УДК 544.015.4:543.572.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-105-110

А.М. Амиров¹, М.М. Гафуров¹, С.И. Сулейманов^{1,2}

Исследование влияния наноразмерных оксидов MgO, Al₂O₃ и SiO₂ на фазовые переходы в LiNO₃–KNO₃ методом ДСК

¹ Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; aamirov@mail.ru

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; s.sagim.i@ya.ru

Настоящая работа посвящена исследованию влияния наноразмерных оксидов магния, алюминия и кремния на фазовые переходы в бинарной эвтектической системе LiNO₃–KNO₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Эвтектика в бинарной солевой системе LiNO₃–KNO₃ образуется при соотношении солей KNO₃ и LiNO₃ в мольных долях как 0.58:0.42 или близких к этому значениям. По литературным данным, в интервале температур от 120 до 135 °C в системе LiNO₃–KNO₃ наблюдается несколько фазовых переходов. Кривые ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Для лучшего разделения фазовых переходов нагрев эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ и полученных затем композитов проводился со скоростью 1 °C/мин.

Рассчитаны энтальпии фазовых переходов 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ в синтезированных композитах. Для оценки влияния природы (структуры и кислотно-основных свойств) наноразмерных оксидов на термические свойства также были рассчитаны удельные энтальпии фазовых переходов солевой эвтектики композитов в пересчете на единицу поверхности наноразмерных оксидов R_mO_n (R = Mg, Al и Si).

Установлено, что в композитах 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n уменьшается энтальпия фазовых переходов эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ при допировании наноразмерными оксидами магния, алюминия и кремния. Наиболее существенно влияет на энтальпию фазовых переходов в солевой эвтектике α-Al₂O₃, наименьшее влияние оказывает оксид кремния. На теплоту фазового перехода солевой эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ значительно влияют оксиды Al₂O₃ и MgO, что связано с их основными свойствами.

Ключевые слова: нитрат калия, нитрат лития, оксид магния, оксид алюминия, оксид кремния, нанокompозиты, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Введение

Эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном допировании инертным оксидом был впервые обнаружен Лиангом [1]. С тех пор интерес исследователей к изучению композитов состава соль–оксид неуклонно растет благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств. Исследования показали, что эффект гетерогенного допирования ионных систем зависит от размеров частиц и их природы. В случае наноразмерных частиц инертного наполнителя (в силу их специфических поверхностных свойств) соответствующие нанокompозитные системы приобретают особые свойства [2].

В нанокompозитах структура, фазовый состав и термодинамические характеристики ионной соли, находящейся в области межфазного контакта с наночастицей, могут значительно изменяться. Так, в ряде работ установлено, что гетерофазное допирование приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей на границе раздела компонентов соль-наноразмерный оксид [2–6]. В некоторых случаях добавка наноразмерного оксида приводит к образованию в композите новых кристаллических фаз солевой подсистемы нанокompозита [7, 8].

Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением и структурными изменениями, наблюдаются при фазовых переходах солевой подсистемы композита. Таким образом, исследуя термодинамику фазовых переходов в нанокompозитах, можно извлечь информацию о разупорядоченности ионной соли в нанокompозите, что приводит, как правило, к увеличению ионной проводимости на несколько порядков [2–11].

В данной работе исследуется влияние наноразмерных оксидов магния, алюминия и кремния на фазовые переходы в эвтектической солевой системе KNO₃–LiNO₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В работах [12–14] установлено, что эвтектика в бинарной солевой системе KNO₃–LiNO₃ образуется при соотношении солей KNO₃ и LiNO₃ в мольных долях как 0.58:0.42 или близких к этому значениях. Авторы [12] установили, что в системе KNO₃–LiNO₃ образуется эвтектика при содержании 58 мол. % KNO₃ и в интервале температур от 120 до 135 °C наблюдается несколько фазовых переходов. Ранее нами были синтезированы и исследованы различными методами анализа [15] композиты, полученные допированием KNO₃–LiNO₃ наноразмерным γ -Al₂O₃.

