

04,12

## Исследование фазового состава и структуры нанокompозитов $(1 - x)KNO_3 + xAl_2O_3$ методом рентгеновской дифракции

© М.Б. Атаев<sup>1</sup>, М.М. Гафуров<sup>1</sup>, Р.М. Эмиров<sup>2</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, А.М. Амиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский научный центр Российской академии наук, Аналитический центр коллективного пользования, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: a\_mansur@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2016 г.)

Методом рентгеновской дифракции исследованы фазовый состав и структурные свойства нитрата калия  $KNO_3$  и его гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия  $Al_2O_3$  при различных концентрациях нанопорошка  $Al_2O_3$ . Установлено, что в композитах  $(1 + x)KNO_3 + xAl_2O_3$  образуется дополнительная, высокотемпературная, ромбоэдрическая фаза нитрата калия (фаза III) с параметрами решетки  $a = 5.4644 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0842 \text{ \AA}$ . Обнаружено, что с увеличением концентрации нанопорошка  $Al_2O_3$  содержание основной фазы нитрата калия (фаза II) значительно уменьшается, при этом растет относительная доля фазы III в общем содержании нитрата в составе композита. Сделано предположение о „замораживании“ данной фазы в нанокompозите на межфазной границе раздела  $KNO_3 - Al_2O_3$ . Оценочный размер кристаллитов  $KNO_3$  в фазе III составил более 20 nm.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН.

### 1. Введение

Исследования влияния инертных твердых добавок на физико-химические характеристики ионных конденсированных систем приобретают чрезвычайную актуальность, ввиду того что в ряде случаев „наполнение“ ионной соли частицами оксида приводит к росту ионной проводимости в композите. Это явление интересно прежде всего с чисто научной точки зрения. Вопрос о том, почему простое смешение двух диэлектриков (ионная соль + оксид) приводит к появлению заметной ионной проводимости в композите, не имеет однозначного объяснения. С другой стороны, открываются широкие возможности для развития технологий синтеза новых ион-проводящих композитных систем на основе ионных солей и оксидов различного состава, размера и т. д. Для ионных конденсированных систем это обстоятельство имеет важное прикладное значение с учетом их широкого использования в качестве электрохимических систем в различных устройствах.

Впервые эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном наполнении инертным оксидом был обнаружен в работе Лианга [1]. С тех пор появилось много публикаций, посвященных изучению этого явления. В основном в этих работах в качестве твердого наполнителя использовались порошки оксидов металлов микроскопических размеров. Вместе с тем недавние исследования показали [2], что эффект гетерофазного наполнения ионных систем зависит от размера частиц твердого наполнителя, а в случае наноразмерных частиц оксида в силу специфических поверхностных свойств наночастиц подобные нанокompозитные системы приобретают особые свойства.

Очевидно, что гетерофазное допирование может привести к заметным изменениям структуры и фазового состава солевого компонента композита. В частности, в ряде работ [1–7] показано, что гетерогенное допирование приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей на границе раздела компонентов соль–наноразмерный инертный оксид. В некоторых случаях наночастицы способствуют образованию в композите новых относительно стабильных кристаллических фаз солевой подсистемы композита. Например, в композите на основе CsCl и наноразмерного  $Al_2O_3$  было обнаружено образование стабильной высокотемпературной фазы CsCl, формирование которой связывалось с межфазным взаимодействием на границе CsCl и  $Al_2O_3$  [8]. Поэтому для полноценного понимания строения нанокompозитных ионных систем необходимы детальные исследования их фазового состава и структуры методом рентгеновской дифракции. Ранее нами были исследованы термодинамические свойства нитрата калия  $KNO_3$  и его композитов с наноразмерным оксидом алюминия  $Al_2O_3$  [9].

Целью настоящей работы является исследование и анализ фазового состава и структурных особенностей нитрата калия  $KNO_3$  и его композитов с наноразмерным оксидом алюминия  $Al_2O_3$ .

