Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Багрянцева Ирина Николаевна

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Пономарева Валентина Георгиевна

Новосибирск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 6
Глава 1. Литературный обзор 12
1.1. Общая характеристика соединений семейства кислых солей щелочных металлов 12
1.2. Классификация водородных связей 17
1.3. Механизмы протонного транспорта 21
1.4. Использование кислых солей щелочных металлов в электрохимических устройствах 23
1.5. Соединения структурного типа $MHXO_4$ 26
1.5.1. Кристаллическая структура и транспортные свойства $CsHSO_4$. 26
1.6. Кристаллы группы MX_2AO_4 29
1.6.1 Электропроводность, структурные и термические свойства KH_2PO_4 31
1.6.2. Структурные данные и транспортные свойства CsH_2PO_4 34
1.7. Физико-химические свойства смешанных солей системы $(1-x)CsH_2PO_4$-$xCsHSO_4$ 38
1.7.1. α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ 38
1.7.2. β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_xP(S)O_4)$ 40
1.7.3. $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ 41
1.7.4. $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ 42
1.8. Композиционные электролиты 45
1.8.1. Композиционные среднетемпературные протонные электролиты 46
Глава 2. Экспериментальная часть 53
2.1. Синтез исследуемых соединений 53
2.2. Методы исследования свойств полученных соединений 54
2.2.1. Химический анализ 54
2.2.2. Рентгенофазовый анализ 54

2.2.3. ИК - спектроскопия 55
2.2.4. Импедансная спектроскопия и измерение проводимости 57
2.2.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса 59
2.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и электронная микроскопия 60
Глава 3. Исследование физико-химических свойств систем $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ 61
3.1 Электротранспортные и структурные свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) 61
3.2.1. Исследование транспортных и структурных свойств соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.5) 82
3.2.2. Влияние фазового состава на транспортные свойства системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.5-0.95) 97
3.3. Композиционные электролиты 108
Выводы 116
Список литературы 118

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ТЕКСТЕ

A – гетерогенная добавка,

A(n) - предэкспоненциальный множитель,

D_i – коэффициент диффузии i-ых частиц,

e – заряд электрона,

E_a – энергия активации,

$\varepsilon_0°$ - теоретическое значение ЭДС,

G_A – энергия Гиббса компонента A,

G_{MX} – энергия Гиббса ионной соли,

F – постоянная Фарадея,

σ – удельная проводимость,

σ_a – энергия адгезии между поверхностями MX и A,

I – плотность тока,

ν_o – частота попыток,

k – константа Больцмана,

m – масса иона,

MX – ионная соль, образованная катионом M и анионом X,

n – заряд носителя тока,

P – давление,

r_{MX} – размер зёрен MX,

r_A – размер зёрен компонента A,

R – омическое сопротивление,

R – размер пор,

RH – относительная влажность,

$S_{уд}$ – удельная поверхность,

T – температура,

$T_{фп}$ – температура фазового перехода,

$T_{пл}$ – температура плавления,

U – ЭДС электрохимической ячейки,

x_i – мольная доля i-го компонента в композите,

V – объем элементарной ячейки,

Z* – комплексный электрический импеданс,

W – удельная мощность.

Введение

В настоящее время твёрдые электролиты с высокой проводимостью являются важнейшими функциональными материалами. В силу уникальности носителя тока в особый класс ионных проводников выделяют твердые электролиты с высокой подвижностью протона. Благодаря высокой униполярной проводимости протонные электролиты находят применение в различных электрохимических устройствах таких, как датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, реакторы (де)гидрирования углеводородов, водородные насосы, электролизеры для получения водорода, топливные элементы, ионисторы, электрохимические аккумуляторы. Класс твердых протонных проводников весьма разнообразен, к нему относятся соединения от низкотемпературных кристаллогидратов неорганических соединений – гетерополикислот и их солей, уранилфосфата и родственных ему соединений, гидратированных оксидов до высокотемпературных оксидов [1, 2]. Однако, функционирование данных электролитов исключительно во влажной атмосфере или слишком высокие рабочие температуры препятствуют их эффективному использованию.

Создание новых электрохимических твердотельных устройств требует разработки новых материалов, в которых эффективная высокая протонная проводимость сохраняется в широком диапазоне температур, влажности окружающей среды и величины прикладываемого потенциала. Кроме того, имеется и ряд других требований, обусловленных спецификой того или иного процесса или устройства. В связи с этим идет непрерывный процесс усовершенствования существующих составов твердых электролитов.

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ - (ди)гидро- фосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов - обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур (130-250°C), являются одними из перспективных протонпроводящих материалов и представляют интерес, как с практической, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Как правило, для подобных соединений при

комнатной температуре характерна низкая проводимость, но при 120-230°C происходит ее скачкообразный рост на несколько порядков величины вследствие фазового перехода в так называемое суперпротонное состояние, характеризующееся наличием структурно-разупорядоченной фазы с высокой протонной проводимостью, обусловленной структурными протонами и практически не зависящей от влажности.

Наличие у соединений семейства кислых солей таких свойств, как растворимость в воде, хрупкость, узкий температурный диапазон существования суперионной фазы, недостаточные химическая и механическая устойчивость, сдерживают их применение [3, 4]. Существует ряд методов, таких как катионное или анионное гомогенное замещение, гетерогенное допирование, позволяющих улучшить необходимые функциональные характеристики солей за счет образования разупорядоченного состояния и роста проводимости, улучшения механических и термических характеристик, снижения газопроницаемости.

Несмотря на достаточно большой объем экспериментальных и теоретических данных о различных солях, их кристаллической структуре, особенностях протонного переноса солей семейства $M_nH_m(AO_4)_p$, смешанные соли различных составов и механизм протонного транспорта в них исследованы не в полной мере. Выявление взаимосвязи между структурными особенностями кристаллической решетки и параметрами протонного транспорта может служить основой для понимания механизма протонного переноса в кислых солях и целенаправленного регулирования функциональных свойств данных соединений.

<u>Целью работы является</u> исследование фазовых превращений, электротранспортных и термических свойств систем $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95) и $Cs(H_2PO_4)_{(1-x)}(CsHSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) в зависимости от состава электролита, а также модифицирование наиболее значимых соединений методом гетерогенного допирования.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Синтез соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.01-0.3 и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95).
2. Определение фазового состава смешанных солей с помощью рентгенофазового анализа и спектроскопических исследований.
3. Анализ термодинамических свойств и термической стабильности исследуемых соединений.
4. Определение и анализ транспортных свойств соединений и динамики протона в зависимости от состава и температуры.
5. Исследование и сравнительный анализ физико-химических характеристик композиционных электролитов на основе ряда солей.

Научная новизна работы:

Детально исследована проводимость соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95) при гомогенном замещении по аниону и катиону.

Впервые показано, что введение HSO_4^- в CsH_2PO_4 в области составов x=0.01-0.3 приводит к увеличению низкотемпературной проводимости до 4 порядков величины в зависимости от состава и исчезновению суперионного фазового перехода при $x \geq 0.15$. Рост протонной проводимости обусловлен ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов.

Установлены особенности структурных изменений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3). Впервые установлен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), с x=0.15-0.3 при комнатной температуре, и показана ее замедленная релаксация в низкотемпературную модификацию в зависимости от термодинамических условий.

Получены данные по составам фаз, определяющих транспортные и термические свойства солей $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в широком диапазоне составов. Показано, что в области составов x=0.05-0.5 формируются композиты

сложного состава с различным содержанием образующейся фазы $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$), которая определяет их электротранспортные и термические свойства. При x=0.5-0.95 наблюдается образование новой разупорядоченной высокопроводящей фазы, изоструктурной β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), обусловливающей рост проводимости в низкотемпературной области до 3 порядков с максимумом при x=0.7. Определены параметры элементарной ячейки нового соединения состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7).

Исследованы и проанализированы электротранспортные и термические свойства композиционных электролитов на основе высокодисперсных диоксидов кремния и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в зависимости от состава соли и морфологии гетерогенного компонента; определены наиболее проводящие композиции.

<u>На защиту выносятся:</u>

1. Полученные автором сведения о составе фаз, определяющих протонный транспорт и термические свойства соединений на основе смешанных кислых солей $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95) и также ряда композиционных электролитов.
2. Данные по стабилизации в смешанной соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.15-0.3) высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), вплоть до комнатной температуры.
3. Эффект влияния малых добавок (x<0.05) на электротранспортные свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при сохранении кристаллической структуры исходных фаз.