Экспериментальная часть

Для синтеза композитов KNO₃–LiNO₃–R_mO_n были использованы: нитрат лития (ЧДА, «Экрес»), нитрат калия (ХЧ, «Экрес»), нанокристаллический γ -Al₂O₃ (99 %, «ABCR») с величиной удельной поверхности 120 м²/г и размером частиц 20 нм, α -Al₂O₃ (99.97 %, «ABCR») с величиной удельной поверхности 10 м²/г и размером 150 нм, SiO₂ (99.5 %, «ABCR», 15 нм), SiO₂ (99 %, «ABCR», 80 нм) и MgO (изготовлен в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск) с величиной удельной поверхности 200 м²/г.

Нагретая до 250 °C эвтектика 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ тщательно перемешивалась с оксидом в инертной атмосфере. Оксиды также предварительно прогревались при 400 °C в течение 2 часов. Далее полученные смеси спекались при 250 °C в течение 30 минут, затем быстро охлаждались. После остывания полученный композит измельчался в агатовой ступке, затем засыпался в стеклянный бюкс и хранился в сухом боксе.

Кривые ДСК измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Для лучшего разделения фазовых переходов нагрев эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ и полученных затем композитов проводился со скоростью 1 град/мин. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы NETZSCH. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Температура начала пика определяется как точка пересечения базовой линии ДСК и касательной к переднему фронту пика. Прибор откалиброван по температуре и чувствительности по стандартным веществам In, Sn, Bi, Zn, RbNO₃. Содержание оксидов в композитах составляет 0.5 мольных долей.

Результаты и обсуждение

Исследование эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ методом ДСК показало, что фазовые переходы в данной системе зависят от предыстории нагрева и охлаждения. На рис. 1 представлены кривые ДСК и композитов 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n.

При нагревании эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ наблюдаются три фазовых перехода: два структурных фазовых перехода при 121.2 и 128.5 °С и плавление при 132.5 °С (рис. 1).

Рис. 1. Кривые ДСК 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ (1) и композитов 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n (2–6), где R_mO_n: MgO – (2); SiO₂ (15 нм) – (3); SiO₂ (80 нм) – (4); α-Al₂O₃ – (5); γ-Al₂O₃ – (6)

Для композита 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5(γ-Al₂O₃) наблюдается фазовый переход при температуре 122.3 °С, а фазовый переход, связанный с плавлением KNO₃–LiNO₃, едва проявляется (при температуре 131 °С).

Как видно по кривым ДСК, влияние γ-Al₂O₃ на энтальпию фазовых переходов значительно больше, чем α-Al₂O₃. Данный факт, очевидно, связан с намного большей удельной поверхностью γ-Al₂O₃ в сравнении с α-Al₂O₃.

В случае оксида кремния на энтальпию фазовых переходов большее влияние оказывает SiO₂ с меньшим размером частиц (15 нм) и соответственно с большей удельной поверхностью, что логично. Как известно, большая дисперсность инертного наполнителя сильнее влияет на свойства, включая и термические свойства, ионных солей [2–4, 11, 16].

Два близко находящихся фазовых перехода (кривая 4 на рис. 1), которые перекрывают друг друга, для композита с добавкой SiO₂ (80 нм) можно объяснить недостаточным влиянием оксида на фазовые переходы KNO₃–LiNO₃. Это недостаточное влияние проявилось в том, что фазовый переход сохраняется при температуре 128 °С.

Влияние оксида магния выразилось в небольшом смещении температур двух фазовых переходов (кривая 2 на рис. 1), причем первый фазовый переход в композите практически не проявляется. В работе [4] указывалось на сильное влияние MgO (по сравнению с Al₂O₃) на проводимость и структуру ионной соли LiClO₄, что объяснялось основностью оксидов. В то же время авторы [17] исследовали влияние на ионную проводимость CsNO₂ оксидов магния, алюминия и кремния. При одинаковой объемной доле оксидов большую проводимость показали композиты с оксидом алюминия. Влияние Al₂O₃ и MgO на проводимость соли более значительное, чем в случае допирования оксидом кремния [17].

Для оценки влияния природы (структуры и кислотно-основных свойств) наноразмерных оксидов на термические свойства нами были рассчитаны удельные энтальпии

фазовых переходов солевой эвтектики композитов в пересчете на единицу поверхности наноразмерных оксидов R_mO_n (ΔH_S°). Рассчитанные величины ΔH_S° представлены в табл. 1.

Таблица 1. Суммарная энтальпия фазовых переходов солевой эвтектики в композитах 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n

Состав	ΔH° , Дж·г ^{–1}	ΔH_S° , Дж·м ^{–2} ·г ^{–1}
Эвтектика 0.58KNO ₃ –0.42LiNO ₃	182.2	–
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5MgO	52.9	1.41
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5(γ-Al ₂ O ₃)	16.7	1.19
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5(α-Al ₂ O ₃)	135.7	4.00
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5SiO ₂ (15 нм)	94.9	0.20
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5SiO ₂ (80 нм)	123.2	0.20

Как видно из этой таблицы, ΔH_S для оксидов MgO и Al₂O₃ значительно больше, чем для оксидов кремния. Это свидетельствует о том, что с увеличением основности оксидов их влияние на термические свойства увеличивается.

Помимо удельной поверхности разное влияние многих типов Al₂O₃ на систему KNO₃–LiNO₃ может быть связано с их структурой. Возможной причиной влияния кристаллической структуры Al₂O₃ на свойства системы KNO₃–LiNO₃ является наличие или отсутствие незаполненных октаэдрических позиций в оксидной структуре. Возможно, межфазное взаимодействие между солями KNO₃, LiNO₃ и α-Al₂O₃ включает химическую адсорбцию катионов преимущественно в незаполненные октаэдрические места оксидной поверхности.

Уменьшение энтальпии плавления ионной эвтектики при допировании инертным наноразмерным оксидом связано с аморфизацией, нарушением структурного соответствия между кристаллическими решетками контактирующих фаз эвтектики, уменьшением кристалличности солей. В работах [8, 15] было установлено, что при допировании KNO₃ оксидом алюминия стабилизируется высокотемпературная фаза KNO₃. В композитах $x(0.58\text{KNO}_3\text{--}0.42\text{LiNO}_3)\text{--}(1\text{--}x)\text{Al}_2\text{O}_3$ стабилизируется высокотемпературная фаза KNO₃, наряду с этим уменьшается кристалличность эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃, т. е. происходит аморфизация солей.

Заключение

Установлено, что в композитах 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n уменьшается энтальпия фазовых переходов эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ при допировании наноразмерными оксидами магния, алюминия и кремния. Наиболее существенно влияет на энтальпию фазовых переходов в солевой эвтектике α-Al₂O₃, наименьшее влияние оказывают SiO₂. На теплоту фазового перехода солевой эвтектики 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ значительно влияют оксиды Al₂O₃ и MgO, что связано с их основными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Литература

1. Liang C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1289–1292.
2. Уваров Н.Ф. Ионика наногетерогенных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 454–473.
3. Uvarov N.F., Vanek P., Yuzyuk Yu.I. et al. Properties of rubidium nitrate in ion-conducting RbNO₃–Al₂O₃ nanocomposites // Solid State Ionics. – 1996. – V. 90. – P. 201–207.
4. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов LiClO₄–MgO // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 755–758.
5. Sulaiman M., Su N.C., Mohamed N.S. Sol-gel synthesis and characterization of β-MgSO₄: Mg(NO₃)₂–MgO composite solid electrolyte // Ionics. – 2017. – V. 23. – P. 443–452.
6. Sulaiman M., Rahman A.A., Mohamed N.S. Sol-gel synthesis and characterization of Li₂CO₃–Al₂O₃ composite solid electrolytes // Ionics. – 2016. – V. 22. – P. 327–332.
7. Uvarov N.F., Brezhneva L.I., Hairetdinov E.F. Effect of nanocrystalline alumina on ionic conductivity and phase transition in CsCl // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – P. 1273–1278.
8. Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М. и др. Исследование фазового состава и структуры нанокмппозитов (1–х)KNO₃+хAl₂O₃ методом рентгеновской дифракции // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 2336–2339.
9. Amirov A.M., Gafurov M.M., Suleymanov S.I. Effect of doping with nanosized oxides on thermal properties of the NaNO₃–NaClO₄ system // J. Therm. Anal. Calorim. – 2018. – V. 131. – P. 3169–3173.
10. Амиров А.М., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Анализ системы KNO₃–Al₂O₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 1864–1866.
11. Uvarov N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies // J. Solid State Electrochem. – 2011. – V. 15. – P. 367–389.
12. Guizani M., Zamali H., Jemal M. The KNO₃–LiNO₃ phase diagram // C.R. Acad. Sci. Paris. – 1998. – V. 1. – P. 787–789.
13. Vallet C. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of some Molten Nitrate Mixtures // J. Chem. Thermodyn. – 1972. – V. 4. – P. 105–114.
14. Roget F., Favotto C., Rogez J. Study of the KNO₃–LiNO₃ and KNO₃–NaNO₃–LiNO₃ eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant // Solar Energy. – 2013. – V. 95. – P. 155–169.
15. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. и др. Колебательные спектры и структура системы (1–х)Li_{0.42}K_{0.58}NO₃–хAl₂O₃ // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – С. 422–429.
16. Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Uvarov N.F. et al. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes based on lithium perchlorate // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1740–1744.
17. Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes CsNO₂–A (A = SiO₂, Al₂O₃, MgO) // Solid State Ionics. – 2018. – V. 324. – P. 196–201.

Поступила в редакцию 23 апреля 2019 г.

UDC 544.015.4:543.572.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-105-110

Study of the influence of nanosized oxides MgO, Al₂O₃ and SiO₂ on phase transitions in LiNO₃–KNO₃ using the DSC method

A.M. Amirov¹, M.M. Gafurov¹, S.I. Suleymanov^{1, 2}

¹ *Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Scientific Center, RAS; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; rksh83@mail.ru*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; s.sagim.i@ya.ru*

The paper studies the influence of nanoscale oxides of magnesium, aluminum and silicon on phase transitions in the binary eutectic system LiNO₃–KNO₃ by the method of differential scanning calorimetry. The eutectic in the binary salt system LiNO₃–KNO₃ is formed when the ratio of salts KNO₃ and LiNO₃ in molar fractions as 0.58:0.42 or close to this value. It is known in the temperature range from 120 to 135 °C several phase transitions are observed in the LiNO₃–KNO₃ system. DSC curves were measured on a STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) synchronous thermal analysis instrument in an argon atmosphere in an alundum crucible. For a better separation of phase transitions, the eutectic heating was 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ and the composites obtained later were carried out at a rate of 1 °C/min.

The enthalpies of phase transitions of 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ in the synthesized composites were calculated. To assess the effect of nature (structure and acid-base properties) of nanoscale oxides on thermal properties, the specific enthalpies of phase transitions of the salt eutectic of composites were calculated per unit surface of nanoscale oxides R_mO_n (R = Mg, Al, and Si).

The research has found that in composites 0.5 (0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n, the enthalpy of phase transitions of the eutectic 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ decreases with doping with nanoscale oxides of magnesium, aluminum and silicon. The most significant effect on the enthalpy of phase transitions in the salt eutectic α-Al₂O₃, silicon oxide has the least effect. The heat of the phase transition of salt eutectics 0.58KNO₃–0.42LiNO₃ is significantly affected by oxides Al₂O₃ and MgO, which is associated with their main properties.

Keywords: *potassium nitrate, lithium nitrate, magnesium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, nanocomposites, differential scanning calorimetry.*

Received 23 April, 2019