Структура нитрата калия и его модификаций хорошо известна и изучена в мировой литературе [10–13]. Известно, что нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру:  $Pnma$  ( $Pm\bar{c}n$ ) — фаза II, кристаллизуется в структурном типе арагонита с параметрами решетки  $a = 5.4119 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1567 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4213 \text{ \AA}$  [10,12]. При увеличении температуры примерно до 403 K нитрат

Основные структурные параметры композитов  $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ 

$x$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{KNO}_3$					$\text{Al}_2\text{O}_3$	$R_{\text{expected}}$	$R_p$	$R_{wp}$	Goodness-of-Fit
	фаза II ( $Pnma$ )			фаза III ( $R3m$ )						
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$				
0.5	6.437	5.414	9.171	5.464	9.084	7.953	1.64	2.01	2.66	2.63
0.7	6.434	5.41	9.159	5.461	9.063	7.956	1.64	2.3	2.91	3.16

$\text{KNO}_3$  переходит в неупорядоченную фазу со структурой кальцита ( $R\bar{3}m$ ) — фаза I [11]. При охлаждении он переходит из фазы I в новую метастабильную фазу III при 397 К (тригональная  $R3m$ ), а при 383 К из фазы III переходит обратно в фазу II [11–13]. В недавней работе [14] было обнаружено, что фаза III образуется не только при охлаждении из фазы I. При определенных условиях она может образоваться и существовать достаточно долгое время при комнатной и даже более низких температурах.

## 2. Эксперимент

Для синтеза композитов  $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  были использованы нитрат калия (квалификация хч, „Экрос“), нанокристаллический оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, „АВСР“) с величиной удельной поверхности  $S_{\text{spec}} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$  и размером  $\sim 15\text{--}25 \text{ nm}$ . Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике [5]. Нагретый до  $350^\circ\text{C}$  нитрат калия тщательно перемешивался с оксидной добавкой в инертной атмосфере. Оксид алюминия также прогревался при  $300^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Далее полученные смеси спекались при  $350^\circ\text{C}$  в течение 30 min, после чего быстро охлаждались. После остывания полученный композит измельчался в агатовой ступке. Затем данный композит (порошок) засыпался в стеклянный бюкс и хранился в сухом боксе.

Образцы представляли собой мелкозернистый порошок, дополнительного истирания пробы не проводилось. Рентгеновские дифрактограммы образцов измерялись на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel<sup>1D</sup>, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ Å}$ , сканирование  $\omega-2\theta$ . Готовая проба в виде порошка помещалась в стандартную приставку для вращения. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

## 3. Результаты и обсуждение

Сначала были проведены измерения для чистого нитрата калия без добавки нанопорошка. Полученный на дифрактограмме набор пиков полностью соответствовал пикам  $\text{KNO}_3$  в фазе II (минерал Niter) (карта PDF 01-071-1558, база ICDD PDF4+).

После этого были измерены два нанокompозита с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50 mol.% ( $x = 0.5$ ) и 70 mol.%

( $x = 0.7$ ). На рисунке представлены дифрактограммы обоих составов  $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $x = 0.5$  (a) и 0.7 (b).

Видно, что помимо пиков, принадлежащих фазе II  $\text{KNO}_3$  (карта PDF 01-071-1558) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (карта PDF 00-056-0457), на обеих дифрактограммах присутствует несколько заметных дополнительных пиков. В результате проведенного поиска соответствия данных пиков по базе ICDD PDF4+ было обнаружено, что они принадлежат еще одной модификации нитрата калия, а именно высокотемпературной ромбоэдрической ( $R3m$ ) фазе III (карта PDF 04-012-5443).