<u>Практическая значимость работы:</u>

Впервые обнаружена высокая суперионная проводимость без скачка фазового перехода соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.15-0.3) и стабильность значений вплоть до 200°C в условиях низкой относительной влажности (RH ~ 10-15%).

Установлена высокая протонная проводимость (~10^{-2} См/см при 180°C) композиционных электролитов на основе ряда смешанных солей, стабильная в

течение длительного времени, что создает перспективы использования композиций в качестве протонных мембран среднетемпературных электрохимических устройств (130-200°C).

Показано существенное влияние малых добавок ($x<0.05$) на электротранспортные и термические свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, что важно при их практическом применении в качестве протонных мембран.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях: XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013), IV Int. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», (Новосибирск, 2013), 16 Int. Conf. “Solid State Protonic Conductors” (SSPC16), (Гренобль, Франция, 2012), 10, 11-ое Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2010, 2012), X Int. Symp. ”Systems with Fast Ion Transport” (ISSFIT10) (Черноголовка, 2012), 7-ая Российская Конференция «Фундаментальные проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2011), Молодежная школа-конференция «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск, 2011 г.), X Юбилейная всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», (Новосибирск, 2010), XLVIII, XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010, 2011), Ежегодная научная конференция Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, 2011, 2013).

Работа выполнена в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, при поддержке грантов Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере № 03У/01-11, 03У/04-12 (программа “У.М.Н.И.К”), Российского фонда

фундаментальных исследований (гранты 12-08-01339, 14-03-31697) и Интеграционного проекта УрО РАН –СО РАН №120 и №105.

Личный вклад автора:

Автор принимал участие в подготовке и проведении экспериментов, выборе методов исследования, обработке и обсуждении результатов, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Все эксперименты по синтезу и электрохимическим исследованиям проведены лично автором. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем, д.х.н. В.Г. Пономаревой. Съемка рентгенограмм проводилась к.х.н. Булиной Н.В (ИХТТМ СО РАН), определение параметров элементарной ячейки по данным монокристального рентгеноструктурного анализа проводилось к.х.н. Дребущак Т.Н. (НГУ), съёмка ИК спектров проводилась Лосевым Е.А. (НГУ) и к.х.н. Миньковым В.С. (ИХТТМ СО РАН), определение состава синтезированных образцов проводилось к.х.н. Шацкой С.С. (ИХТТМ СО РАН), данные электронной микроскопии получены д.х.н. Бохоновым Б.Б. (ИХТТМ СО РАН), съемка ЯМР спектров образцов выполнена д.ф-м.н. Морозом Н.К. (ИНХ СО РАН).

Публикации: Материалы диссертационной работы представлены в 25 публикациях, в том числе в 4 статьях и 21 тезисах докладов на российских и зарубежных конференциях

Объем и структура работы:

Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 48 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 118 наименований. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Общая характеристика соединений семейства кислых солей щелочных металлов

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ (M=Cs, Rb, K, NH_4; A=S, Se, P, As; n, m, p – целые числа) - (ди)гидро- фосфаты, -сульфаты, -селенаты щелочных металлов и аммония - обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур, что делает их перспективными материалами среди твердотельных протонпроводящих электролитов. С момента обнаружения суперионной проводимости в $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ в начале 1980-х годов [5], ведутся непрерывные исследования высокопроводящих соединений данного семейства. В настоящее время семейство «твердых кислот» насчитывает десятки соединений, среди которых могут быть выделены 3 основных класса с общими формулами $M_3H(XO_4)_2$, $M_5H_3(XO_4)_4$ и $MH_2X'O_4$, где M – щелочной металл или NH_4, X – S, Se, X' – P, As.

Общим структурным мотивом для данных соединений являются высокосимметричные оксоанионные тетраэдры, соединенные друг с другом водородными связями. При комнатной температуре тетраэдры упорядочены и проводимость соединений низка, при увеличении температуры происходит фазовый переход в разупорядоченное состояние с высокой протонной проводимостью ~10^{-2} См/см, обусловленной наличием динамически разупорядоченной сетки водородных связей. Уникальной особенностью данного семейства солей является высокая протонная проводимость при умеренной температуре и влажности, со значениями, сравнимыми с проводимостью в расплаве. При этом для осуществления переноса протона не требуется наличия структурных молекул воды, благодаря чему высокая протонная проводимость сохраняется вплоть до температур, близких к разложению соединений.

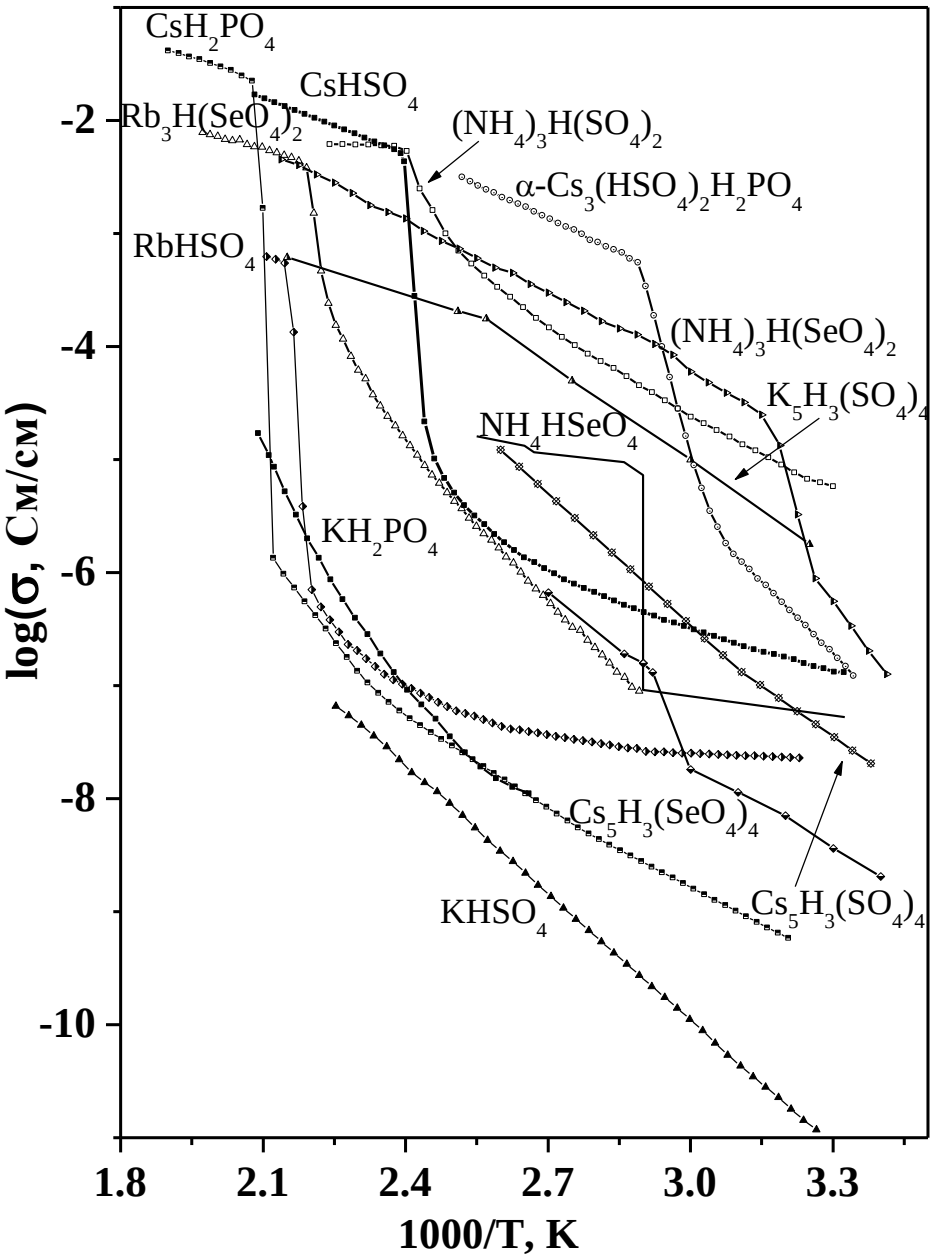


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости ряда кислых солей щелочных металлов

На кривых температурной зависимости проводимости от обратной температуры для соединений семейства $M_nH_m(AO_4)_p$ (рис. 1) можно выделить 2 характерные области: низкотемпературную (10^{-7}-10^{-6} См/см) с энергией активации 0.6-1.5 эВ и высокотемпературную с проводимостью $2\cdot10^{-2}$ См/см и энергией активации 0.2-0.4 эВ. Высокотемпературные суперионные фазы кислых солей характеризуются интенсивной либрацией XO_4 тетраэдров и разупорядочением системы водородных связей, причем число кристаллографических позиций, как правило, выше числа протонов. Протонная проводимость упорядоченных фаз обусловлена дефектами: протонными вакансиями в нормальных узлах и протонами в междоузлиях.

Температурная зависимость проводимости твёрдых электролитов описывается уравнением Френкеля:

$$\sigma T = A\exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель,

E_σ – энергия активации проводимости.

Для бинарных кристаллов состава MX значение E_σ равно сумме энергии активации подвижности дефектов (E_a) и половине энтальпии процесса дефектообразования (ΔH):

$$E_\sigma = E_a + \frac{1}{2}\Delta H$$

Для разупорядочения оксоанионных тетраэдров в суперионной фазе требуется наличие необходимого пространства, что реализуется лишь в структурах с катионом большого размера (Cs^+, Rb^+). Размером катиона определяется также и температура плавления и разложения соединений, она уменьшается в соответствии с размером катиона в ряду Cs^+–Rb^+-K^+-Na^+-Li^+ [6]. В кислых солях действует принцип химического давления согласно которому, повышение гидростатического давления эквивалентно уменьшению ионного радиуса катиона или увеличению размера аниона. Гидростатическое давление может вызвать образование суперионных фаз в кристаллах, для которых не характерно существование суперионного состояния при атмосферном

давлении. Повышение гидростатического давления способно изменить температуру фазового перехода, тем самым расширить диапазон стабильности фаз с разупорядоченной сеткой водородных связей, т.к. температура плавления в большей степени, чем температура суперионного фазового перехода, зависит от давления [7].

Наиболее изученными представителями семейства кислых солей являются гидросульфат и дигидрофосфат цезия, они обладают самыми высокими значениями протонной проводимости. Интерес к данным соединениям также вызван возможностью их использования в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов (ТЭ) [8]. $CsHSO_4$ при температуре 141°C переходит в суперионную фазу, и его высокая протонная проводимость сохраняется до температуры разложения 210°C [5]. Высокой протонной проводимостью при более высоких температурах (230-260°C) обладает CsH_2PO_4, но при недостаточной влажности окружающей среды он разлагается при температурах близких к переходу в суперионное состояние [9].

Кислые соли щелочных металлов обладают высокой протонной проводимостью (10^{-2}-10^{-3} См/см) лишь находясь в суперионной фазе при 80-250°C, но при фазовом переходе происходит ее резкое снижение. Наличие фазового перехода значительно усложняет практическое применение данных соединений, т.к. наряду со снижением проводимости ухудшаются механические свойства мембран, и увеличивается их газопроницаемость. Методы катионного и анионного гомогенного замещения и гетерогенного допирования высокодисперсными инертными оксидами позволяют кардинально изменять свойства веществ, они приводят к увеличению низкотемпературной проводимости на несколько порядков величины и сглаживанию скачка проводимости.

Как правило, допирование сопровождается значительным разупорядочением структуры соли, что приводит к образованию аморфного состояния, и, как следствие, повышению проводимости в НТ области. Результат гомогенного замещения сложно предсказать заранее: возможно образование

твердых растворов, новых соединений, аморфных фаз. Ранее в литературе было продемонстрировано влияние гомогенного допирования катионами и анионами на электропроводность и структурные свойства $CsHSO_4$. Замещение катионов Cs^+ на Rb^+, K^+, Li^+ приводит к образованию разупорядоченного аморфного состояния при определенных составах и, как следствие, значительному повышению низкотемпературной проводимости и сглаживанию скачка проводимости при фазовом переходе [10]. Гомогенное допирование CsH_2PO_4 катионами Rb^+, Na^+, K^+ приводит к образованию твердых растворов в широкой области составов [11]. В то же время в системах $CsHSO_4$ - $MHSO_4$ (M=Na, K, Rb) [12], $CsHSO_4$ – CsH_2PO_4 [13] при определенных условиях синтеза и определенном составе возможно образование ионных стекол. В стеклообразном состоянии облегчены процессы прыжков протона и реориентации тетраэдрических анионов, в сравнении со стабильными при обычных условиях НТ кристаллическими фазами кислых солей, что объясняет высокую проводимость ионных стекол. Возможно образование и новых соединений с отличными от исходных кристаллическими структурами и термодинамическими свойствами. Химическое подобие гидросульфатов и дигидрофосфатов цезия и близкие структурные характеристики их НТ фаз обеспечивают существование в системе $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ целого ряда индивидуальных стехиометрических соединений: α-$Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$, [14, 15]; β-$Cs_3(HSO_4)_2H_x(P,S)O_4$ [16, 17], $Cs_2HSO_4H_2PO_4$, [18, 19]; $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ [20] с различными кристаллическими структурами и физико-химическими свойствами. Все смешанные соли системы $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при увеличении температуры переходят в кубическую фазу с суперионной проводимостью. Исследование подобных систем $M^IHSO_4/M^IH_2PO_4$ выявило образование соединений с общей формулой $M_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ и $M_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (M=K, Rb) [21, 22]. В ряде случаев при гомогенном допировании отмечается появление смешанной протонно-катионной проводимости.

Полученные в результате катионного и анионного допирования двойные, смешанные соли и твердые растворы на основе данного класса солей,

обладающие высокой протонной проводимостью, могут оказаться более перспективными с практической точки зрения. Кроме того, постепенное изменение организации сетки водородных связей путем варьирования состава позволяет проследить основные закономерности, влияющие на протекание фазового перехода и факторов, определяющих величину протонной проводимости, что делает смешанные соли удобными модельными объектами для изучения особенностей протонного транспорта.

Применение метода гетерогенного замещения высокодисперсными инертными оксидами позволяет уменьшить изменения фазового объема и величины протонной проводимости при фазовом переходе. В литературе представлено большое число публикаций, объектом исследования которых являются композиты [23, 24, 25, 26]. Также достаточно много работ посвящено исследованию композиционных протонных электролитов на основе кислых солей: сульфатов $MHSO_4$ [27], фосфатов MH_2PO_4 (M= Cs, Rb, K, NH_4) [28, 29, 30] $CsH_5(PO_4)_2$ [31] и смешанных солей $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ [32] с различными высокодисперсными инертными матрицами SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, а также цеолитами [33] и силикофосфатными гелями [34]. Проводимость композитов значительно зависит от природы инертной матрицы, размера зерен и пор, пористой структуры и морфологии гетерогенной добавки. Рост протонной проводимости в НТ фазе связан с образованием разупорядоченных состояний на границе раздела фаз "ионная соль - оксид". Варьирование типа и содержания инертной добавки делает возможным получение большого числа электролитов с разнообразными свойствами.

1.2. Классификация водородных связей

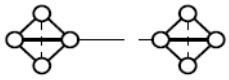
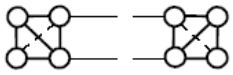
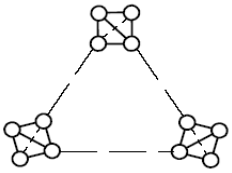
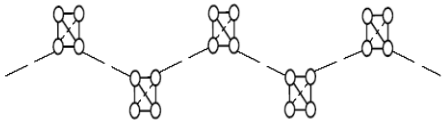
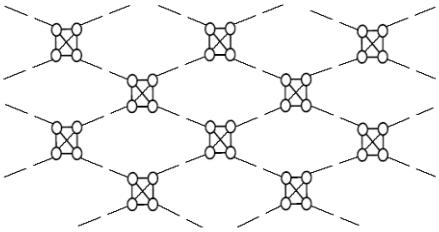
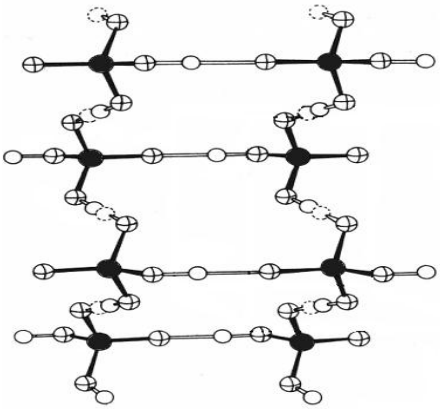
Характерной особенностью кислых солей является наличие сетки водородных связей. Несмотря на то, что водородная связь является достаточно слабой в сравнении с другими типами связей (ионными, ковалентными), она существенно влияет на структуру и термодинамическую устойчивость

кристаллического состояния, а также на физико-химические свойства соединений.

В кислых солях водородные связи имеют место между двумя атомами кислорода. Атом кислорода, в электронной плотности которого располагается связанный почти ковалентно протон, называется донором (O_d), а второй кислород, связанный с донором посредством водородной связи – акцептором (O_a).

Пространственную организацию водородных связей в кристаллах характеризуют сетки, отличающиеся по геометрии и размерности. Различие сеток по размерности вызвано тем, что на один оксоанион может приходиться различное количество образуемых связей. В кислых солях щелочных металлов водородные связи могут образовывать 0, 1, 2, 3-х мерные сетки. Геометрия сетки водородных связей, образующейся в кислой соли, определяется количеством атомов кислорода в XO_4 группе, связанных с атомом водорода, т.е. соотношением $H:XO_4$. Наиболее простыми видами сеток водородных связей являются линейные и циклические димеры, кольца, цепочки и слои. Для образования более сложных типов сеток требуется связывание тетраэдров с помощью водородных связей таким образом, что они образуют трёхмерную структуру (разветвлённые цепи или слои). В таблице 1 представлены структуры сеток водородных связей в зависимости от количества атомов кислорода в XO_4 группе, связанных с водородом [35]. Протонная проводимость низкотемпературных фаз некоторых соединений в различных кристаллографических направлениях может иметь отличные значения, что приводит к анизотропии проводимости [36].

Таблица 1. Структуры сеток водородных связей в зависимости от количества атомов кислорода в XO_4 группе, связанных с водородом

$H:XO_4$	Количество атомов O в XO_4 группе, участвующих в образовании H-связи	Тип сетки водородных связей	Структура	Примеры
1:2	1	Димеры		$K_3H(SO_4)_2$
1:1	2	Циклические димеры		$KHSO_4$
		Кольца		$Cs_2Na(HSO_4)_3$
		Цепи		$CsHSO_4$
3:2	3	Слои		$Cs_2HSO_4H_2PO_4$
2:1	4	Трёхмерные слои		KH_2PO_4

Водородные связи между двумя кислородными атомами могут быть классифицированы по силе взаимодействия, характеризующейся расстояниями между донором и протоном (O_d-H) и между донором и акцептором (O_d-O_a) (таблица 2). Сила водородной связи увеличивается обратно пропорционально ковалентности связи O_d-H.

Таблица 2. Классификация водородных связей

Сила	Расстояние O_d-H, Å	Расстояние O_d-O_a, Å	Характер связи
Сильные	1.30 – 1.02	2.4 – 2.6	Ковалентная
Средние	1.02 – 0.97	2.6 – 2.7	Ковалентная полярная
Слабые	<1	2.7-3	Ионная

В кристаллах кислых солей типы водородных связей зависят от локальной симметрии кислородных атомов. Если оба кислорода, образующие водородную связь, занимают эквивалентные кристаллографические позиции, то водородная связь является симметричной; если атомы кислорода не эквивалентны - то асимметричной.

Для сильных симметричных и асимметричных водородных связей протон находится в потенциальной яме и практически не имеется различий в энергиях связи между донором и акцептором. Для средних водородных связей протон находится в одном из двух минимумов двойной потенциальной ямы; при высоких температурах термические колебания позволяют протону преодолевать энергетический барьер и частично занимать сразу обе позиции, что называется разупорядочением водородной связи. Слабые водородные связи обычно асимметричны, и протон находится в потенциальной яме вблизи кислородного донора. Слабые симметричные водородные связи, как правило, не наблюдаются [6].

Динамическое разупорядочение имеет большое значение для понимания особенностей свойств кислых солей, и, в частности, высокотемпературной протонной проводимости. В кристаллах с разупорядоченной подрешеткой

атомов водорода (с делокализованной Н-связью) число структурно (следовательно энергетически) эквивалентных положений водорода, в которых он образует Н-связь, больше числа атомов водорода в элементарной ячейке. При длине связи R(O···O)≥2.40Å потенциал является двухминимумным, и процесс диффузии протона включает 2 стадии: термоактивированный или туннельный перенос протона между двумя потенциальными минимумами на водородной связи (O···H-O)→O-H···O, разделенными батьером E_{intra}, с дальнейшей стадией, сопровождающейся разрывом водородоной связи O-H···O, с последующей реориентацией короткого плеча O-H, переходом протона в соседний вакантный узел и образованием новой водородной связи. Вторая стадия диффузии протона является термоактивированной и характеризуется энергией Einter. Оптимальные условия для быстрой протонной миграции, согласно расчетам, выполняются для водородных связей с длинами R(O···O)~2.65±0.5 Å (E_{inter}~E_{intra}~0.26±0.3 эВ). Также процесс диффузии протона, приводящий к разрыву и образованию водородных связей, сопровождается деформацией и изменением ориентации оксоанионных тетраэдров [7]. Для таких кристаллов характерна быстрая диффузия протонов D~ 10^{-7} $см^2сек^{-1}$ и высокая протонная проводимость σ~10^{-2} См/см.

1.3. Механизмы протонного транспорта

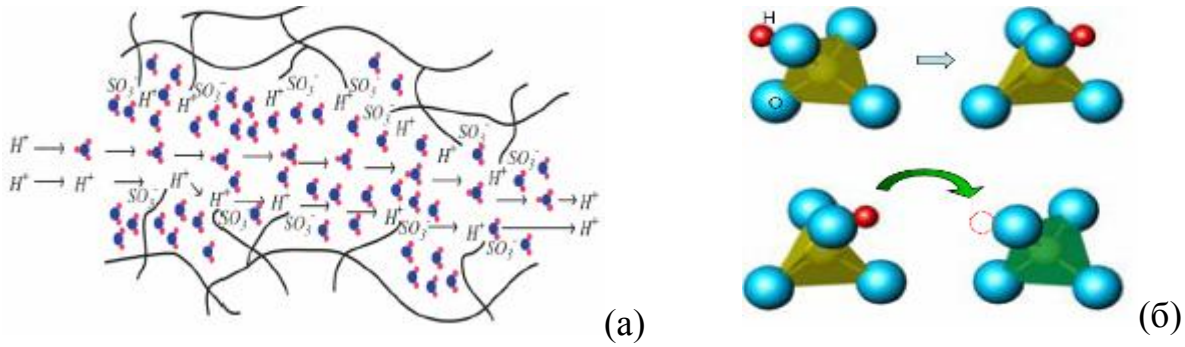
Существуют 2 основных механизма переноса протонов в твёрдых телах: механизм «переносчика» и механизм Гроттгуса.

1) В основе модели «переносчика» (модель «перевозчика» или экипажный механизм – vehicles mechanism) лежит представление о том, что движение протонов происходит на молекуле-«перевозчике» (например, в виде H_3O^+ или NH_4^+) по сетке из нейтральных молекул перевозчика (например, H_2O или NH_3). Для данного механизма результирующая энергия активации состоит из двух составляющих – энергии движения иона и энергии перестройки окружения. Описанная модель базируется на большом числе экспериментальных фактов, указывающих на то, что высокие значения

проводимости (при комнатной температуре) наблюдаются для соединений, содержащих наряду с H^+ молекулы воды или аммиака. Диффузия протонного заряда определяется молекулярной диффузией переносчика. Для рассматриваемого механизма необходима слабая связь иона с кристаллическим окружением, что в свою очередь, приводит к низкой термической стабильности, и дегидратация материала происходит при низких температурах. Экипажный механизм транспорта характерен для протонных проводников со слабыми водородными связями, таких, как Nafion (рис. 2(а)). Для данного механизма сетка водородных связей является негативным фактором, препятствуя свободному движению заряженных ионов.

2) В случае механизма Гроттгуса перенос протона осуществляется по различным цепочкам, например: $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$.

При механизме Гроттгуса перенос протона является двухстадийным процессом. Первая стадия - перенос протона от одной молекулы к другой вследствие туннелирования или термической активации, вторая стадия - переориентация молекулы с разрывом водородных связей между этой молекулой и кристаллической решеткой (рис. 2(б)). Первая стадия протекает гораздо медленнее, чем вторая, и именно она является лимитирующей в процессе переноса протона. Для кислых солей реориентация происходит с частотой 10^{11} Гц, а перескок протона – 10^9 Гц [37]. По описанному механизму происходит транспорт протона в суперионных материалах, таких как $CsHSO_4$-I. Процесс переноса протона по данному механизму требует развитой системы водородных связей для создания непрерывного пути для протона. В случае высокой протонной проводимости наличие развитой системы водородных связей может служить аргументом в пользу модели Гроттгуса. