает на 2–3 порядка (для  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0.4\text{KClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $320^\circ\text{C}$ ).
5. Впервые синтезирована и исследована композиционная ионная система на основе бинарной эвтектики  $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4) - (21.8\text{NaClO}_4)]_{\text{эвт.}} - x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Импедансная спектроскопия показала, что при  $T = 50^\circ\text{C}$  ионная проводимость в нанокompозите  $0.3(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт.}} - 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличилась на 6 порядков по сравнению с чистой эвтектической системой  $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт.}}$ .

#### **Теоретическая значимость:**

Для исследования композитов состава «ионная соль – инертный оксид» предложен подход, основанный на получении сведений о микроструктуре, ионной динамике, молекулярно-релаксационных процессах и динамических взаимодействиях в композитах, на основе анализа которых можно выявлять механизмы переноса заряда. Детальный анализ колебательного спектра нанокompозитов с параллельным исследованием его структуры и фазового состояния позволит создать динамическую картину их строения на атомно-молекулярном уровне. Это,

в свою очередь, позволит выявить причины увеличения ионной проводимости в более сложных, практически значимых композиционных электролитах и определить пути оптимизации их электрофизических свойств.

### **Практическая значимость:**

Спектры КРС изученных композиционных электролитов и их расплавленных смесей являются новыми оригинальными данными, существенно дополняющими их известные физико-химические характеристики. Данное исследование предоставляет основу для обоснованного поиска новых типов твердых нанокомпозитных электролитов. Такие материалы играют ключевую роль в разработке современных источников питания, включая литий-ионные батареи, суперконденсаторы и другие устройства накопления энергии. На основании полученных данных выявлены способы управления свойствами композиционных материалов через изменение концентрации и типа диспергирующих компонентов. Это дает возможность целенаправленного улучшения таких параметров, как электропроводность, термостабильность и долговечность материалов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Спектральное проявление дополнительной компоненты в системах  $(1-x)\text{LiClO}_4-x(\text{Al}_2\text{O}_3; \text{SiO}_2)$  с максимумом при  $\nu_1^c \sim 954 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует внутренним колебаниям аниона  $\text{ClO}_4^-$ , обусловлено аморфизацией соли  $\text{LiClO}_4$  вблизи поверхности частиц твердого наполнителя.

2. Добавление наноразмерных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) влияет на колебательную динамику перхлорат-иона в композитах, и приводит к увеличению вклада неоднородного уширения, связанного с образованием «жестких» структурных областей и изменением локальной симметрии ионной среды. Этот эффект усиливается с ростом концентрации наночастиц.

3. Механоактивация композитов  $\text{NaClO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{KClO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению удельной ионной проводимости на 2–3 порядка при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  по сравнению с исходными солями.

4. В композитах на основе бинарных эвтектических систем с увеличением концентрации оксидной добавки происходит значительное разупорядочение солевой фазы, сопровождающееся аморфизацией и увеличением проводимости. При температуре  $50^\circ\text{C}$  ионная проводимость в нанокомпозите  $0.3(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}} - 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает на шесть порядков по сравнению с чистой эвтектической системой  $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ .

### **Методология и методы исследования:**

Измерения электропроводности проводились методом импедансной спектроскопии, анализ фазового состава легированных систем – методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифрактометрии, изучение межчастичных взаимодействий и динамики ионов соли, наполненной наноразмерными оксидными добавками, – с применением методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, адекватных поставленным задачам, воспроизводимостью результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в литературе данными.

#### **Апробация результатов:**

Основные результаты работы представлялись на следующих российских и международных конференциях:

(1) Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: Труды 16-го Всероссийского совещания с международным участием. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича (1928–1993), (Черноголовка – 2022); (2) Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света «Комбинационное рассеяние – 95 лет исследований» (Новосибирск – 2023); (3) XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (Екатеринбург – 2023); (4) Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела: 17-е Совещание с международным участием. Посвящается 30-летию юбилею Совещаний. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича, (Черноголовка – 2024); (5) Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Третья Всероссийская конференция, Эльбрус, 25–30 июня 2024 года. – Екатеринбург.

#### **Публикации:**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и индексируемых Web of Science и Scopus, и пяти тезисных докладах.

#### **Личный вклад автора:**

Соискатель принимал участие в выборе методов исследования, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Синтез исследуемых электролитов, подготовка и проведение спектроскопических исследований проведен автором лично. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение, анализ части результатов проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. М. М. Гафуровым. Измерения и обработка спектров КРС полученных данных проводились совместно с к.х.н. К. Ш. Рабадановым (ИФ ДФИЦ РАН). Измерения, связанные с термическим анализом, выполнены к.х.н. А. М. Амировым (ИФ ДФИЦ РАН). Рентгеноструктурные исследования выполнены М. Б. Атаевым (ИФ ДФИЦ РАН). Измерения удельной ионной проводимости проводились к.х.н. М. А. Ахмедовым (ИФ ДФИЦ РАН).

#### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов (4 главы), выводов и списка ци-

тируемой литературы. Материал изложен на 121 страницах, включает 39 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 157 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Исследования, проведенные в настоящей работе, проводились на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Института физики им. Х. И. Амирханова – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель и задачи, аргументирована научная новизна, показана практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** рассмотрены наиболее важные с точки зрения темы диссертации литературные данные, касающиеся изучения состояния и перспектив исследований композиционных твердых электролитов (КТЭ) методом колебательной спектроскопии. Проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах перхлоратов щелочных металлов. Рассмотрены возможные механизмы ионного транспорта в композитах. Дан обзор теоретических представлений, объясняющих форму и ширину колебательных линий молекул в конденсированных средах. Приведены общие принципы спектроскопии межчастичных взаимодействий. Представлены данные по исследованным ранее композиционным твердым электролитам типа «ионная соль – оксид».

**Во второй главе** приведено описание технологии синтеза объектов исследования, измерительных установок и экспериментальных методик.

Для синтеза композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x(\text{SiO}_2 \text{ и } \text{Al}_2\text{O}_3);$   
 $(1-x)\text{KClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3;$   $(1-x)\text{NaClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3;$   
 $(1-x)[(0.5\text{LiNO}_3)-(0.5\text{LiClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3;$   
 $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4)-(21.8\text{NaClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3$  были использованы перхлораты щелочных металлов и нитрат лития, квалификацией не ниже ХЧ («Sigma Aldrich», «Экрес»), нанокристаллический оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99 %, «ABCR») с величиной удельной поверхности  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц  $\sim 20 \text{ нм}$ , оксид кремния  $\text{SiO}_2$  средним размером частиц  $\sim 15\text{--}20 \text{ нм}$ .

Синтез образцов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x(\text{SiO}_2 \text{ и } \text{Al}_2\text{O}_3);$   
 $(1-x)[(0.5\text{LiNO}_3)-(0.5\text{LiClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3;$   
 $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4)-(21.8\text{NaClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3$  проводился следующим образом: нагретый до температуры, превышающей температуру плавления на  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ , образец соли (солей) тщательно перемешивался с оксидной добавкой в инертной атмосфере [2]. Оксид алюминия также предварительно прогревался при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Далее полученные смеси спекались в течение 30 минут и быстро охлаждались. После остывания полученный композит измельчали в агатовой



ступке. Все соотношения «соль–оксид», «соль–соль», «эвтектика солей–оксид» в настоящей работе приводятся в мольных долях.