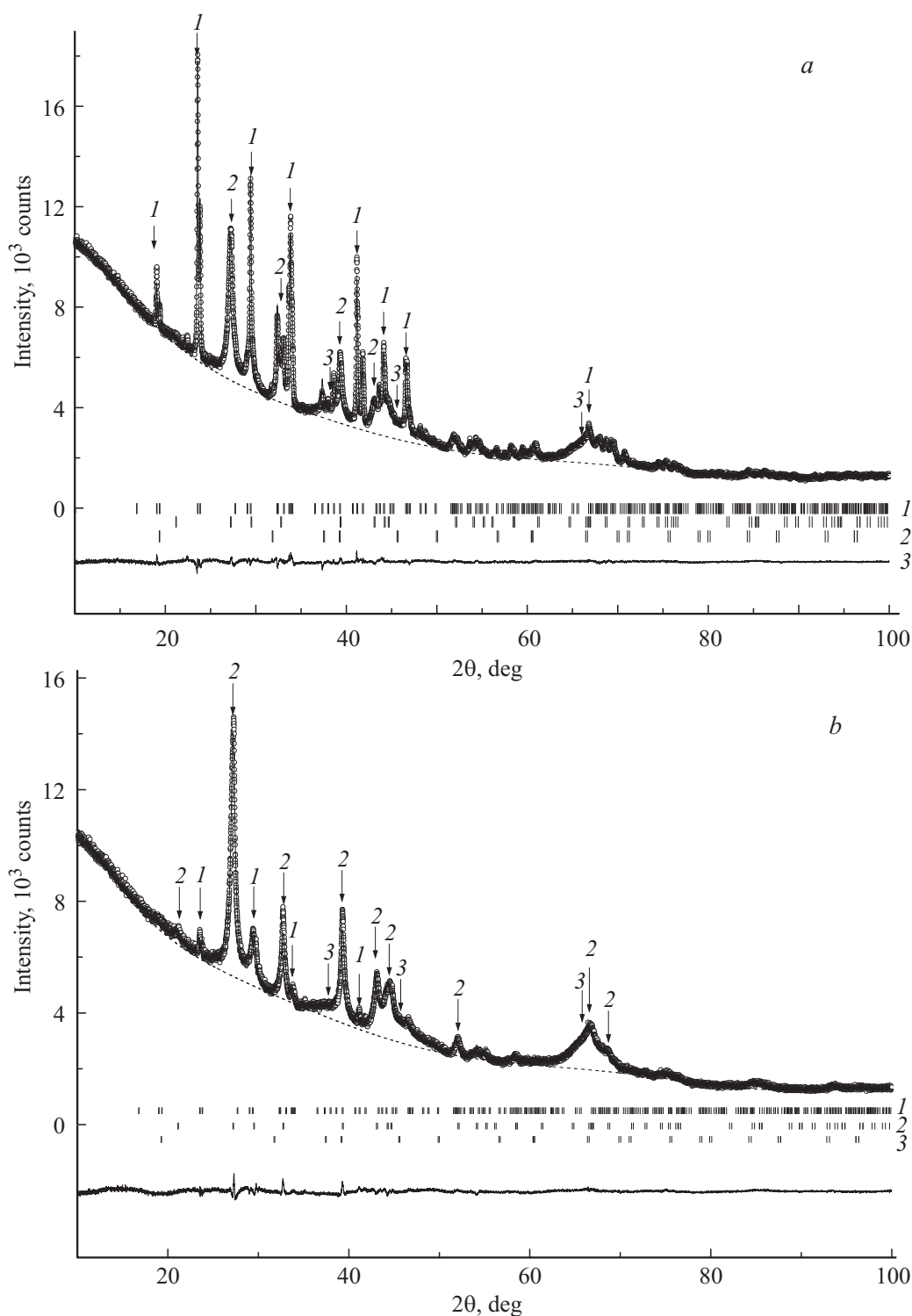
По полученным дифрактограммам проведено уточнение кристаллических структур методом Ритвельда. Факторы расходимости для уточненных моделей составили  $R_p/R_{wp} = 2.01/2.66$  для  $x = 0.5$  и  $R_p/R_{wp} = 2.3/2.91$  для  $x = 0.7$ .

Значения основных структурных параметров нанокompозитов  $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в результате уточнения, а также значения  $R$ -факторов (факторов расходимости) и Goodness-of-Fit приведены в таблице.

Из рисунка видно, что полуширины пиков, соответствующие высокотемпературной фазе III, значительно (в несколько раз) больше, чем полуширины пиков фазы II. Такое уширение пиков во всем диапазоне измеренных углов свидетельствует об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках. Таким образом, можно сделать вывод, что фаза III, образующаяся в композите при добавлении порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является наноразмерной.

Для обоих составов нанокompозита оценены размеры кристаллитов  $\text{KNO}_3$  фазы III методом Дебая–Шеррера [15]. Как для состава с  $x = 0.5$ , так и для состава с  $x = 0.7$  с учетом погрешности измерений и метода в данном случае оценочные размеры микрокристаллитов составили несколько десятков нанометров ( $> 20 \text{ nm}$ ).

Из сравнения дифрактограмм, представленных на рисунке, также видно, что с увеличением концентрации нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержание основной фазы нитрата калия (фаза II) значительно уменьшается, при этом растет относительная доля фазы III в общем содержании нитрата в составе композита. Если для состава с  $x = 0.5$  после проведенного уточнения оценочные содержания обеих фаз нитрата калия были примерно равны (с учетом погрешности определения), то для состава с  $x = 0.7$  содержание фазы II значительно уменьшилось — до уровня нескольких процентов общей доли  $\text{KNO}_3$  в композите.



Порошковые дифрактограммы нанокompозитов  $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x$ :  $a - 0.5$ ,  $b - 0.7$ ) с наложением пиков  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взятых из базы ICDD PDF4+. 1 —  $\text{KNO}_3$ , фаза II, 2 —  $\text{KNO}_3$ , фаза III, 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Символы — экспериментальные точки, сплошная линия — уточненный методом Ритвелда полный профиль, пунктирная линия — фоновая кривая. Нижняя кривая — разница между теоретически рассчитанной по методу Ритвелда и экспериментальной дифрактограммами  $I^{\text{obs}} - I^{\text{calc}}$ .

Несмотря на то что в литературе фаза III описывается и характеризуется как метастабильная, в данном случае она оказалась достаточно стабильной во времени. После охлаждения, измельчения, истирания в агатовой ступке

и последующего хранения в сухом боксе не произошло превращения метастабильной фазы III в основную, стабильную фазу II. Вероятнее всего, она образовалась на межфазной границе  $\text{KNO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  при спекании и

последующем охлаждении нанокompозита. Ее стабилизацию можно объяснить межфазным взаимодействием на границе  $KNO_3-Al_2O_3$ . Можно предположить, что в результате спекания композита нитрат калия распределился по поверхности оксида алюминия, частицы нитрата значительно уменьшились в размерах, в результате поверхностная энергия этих малых частиц могла быть настолько большой, что термодинамически равновесной фазой могла оказаться метастабильная высокотемпературная фаза III. Кроме того, возможно данная фаза III была „заморожена“ в нанокompозите.  $Al_2O_3$  значительно замедлил скорость фазового перехода в композите, и высокотемпературная фаза могла быть охлаждена до комнатной температуры без фазового перехода в основное состояние. Схожий эффект описан в работе [8], где в композите на основе CsCl и наноразмерного  $Al_2O_3$  была обнаружена стабильная высокотемпературная фаза CsCl.

Исходя из приведенных данных можно предположить, что при высоких концентрациях порошка наноразмерного  $Al_2O_3$  ( $x = 0.7$ ) практически весь нитрат калия распределяется по поверхности оксида алюминия в виде наноразмерной высокотемпературной фазы III, и в свободном состоянии в виде микрокристаллитов в данном композите фаза II  $KNO_3$  присутствует лишь в следовых количествах.

#### 4. Заключение

Обнаружено, что в композитах  $(1-x)KNO_3 + xAl_2O_3$  образуется высокотемпературная фаза  $KNO_3$  — фаза III, которая является наноразмерной и достаточно стабильной и не исчезает ни при охлаждении, ни при механическом воздействии, ни со временем. Сделано предположение, что данная фаза распределяется (размазывается) по поверхности оксида алюминия и „замораживается“ на межфазной границе раздела  $KNO_3-Al_2O_3$ . В обоих исследованных составах ( $x = 0.5$  и  $0.7$ ) проведена оценка размера кристаллитов  $KNO_3$  в фазе III, который составил несколько десятков нанометров ( $> 20$  nm).

#### Список литературы

- [1] C.C. Liang. J. Electrochem. Soc. **120**, 1289 (1973).
- [2] Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина. Химия в интересах устойчивого развития **20**, 95 (2012).
- [3] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев. ЖСХ **56**, 481 (2015).
- [4] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. ФТТ **57**, 2011 (2015).
- [5] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, I.V. Skobelev. Solid State Ion. **86–88**, 577 (1996).
- [6] N.F. Uvarov, P. Vanek, Yu.I. Yuzyuk. Solid State Ion. **90**, 201 (1996).
- [7] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, B.B. Bokhonov, N.B. Bratel. Solid State Ion. **86–88**, 573 (1996).
- [8] N.F. Uvarov, L.I. Brezhneva, E.F. Hairetdinov. Solid State Ion. **136–137**, 1273 (2000).
- [9] А.М. Амиров, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов. ФТТ **58**, 1864 (2016).
- [10] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. J. Phys. C **6**, 201 (1973).
- [11] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. Acta Cryst. B **32**, 1968 (1976).
- [12] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii. J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 1549 (1958).
- [13] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Man, J. Polanska. J. Non-Cryst. Solids, **353**, 4457 (2007).
- [14] E.J. Freney, L.A.J. Garvie, T.L. Groy, P.R. Busecka. Acta Cryst. B **65**, 659 (2009).
- [15] W.W. Beeman, P. Kaesberg, J.W. Anderegg, M.B. Webb. In: Encyclopedia of physics. V. XXXII / Ed. S. Flugge, Springer-Verlag (1957). P. 321.