Образцы  $(1-x)\text{KClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{NaClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  были приготовлены методом механоактивации. Точную навеску соли и оксида, взвешенную на аналитических весах (Ohaus, Швейцария), смешивали и затем помещали в циркониевый стакан ( $d = 53$  мм,  $h = 55$  мм) с циркониевыми шарами ( $d = 5.8$  и  $8.2$  мм). Механоактивацию (МА) проводили с помощью лабораторной шаровой мельницы МЛ-1 (ВНИР, Россия). Время МА в вибрационном режиме составило 120 минут [1].

Полученный композит (порошок) засыпался в стеклянный бюкс и хранился в сухом боксе, для измерения спектров КРС образцы запаивались в ампулы из пирекса. Все работы при подготовке исследуемых образцов проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной атмосфере аргона особой чистоты (99.9999 масс.%)<sup>5</sup>.

Дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония).

Кривые ДТА и ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH»). Точность измерения температуры составляет  $\pm 1.5$  °С, энтальпии  $\pm 3$  %.

Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на импедансометре RLC E7-20 в области частот 20 Гц – 1 МГц.

Спектры КРС солей и композитов измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra (Bruker). Разложение сложных контуров полос в экспериментальных спектрах на компоненты проводили путем аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца с минимизацией абсолютной ошибки по методу Левенберга – Марквардта.

Используя экспериментально найденные значения колебательной временной корреляционной функции (ВКФ), были оценены вклады однородного  $\delta_h$  и неоднородного  $\delta_i$  уширения линии полносимметричного валентного колебания  $\nu_1$  перхлорат-аниона в спектрах КРС композитов различного состава при разных температурах и фазовых состояниях<sup>6</sup>, определены времена колебательной релаксации  $\tau_v$ .

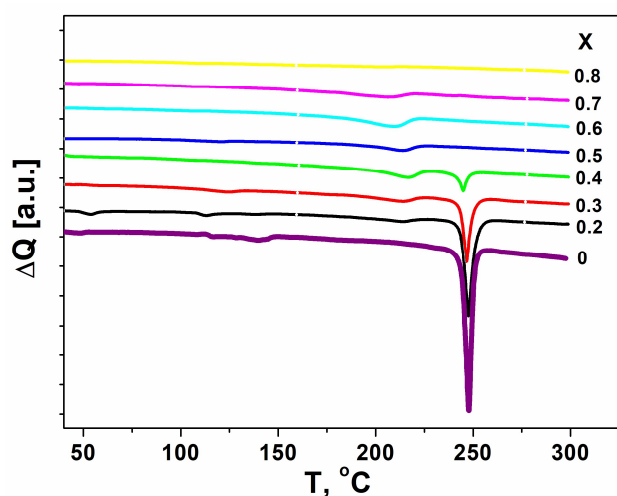
**Третья глава** посвящена исследованию структурно-динамических, ион-проводящих свойств и молекулярно-релаксационных процессов в композитах  $\text{MeClO}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$  (где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ).

На рисунке 1, 2 представлены кривые ДСК композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$ . Температура фазового перехода перхлората лития,

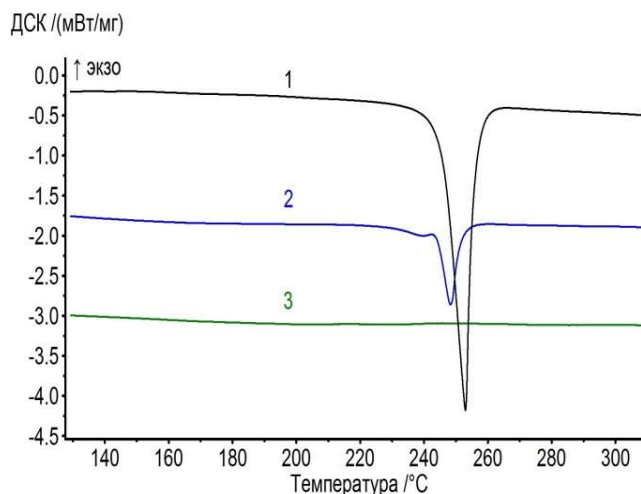
<sup>5</sup> Ulihin, A.S. Nanocomposite solid electrolytes based on alkali perchlorates / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // IFOST-2008 – 3rd International Forum on Strategic Technologies. – 2008. – P. 141–143.

<sup>6</sup> Погорелов, В.Е. Колебательная релаксация в конденсированных средах / В.Е. Погорелов, А.И. Лизенгевич, И.И. Кондиленко, Г.П. Буян // УФН. – 1979. – Т. 127. № 4. – С. 683–704.

связанного с плавлением, для низких концентраций оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) практически не зависит от  $x$  и остается постоянной.



**Рисунок 1** – Кривые ДСК для композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$



**Рисунок 2** – Кривые ДСК композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.5$ ; 3 –  $x = 0.7$

Однако энтальпия фазового перехода, пропорциональная площади пика, заметно снижается с увеличением  $x$ . При  $x \geq 0.7$  тепловой эффект, указывающий на наличие кристаллического перхлората лития в композите, почти исчезает, что может указывать на возможную аморфизацию перхлората лития [2, 14].

Допирование наноразмерными оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  приводит к уменьшению энтальпии плавления перхлората лития. Энтальпия плавления чистого (недопированного)  $\text{LiClO}_4$  составляет 185 Дж/г. Посчитаем энтальпию плавления  $\text{LiClO}_4$  в композите  $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  с учетом всего участка (рисунок 2). Прибор показал суммарную энтальпию плавления 40 Дж/г. Так как в композите  $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  массовое содержание  $\text{LiClO}_4$  составляет 51%, т.е. в 1 г композита  $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  0.51 г  $\text{LiClO}_4$ , пересчитаем энтальпию на массу чистого перхлората лития:

$$\left. \begin{array}{l} 40 \text{ Дж} - 0.51 \text{ г} \\ X \text{ Дж} - 1 \text{ г} \end{array} \right\} \Rightarrow X = 78.4 \text{ Дж}$$

Таким образом, суммарная энтальпия плавления перхлората лития в композите  $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 78.4 Дж/г.

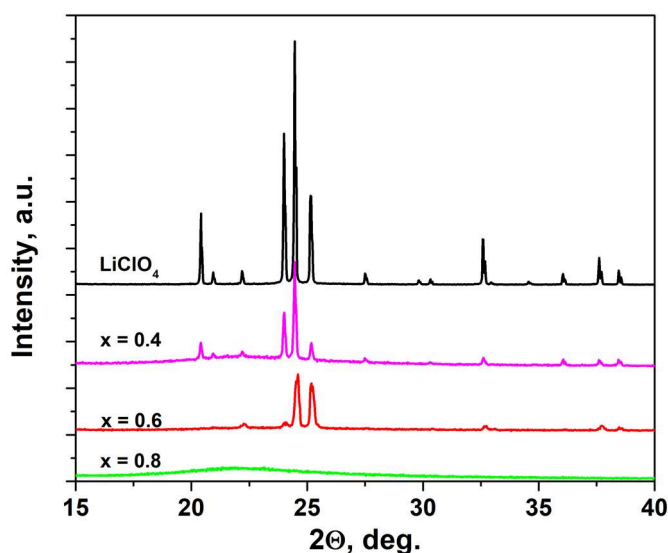
Как видно из таблицы 1, оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  влияет на энтальпию плавления  $\text{LiClO}_4$  намного сильнее, чем оксид кремния, что может быть связано с большей основностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Уменьшение энтальпии плавления перхлората лития (таблица 1) при допировании инертными наноразмерными оксидами связано с аморфизацией, уменьшением кристалличности солей.

**Таблица 1** – Температура и энтальпия плавления перхлората лития в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-xA$  ( $A = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ )

$x$	$T, ^\circ\text{C}$	$H, \text{Дж/г}$
0	245.5	184.8
0.4SiO <sub>2</sub>	235.8	130.7
0.6SiO <sub>2</sub>	234.1	110.5
0.8SiO <sub>2</sub>	–	–
0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	229.4 (244.2)	78.3
0.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–

Образование новых химических соединений в композите исключено, что подтверждено рентгенофазовым анализом композита  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$ . На рисунке 3 представлены данные рентгеноструктурного анализа композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$  при 200 °С, полученные с использованием высокотемпературной камеры. Видно, что с увеличением концентрации SiO<sub>2</sub> наблюдается сильное уменьшение интенсивности и уширение рефлексов перхлората лития.



**Рисунок 3** – Рентгеновские дифракционные картины композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$ , записанные при 200 °С

При концентрации оксида кремния  $x = 0.8$  рефлексы, соответствующие кристаллической структуре ионной соли, на дифрактограммах отсутствуют, то есть соль в композитах при  $x \geq 0.8$  находится в аморфном состоянии. Эти результаты хорошо согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

Свободный перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$  (симметрия  $T_d$ ) характеризуется следующими активными в КРС колебаниями:  $\nu_1(A)$  – валентное симметричное колебание связей Cl–O (928 см<sup>-1</sup>),  $\nu_2(E)$  – деформационное дважды вырожденное колебание, при котором изменяются углы между связями Cl–O (459 см<sup>-1</sup>),  $\nu_3(F_2)$  –

асимметричное трижды вырожденное колебание ( $1110\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_4(F_2)$  – деформационное трижды вырожденное валентное колебание ( $630\text{ см}^{-1}$ )<sup>7</sup>.

В спектрах КРС  $(1-x)\text{LiClO}_4-xA$  ( $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ ) (рисунок 4) в исследуемой спектральной области  $100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  активны колебания  $\nu_1(A)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_4(F_2)$  и  $\nu_3(F_2)$ <sup>8</sup>. При добавлении частиц ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) контуры практически всех полос, отвечающих внутренним колебаниям перхлорат-аниона, в спектрах композитов при комнатной температуре, приобретают сложное строение [2, 16].

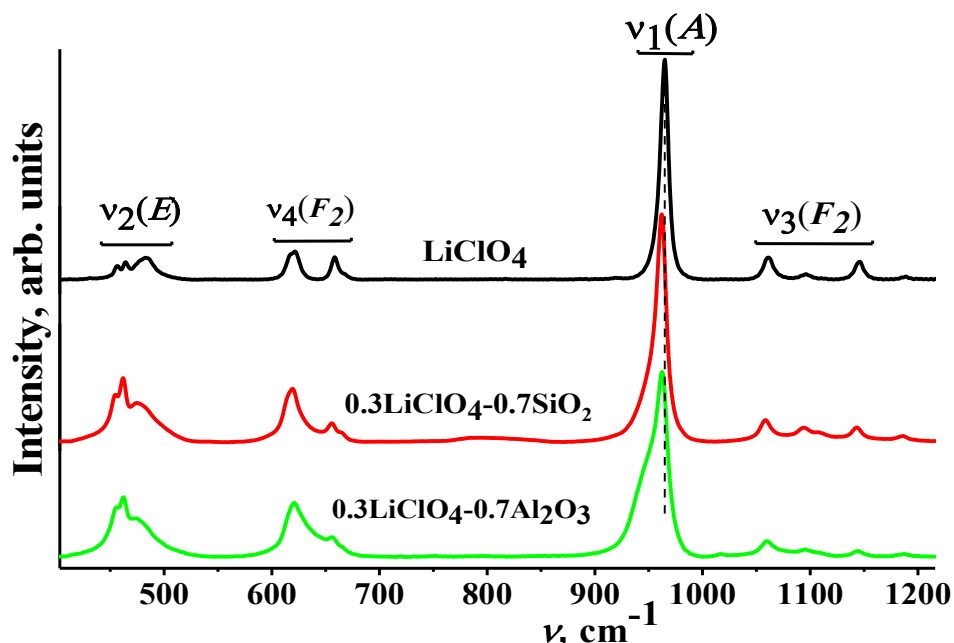


Рисунок 4 – Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) чистого  $\text{LiClO}_4$  и композитов  $0.3\text{LiClO}_4-0.7\text{SiO}_2$  и  $0.3\text{LiClO}_4-0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  снятых при  $25^\circ\text{C}$

В ходе нашего исследования была подробно изучена форма контура линии  $\nu_1(A)$  в спектре КРС исследуемых систем. Этот выбор обусловлен тем, что данная линия наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, влияющих на состояние перхлорат-аниона в композиционных системах, а форма её контура отражает процессы колебательной релаксации перхлорат-аниона.

Форма контура полосы  $\nu_1(A)$  в спектрах КРС композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-xA$  ( $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) достаточно сложна (рисунок 5). При высоких концентрациях наполнителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) в спектрах КРС гетерогенных систем обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при  $\nu_1^c \sim 954\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует внутренним колебаниям аниона  $\text{ClO}_4^-$ .

<sup>7</sup> Li, D. High pressure Raman study of  $\text{LiClO}_4$  / Sh. Zhang, H. Jia [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 285. – P. 121914. – DOI 10.1016/j.saa.2022.121914. – EDN WOWAOD.

<sup>8</sup> Кириллов, С.А. Колебательная спектроскопия в исследованиях динамики ионных расплавов / С.А. Кириллов // Динамические свойства молекул и конденсированных систем: сб. научн. тр. / Отв. ред. А.Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1988. – С. 190–227.

Это подтверждает вышесказанное предположение о формировании в структуре композита аморфной фазы. Потому низкочастотная компонента с  $\nu_1^c \sim 954 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой сильно увеличивается с ростом концентрации наночастиц, соответствует колебаниям  $\text{ClO}_4^-$ , локализованным в приповерхностной области наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

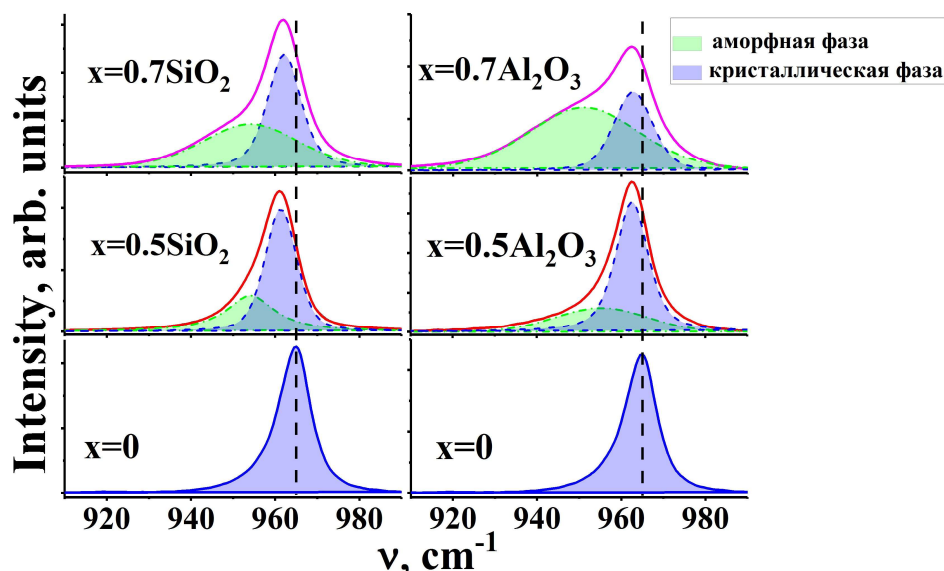


Рисунок 5 – Спектры КРС композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$  и  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  в области колебания  $\nu_1(A)$  при  $25^\circ\text{C}$

При низких концентрациях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) температурно-фазовая зависимость частот и полуширин колебаний компоненты  $\nu_1(A)$  аналогична таковой в чистом перхлорате лития (рисунок 6) [3, 19].

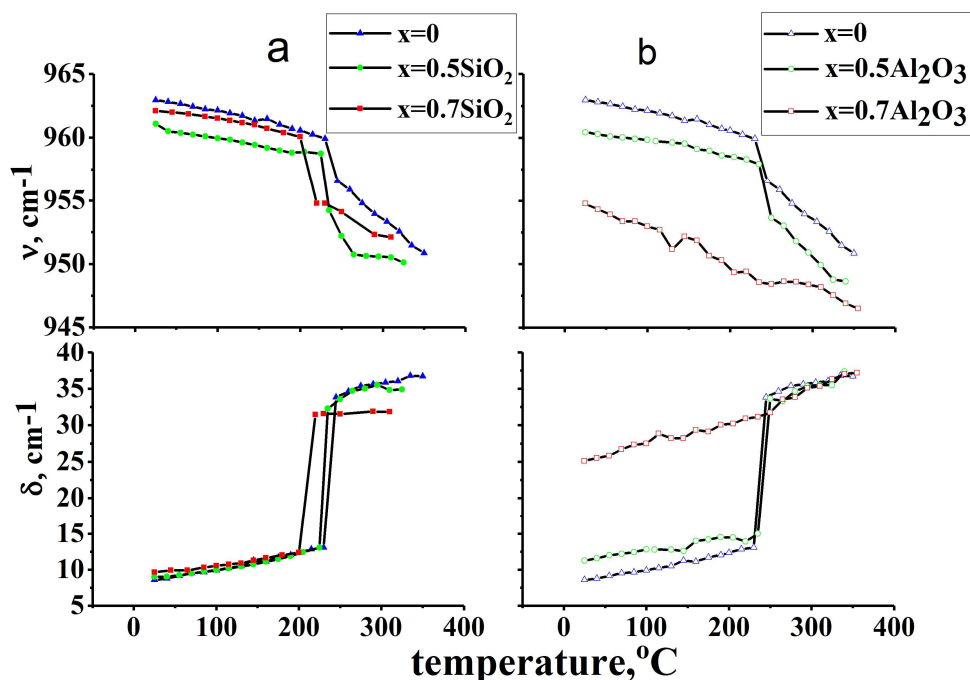


Рисунок 6 – Зависимости частот  $\nu$  и полуширин  $\delta$  линии  $\nu_1 \sim 963 \text{ см}^{-1}$  в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$  (a) и  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) от температуры

При больших концентрациях наноразмерных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) исчезают характерные для фазового перехода скачкообразные изменения спектральных характеристик (рисунок 6b).

Основной причиной релаксации колебательных возбуждений  $\text{ClO}_4^-$  является колебательная дефазировка колебаний молекулярного иона в ионной системе, которая может произойти по двум главным причинам: а) вследствие упругих столкновений с ближайшими соседями за счет случайных изменений расстояний и углов между частицами при неизменном характере самого локального окружения (однородное уширение полосы спектра КРС); б) в результате диффузионного перехода молекулярного иона в «новое» локальное положение (неоднородное уширение полос спектра КРС).

Спектральные (частота  $\nu$ , полуширина  $\delta$ ) и колебательно-релаксационные (время колебательной релаксации  $\tau_v$ , время дефазировки  $\tau_c$ , вклады однородного  $\delta_h$  и неоднородного  $\delta_i$  уширения) характеристики колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-xA$  ( $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ ), представлены в таблицах 2, 3 [4].

**Таблица 2** – Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{SiO}_2$

$x$ ( $\text{SiO}_2$ )	$t$ , °C	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta$ , $\text{см}^{-1}$	$\tau_v$ , пс	$\tau_c$ , пс	$\delta_h$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta_i$ , $\text{см}^{-1}$
0	250	957.0(2)	31.3	0.43	0.02	20.9	12.6
0.4	250	952.2(1)	32.6	0.45	0.03	22.2	15.3
0.6	250	954.1(0)	31.5	0.49	0.02	20.1	15.8
0.8	250	944.8(2)	33.6	0.42	0.03	20.2	14.5

**Таблица 3** – Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона в композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

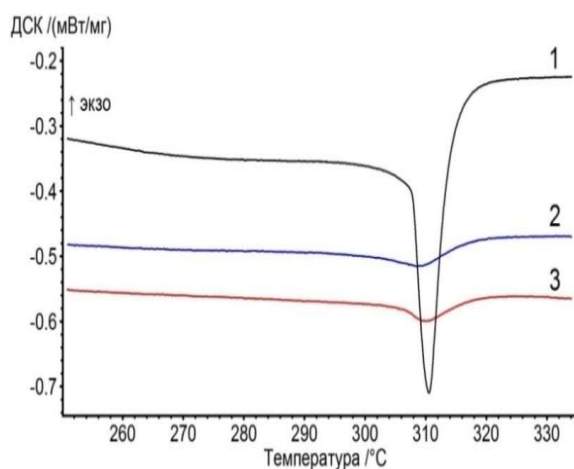
$x$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$t$ , °C	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta$ , $\text{см}^{-1}$	$\tau_v$ , пс	$\tau_c$ , пс	$\delta_h$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta_i$ , $\text{см}^{-1}$
0	270	957.0	31.3	0.43	0.02	20.9	12.6
0.5	270	954.7	34.5	0.43	0.05	18.5	17.8
0.7	270	948.3	35.1	0.44	0.15	22.8	18.8

Как видно из таблиц 2, 3, для чистого перхлората лития контур полосы формируется как за счет динамических взаимодействий  $\text{ClO}_4^-$  с ближайшими соседями (однородное уширение), так и в результате крупномасштабных структурных корреляций, обусловленных переходом молекулярного аниона из одного локального состояния в другое (неоднородное уширение контура колебательной полосы). Что касается композитов, наночастицы твердого наполнителя вносят существенные изменения в картину динамических взаимодействий в них. Особенно это заметно для композитов с  $x \geq 0.7$ , в спектре КРС которого низкочастотная компонента имеет чисто гауссову форму. Это означает, что релаксация колебательных возбуждений соответствующей компоненты в основном осуществля-

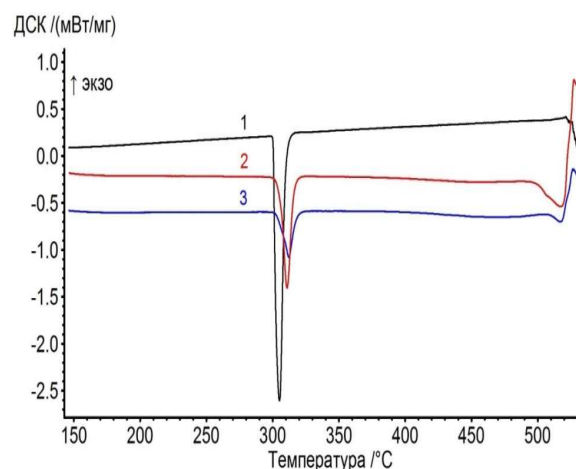
ются в результате относительно медленных изменений микроструктуры аморфной фазы. В частности, с ростом концентрации оксида кремния увеличивается вклад неоднородного уширения  $\delta_i$ .

Основываясь на выявленных структурно-динамических особенностях нанокомпозитов перхлората лития, удаётся объяснить наблюдаемое в экспериментах<sup>9,10</sup> повышение ионной проводимости в них. Частицы оксида алюминия, в некоторой степени связывая анионную подсистему, образуют вокруг себя аморфную оболочку. Это способствует разрушению существующих в ионной системе ион-ассоциативных комплексов и увеличивает концентрацию катионов, участвующих в переносе заряда [4].

На рисунках 7, 8 представлены кривые ДСК композитов  $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 7** – Кривые ДСК  $\text{NaClO}_4$  (1),  $0.7\text{NaClO}_4 - 0.3\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)



**Рисунок 8** – Кривые ДСК  $\text{KClO}_4$  (1),  $0.7\text{KClO}_4 - 0.3\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $0.4\text{KClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)

Добавка оксида алюминия в перхлораты натрия и калия оказывает значительное влияние на их структурные фазовые переходы. Энтальпия фазового перехода снижается с увеличением содержания оксида алюминия, что может быть связано с частичной аморфизацией солей. Температуры фазовых переходов также несколько снижаются, хотя для перхлората калия это изменение менее выражено. Эти эффекты указывают на важную роль оксида алюминия в изменении микроструктуры композитов, что открывает перспективы для управления свойствами материалов на основе перхлоратов [5, 17].

Электрохимическая импедансная спектроскопия показала значительное увеличение ионной проводимости для систем  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0.4\text{KClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ , подвергнутых механоактивации. Проводимость возросла на два порядка

<sup>9</sup> Ulihin, A.S. Nanocomposite solid electrolytes based on alkali perchlorates / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // IFOST-2008 – 3rd International Forum on Strategic Technologies. – 2008. – P. 141–143.

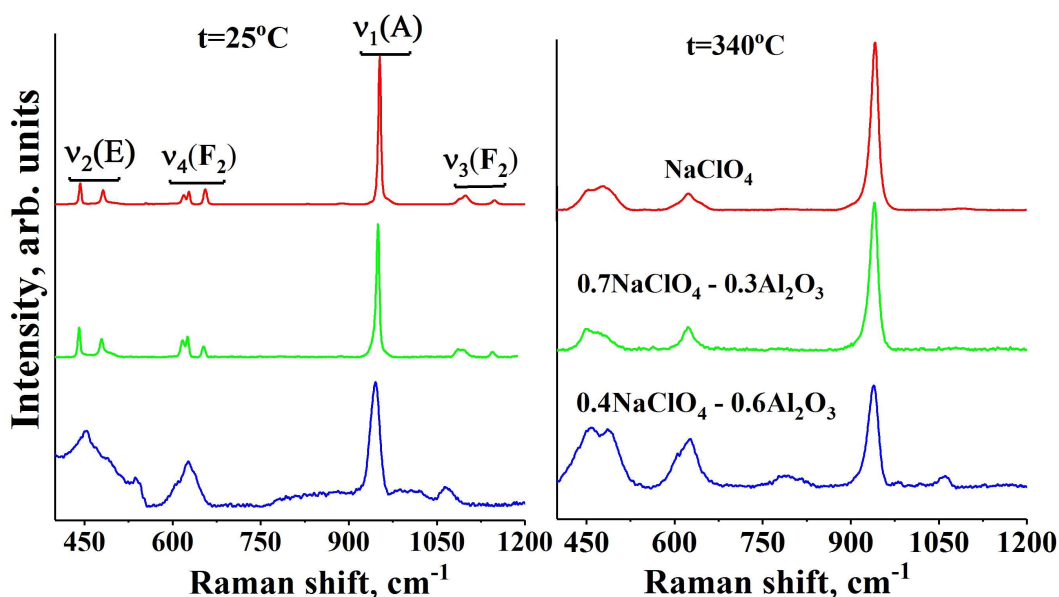
<sup>10</sup> Uvarov, N.F. Nanocomposite solid electrolytes based on lithium perchlorate / N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, V.Y. Kavun, S.D. Kirik // ECS Trans. – 2008. – Vol. 11. Issue 31. – P. 9–17.



для первой системы и на три порядка для второй по сравнению с чистыми солями. Значения составили  $3.18 \times 10^{-4}$  См/см и  $3.66 \times 10^{-5}$  См/см соответственно при температуре 320 °С. Повышение проводимости при гетерогенном допировании перхлоратов натрия и калия оксидом алюминия объясняется специфической адсорбцией катионов на поверхности оксида, что приводит к образованию избыточных дефектов в приповерхностной области кристалла ионной соли и способствует частичной аморфизации соли в области контакта фаз [6, 13].

На рисунке 9 приводятся спектры КРС перхлората натрия и его композиций. В исследуемой области 100–1500  $\text{см}^{-1}$  активны те же колебания:  $\nu_1(A)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_4(F_2)$  и  $\nu_3(F_2)$ . При малых концентрациях оксида алюминия  $x \geq 0.3$  значительных изменений в структуре соли не происходит.

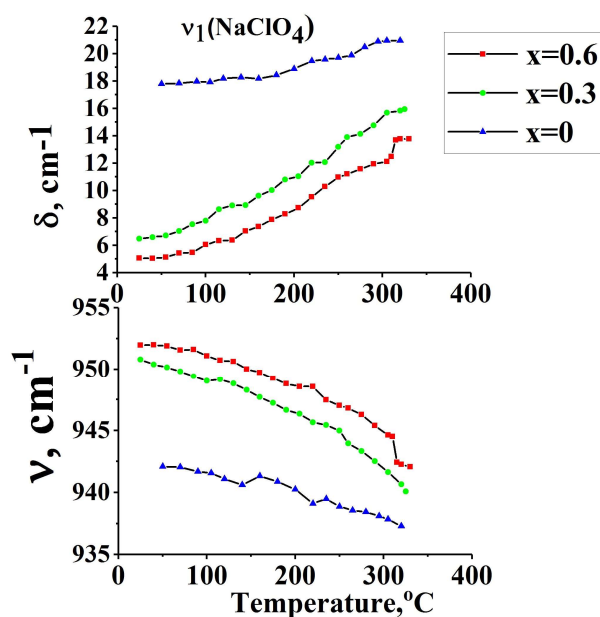
При больших концентрациях наноразмерного допанта ( $x = 0.6$ ) в спектрах КРС (рисунок 9) наблюдается сдвиг полносимметричного валентного колебания  $\nu_1(A)$  в низкочастотную область, а также незначительное уширение полосы  $\nu_1(A)$ , что указывает на модификацию колебательных состояний перхлорат-иона под влиянием наночастиц и подтверждает влияние наноразмерных добавок на структурные и динамические свойства композита. Форма контура полосы  $\nu_1(A)$  композита  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре аналогична форме, зафиксированной при температуре выше фазового перехода чистого  $\text{NaClO}_4$  (рисунок 9).



**Рисунок 9** – Спектры КРС чистого  $\text{NaClO}_4$  и его композиций  $0.7\text{NaClO}_4 - 0.3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ , снятые при комнатной температуре и 340 °С

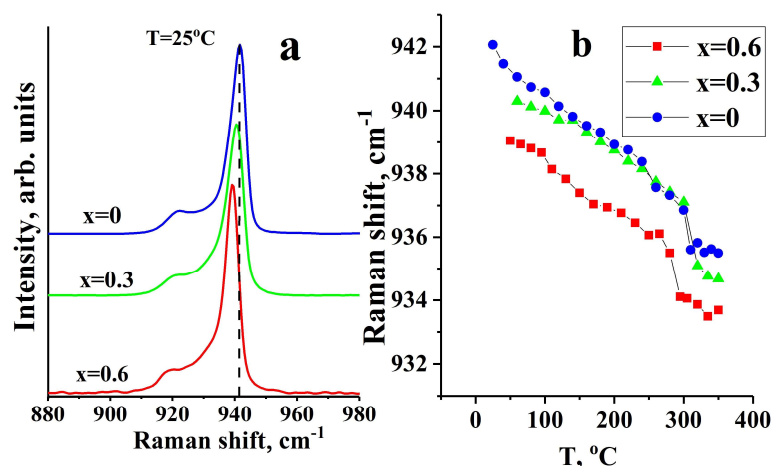
Характерные для структурного фазового перехода скачкообразные изменения спектральных характеристик при больших концентрациях оксида алюминия не наблюдаются (рисунок 10), что позволяет предположить сохранение низкотемпературной фазы *Pnma* вплоть до 340 °С. Результаты спектроскопического анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа.





**Рисунок 10** – Температурные зависимости частот  $\nu$  и полуширин  $\delta$  колебаний  $\nu_1 \sim 952 \text{ cm}^{-1}$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в композитах  $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$

На рисунке 11, представлены спектры КРС композита  $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  в области полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-аниона, снятых при комнатной температуре (а) и её температурная зависимость частот  $\nu$  (b) [5, 17].



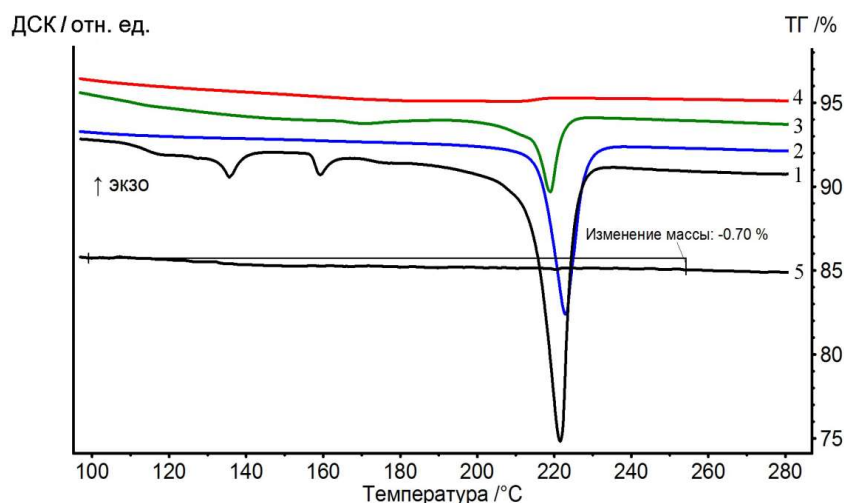
**Рисунок 11** – Спектры КРС композитов  $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  25°C в области полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  (а) температурная зависимость положений их компонент (b)

Из рисунка 11 видно, что при  $x \leq 0,3$  оксид алюминия не оказывает существенного влияния на структуру соли. Однако при  $x = 0.6$  наблюдается сдвиг полосы  $\nu_1(A)$  в низкочастотную область, а также незначительное уширение полосы. Основываясь на проведенных исследованиях [5, 12], можно предположить, что происходит частичная аморфизация солевой подсистемы под влиянием наноразмерного оксида алюминия. Это предположение подтверждается увеличением ионной проводимости при  $x = 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Четвертая глава** посвящена исследованию структурно-динамических свойств композиционных твердых электролитов на основе бинарных эвтектических систем  $(1-x)[(\text{LiNO}_3)_{0.5}-(\text{LiClO}_4)_{0.5}]-x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4)-(21.8\text{NaClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , допированных наноразмерным оксидом алюминия.

На рисунке 12 представлены кривые ДСК композитов на основе бинарной эвтектической системы  $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4)-(21.8\text{NaClO}_4)]-x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Температура плавления чистой эвтектической смеси  $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$   $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$ .

**Рисунок 12** – Кривые ДСК  $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$  (1) и композитов  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)-0.5\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2),  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)-0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3),  $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)-0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4), ТГА  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  (5)



Как видно из рисунка 12, добавки оксида алюминия оказывают существенное влияние на фазовые переходы в солевой матрице  $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ . Композит  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}-0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  плавится при  $214.8^\circ\text{C}$ , однако при увеличении содержания оксида алюминия до 0.7 мольной доли фазовый переход плавления практически отсутствует. Сравнивая влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разной модификации с одинаковым мольным содержанием ( $x = 0.5$ ), нужно отметить, что в отличие от  $\gamma$ -модификации,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  практически не влияет на энтальпию плавления солевой матрицы (таблица 4) [7, 11].

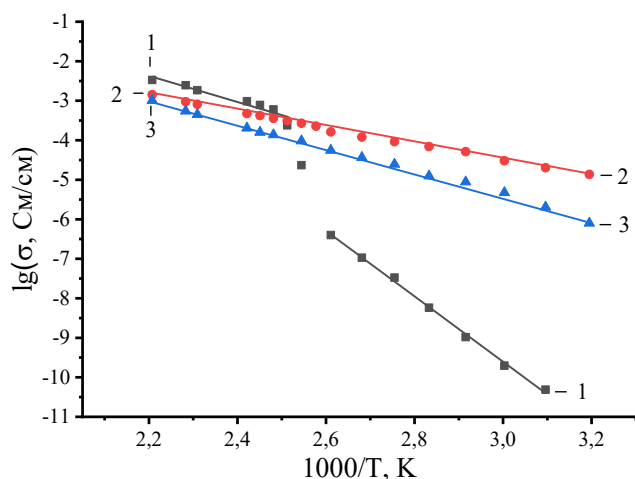
**Таблица 4** – Энтальпия фазового перехода (плавления)  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  в композитах  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}-0.5(\alpha,\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в случае композитов энтальпия приводится только на массу  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ )

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

Уменьшение энтальпии плавления  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  (таблица 4) при допировании инертным наноразмерным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  связано с аморфизацией, уменьшением кристалличности системы.

Как видно из рисунка 13, эвтектическая система  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  представлена двумя прямолинейными участками. Линейные температурные участки

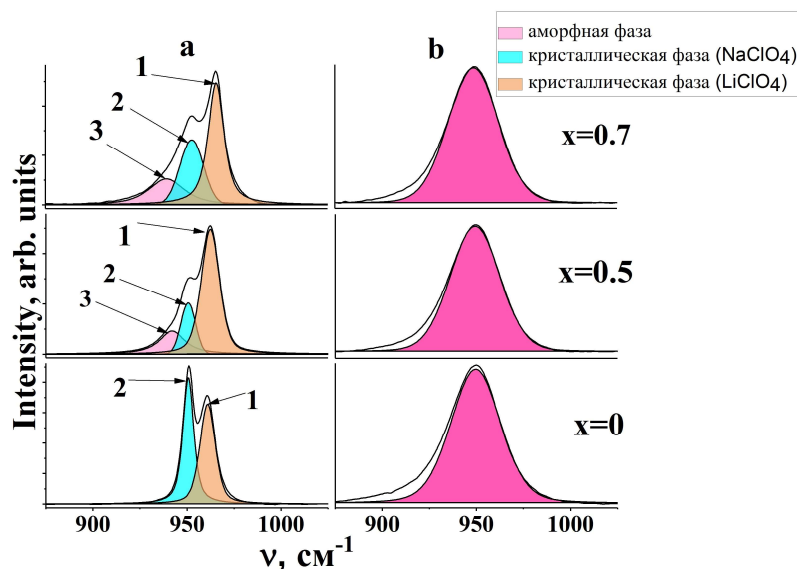
при 50–110 °С и 130–180 °С подчиняются уравнению Аррениуса, что указывает на прыжковый механизм переноса ионов лития и натрия<sup>11,12</sup>.



**Рисунок 13** – Зависимость удельной ионной проводимости от температуры в композитах  $(1-x)(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4) - x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ , 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0.7$ ; 3)  $x = 0.5$

Допирование эвтектики  $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  оксидом алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) приводит к заметному увеличению проводимости. Максимальные значения удельной ионной проводимости  $2.01 \times 10^{-5}$  См/см (при 50 °С) наблюдаются в композите  $0.3(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}} - 0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При комнатной температуре (рисунок 14) спектр моды  $\nu_1(A)$  в смеси  $\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4$  имеет дублетную структуру, близкую к спектрам чистых солей, что указывает на поликристалличность эвтектики [5, 18]. Добавка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению дополнительной широкой моды со стороны меньших волновых чисел с частотой колебания ( $938 \text{ см}^{-1}$ ) интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации оксида [7, 15].



**Рисунок 14** – Колебательные спектры композитов  $(1-x)(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4) - x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  в области полносимметричного валентного колебания перхлорат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами  $\nu_1 \sim 963 \text{ см}^{-1}$  (1),  $\sim 952 \text{ см}^{-1}$  (2) и  $\sim 938 \text{ см}^{-1}$  (3). Температуры: а – 25°С, б – 250°С

<sup>11</sup> Ulihin, A.S. Nanocomposite solid electrolytes based on alkali perchlorates / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov // IFOST-2008 – 3rd International Forum on Strategic Technologies. – 2008. – P. 141–143.

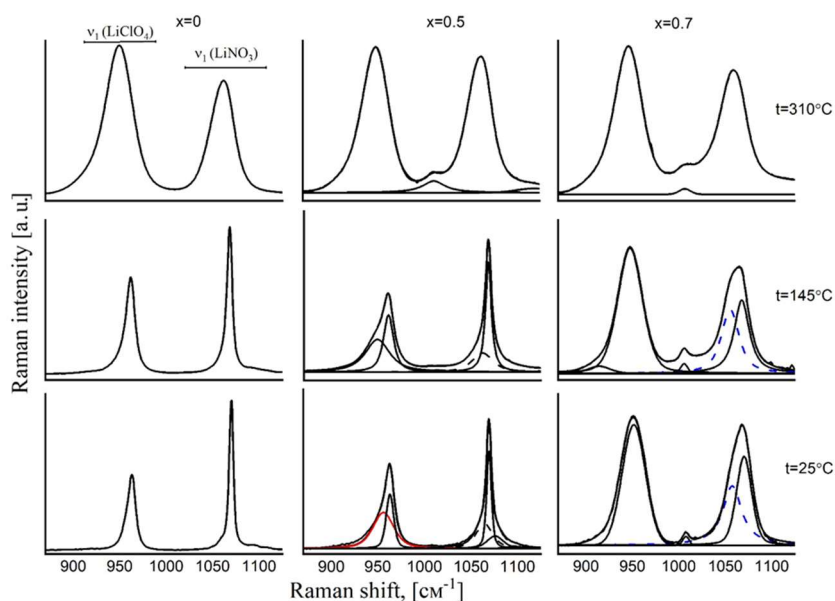
<sup>12</sup> Uvarov, N.F. Nanocomposite solid electrolytes based on lithium perchlorate / N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, V.Y. Kavun, S.D. Kirik // ECS Trans. – 2008. – Vol. 11. Issue 31. – P. 9–17.

Появление этой компоненты связано с локализацией перхлорат-ионов в приповерхностной области наночастиц оксида алюминия, что способствует аморфизации солевой фазы, преимущественно за счет  $\text{NaClO}_4$ .

Методом ДСК была исследована бинарная система солей  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ , а также композиты, полученные допированием данной системы наноразмерным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как и в случае остальных композитов, с увеличением доли оксида в композитах уменьшается энтальпия фазовых переходов солевой подсистемы. Температура фазового перехода  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$  ( $170^\circ\text{C}$ ) изменяется незначительно для композитов. Энтальпия плавления бинарной системы  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$  составила 206 Дж/г. В случае композита  $0.5(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  энтальпия фазового перехода  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$  уменьшилась на 81 %, а для композита  $0.7(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}0.3\text{Al}_2\text{O}_3$  – на 47 %. Уменьшение энтальпии плавления бинарной системы может быть связано с аморфизацией системы солей.

На рисунке 15 представлены спектры КРС бинарной системы  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ , допированной инертным оксидом [8]. Были проанализированы наиболее интенсивные линии  $\nu_1(A)$ , отвечающие полносимметричным внутренним колебаниям нитрат- и перхлорат-ионов в спектрах КРС систем  $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$ . Интенсивность остальных колебаний в спектрах КР низкая, что затрудняет их обработку (рисунок 15). При допировании наноразмерным оксидом алюминия контуры колебаний заметно усложняются [9, 10]. С ростом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаем переход в аморфное состояние как фазы  $\text{LiNO}_3$ , так и фазы  $\text{LiClO}_4$ .

Спектральные и колебательно-релаксационные характеристики спектров КРС систем  $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены в таблицах 5, 6. Времена колебательной релаксации нитрат- и перхлорат-ионов, локализованных в приповерхностной области оксида алюминия, при низких температурах сопоставимы с соответствующими значениями времен релаксации для чистого расплава  $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ .



**Рисунок 15** - Спектры КР композитов  $(1-x)(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.5; 0.7$ ;) в области полносимметричных валентных колебаний ионов  $\text{NO}_3^-$  ( $\nu_1 \sim 1070\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{ClO}_4^-$  ( $\nu_1 \sim 960\text{ см}^{-1}$ ) и результаты их разложения на компоненты при различных температурах

**Таблица 5** – Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона в композитах  $(1-x)(\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x\text{Al}_2\text{O}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\delta, \text{cm}^{-1}$	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	$\delta_h, \text{cm}^{-1}$	$\delta_i, \text{cm}^{-1}$
0	25	965.3	7.5	1.38	0.062	5.39	5.7
	145	961	10.5	1.16	0.055	7.3	5.5
	310	950.3	32.7	0.38	0.021	26.1	10.1
0.5	25	962.6	11.5	1.11	0.053	7.4	6.1
	145	961.7	12.9	0.9	0.047	11.6	3.6
	310	950.6	32.3	0.46	0.046	17.8	16.1
0.7	25	952.3	30.1	0.5	0.096	16.5	16.1
	145	947.5	31.2	0.45	0.034	18.5	14.3
	310	945.9	33.2	0.45	0.05	17.9	16.7

**Таблица 6** – Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $\nu_1(A)$  нитрат-иона в композитах  $(1-x)(\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x\text{Al}_2\text{O}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\delta, \text{cm}^{-1}$	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	$\delta_h, \text{cm}^{-1}$	$\delta_i, \text{cm}^{-1}$
0	25	1072.17	5.3	2.24	0.1	3.1	3.4
	145	1068.6	6.3	1.94	0.086	3.7	4
	310	1065.3	24	0.52	0.028	19	7.7
0.5	25	1069.2	5.9	2.06	0.091	3.3	3.9
		1062	16.5	0.68	0.037	16.2	2.1
	145	1068.2	7.6	1.5	0.078	7.4	1.5
		1061.9	26	0.45	0.024	22.3	7.3
	310	1065	23.3	0.55	0.031	17.7	8
0.7	25	1069.9	19.3	0.71	0.045	12	8.5
		1056.3	23.3	0.46	0.026	24.7	–
	145	1067.8	19.6	0.57	0.031	19.3	2.4
		1055.4	23	0.52	0.028	19.5	5.87
	310	1065.3	22.9	0.54	0.029	18.2	7.15

## Основные результаты работы и выводы

1. Впервые получены температурные зависимости спектров КРС композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов при различных температурах и концентрациях наноразмерных допантов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

2. В композитах  $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{SiO}_2$  методами спектроскопии КРС, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), и рентгенофазового анализа было обнаружено образование аморфной фазы, локализованной в приповерхностной области оксидов алюминия и кремния. Полученные данные важны для понимания механизмов взаимодействия между компонентами композиционных ионных систем и могут быть использованы для дальнейшего усовершенствования материалов с улучшенными физико-химическими свойствами.

3. На основе анализа кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) композитов  $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$  установлено, что с увеличением концентрации наноразмерного допанта энтальпия фазовых переходов

дов уменьшается, что свидетельствует о влиянии наночастиц на термодинамику фазовых превращений в композитах. Электрохимическая импедансная спектроскопия показала, что для системы  $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ , подвергнутой механоактивации, значения удельной ионной проводимости увеличиваются на два порядка по сравнению с чистой  $\text{NaClO}_4$  и составляют  $3.18 \times 10^{-4}$  См/см при температуре  $320^\circ\text{C}$ . Аналогичный эффект наблюдался для системы  $0.4\text{KClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ , где ионная проводимость возрастала на три порядка относительно исходной соли и составляла  $3.66 \times 10^{-5}$  См/см при той же температуре. Это указывает на значительное улучшение транспортных свойств композитов вследствие добавления наноразмерных добавок. При больших концентрациях наноразмерного допанта ( $x = 0.6$ ) в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) наблюдается сдвиг полностью симметричного валентного колебания  $\nu_1(A)$  в низкочастотную область, а также незначительное уширение полосы  $\nu_1(A)$ , что указывает на модификацию колебательных состояний перхлорат-иона под влиянием наночастиц и подтверждает влияние наноразмерных добавок на структурные и динамические свойства композита.

4. Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) бинарных эвтектических солевых систем  $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  и  $(\text{LiNO}_3)_{0.5} - (\text{LiClO}_4)_{0.5}$ , а также их композитов при различных температурах и концентрациях оксида алюминия позволило выявить изменения в колебательных состояниях ионных систем под воздействием внешних факторов. В композитном материале  $0.3(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}} - 0.7 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  было зафиксировано увеличение ионной проводимости на шесть порядков по сравнению с чистой эвтектической системой  $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  и достигается  $2.01 \times 10^{-5}$  См/см при  $50^\circ\text{C}$ , что указывает на значительное улучшение транспортных свойств композита, обусловленное введением наноразмерного оксида алюминия.

### Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных «Web of Science», «Scopus» и РИНЦ:

1. Akhmedov M. A., Gafurov M. M., Rabadanov R. Sh., **Kubataev Z. Yu.** The Effect of Mechanical Activation on the Conductivity in the System  $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  // Russian Journal of Electrochemistry. – 2023. – Vol. 59, No. 8. – P. 589-597. – DOI 10.1134/s1023193523080037.
2. **Kubataev Z. Yu.**, Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh. Effect of Nanosized Oxides on Structural and Dynamic Properties of Composites Based on  $\text{LiClO}_4$  // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – Vol. 87, No. S1. – P. S21–S28. – DOI 10.1134/s1062873823704361.
3. Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., **Кубатаев З. Ю.** Колебательная и ориентационная релаксация нитрат-иона в системе  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  // Расплавы. – 2019. – № 5. – С. 434–443. – DOI 10.1134/S0235010619050050.

4. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. Колебательная релаксация перхлорат-иона в наноккомпозитах состава  $(1 - x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, № 3. – С. 102–108. – DOI 10.21779/2542-0321-2019-34-3-102-108.
5. **Kubataev Z. Yu.**, Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh. Investigation of Raman Spectra and Ionic Conductivity of Composites Based on  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{KClO}_4$  Salts Obtained by Mechanoactivation // Electrochemical Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 3, No. 1. – P. 20243030. – DOI 10.15826/elmattech.2024.3.030.
6. Amirov A. M., Akhmedov M. A., **Kubataev Z. Yu.** Effect of lithium perchlorate addition on  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$  nitrate eutectic // Ionics. – 2024. Vol. 30, – P. 6089–6096 – DOI 10.1007/s11581-024-05715-x.
7. **Kubataev Z. Yu.**, Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh. The Effect of the Nanosized Oxide Filler on the Structure and Conductivity of Composite  $(1 - x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Russian Journal of Electrochemistry. – 2023. – Vol. 59, No. 8. – P. 598–603. – DOI 10.1134/s1023193523080050.
8. Gafurov M. M., Rabadanov K. S., **Kubataev Z. Yu.** Research of the structure and dynamic interactions of particles in the  $\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3\text{--}R$  ( $R = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) and  $(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites in various temperature conditions and phase states // SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – Vol. 257. – P. 119765. – DOI 10.1016/j.saa.2021.119765.
9. Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., **Кубатаев З.Ю.** Колебательные спектры и ион-молекулярные взаимодействия в системе поливиниловый спирт+соль лития ( $\text{LiNO}_3, \text{LiClO}_4, \text{LiBF}_4$ ) // Журнал прикладной спектроскопии. – 2019. – Т. 86, № 5. – С. 691–696. – EDN LERSZT.
10. Гафуров М. М., Амиров А. М., **Кубатаев З.Ю.** Колебательные спектры и структура системы  $(1 - x)\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60, № 3. – С. 422–429. – DOI 10.26902/JSC\_id39480.
11. Рабаданов К. Ш., Гафуров М. М., **Кубатаев З. Ю.** Ионная проводимость и колебательные спектры композитов  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 750–756. – DOI 10.1134/S0424857019060173.
12. Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., **Кубатаев З.Ю.** Температурно-фазовая зависимость спектральных и молекулярно-релаксационных характеристик композита  $(1 - x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 1. – С. 13–18. – EDN XYEQXJ.
13. Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., **Кубатаев З.Ю.** Спектры комбинационного рассеяния и строение систем  $(1 - x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56, № 3. – С. 457–465. – DOI 10.15372/JSC20150304.
14. Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., **Кубатаев З.Ю.** Структурно-динамические свойства наноккомпозитов  $\text{LiNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 10. – С. 2011–2017. – EDN UJMJDV.

Тезисы докладов:

15. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. [и др.]. Влияние на структуру и проводимость нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  системы  $(1-x)(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4) + x\text{Al}_2\text{O}_3$  // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: Труды 16-го Совещания с международным участием. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича (1928–1993), Черноголовка, 27 июня – 03 июля 2022 года. – Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2022. – С. 89–90. – EDN PGUDTM.
16. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. Влияние наноразмерных оксидов на структурно-динамические свойства композитов на основе  $\text{LiClO}_4$  // Комбинационное рассеяние – 95 лет исследований: Тезисы докладов Российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света, Новосибирск, 05–09 июня 2023 г. – Москва: Изд-во «Перо», 2023. – С. 52. – DOI 10.34077/SCATTERING95-52. – EDN KNJQDE.
17. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. [и др.]. Влияние механоактивации на структуру и проводимость композитов на основе некоторых солей щелочных металлов // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 года. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 538–541. – EDN LXRQIJ.
18. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. Исследование бинарной эвтектической системы  $(1-x)(\text{LiClO}_4 - \text{KClO}_4) + x\text{Al}_2\text{O}_3$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела: 17-е Совещание с международным участием. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г. – М.: ООО Издательский дом «Граница», 2024. – С. 100–104. – EDN DALQAQ.
19. **Кубатаев З. Ю.**, Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш. Исследование композиционных ионных систем на основе  $\text{LiClO}_4$  методом комбинационного рассеяния света (КРС) // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Третья Всероссийская конференция, Эльбрус, 25–30 июня 2024 года. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2024. – С. 279–281. – EDN ZAZEMR.

---

Отпечатано в типографии Института физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
– обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.  
Тираж 80 экз. Заказ № 1. Объем 1.4 усл. печ. л. Формат 60х84/16.  
660036, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38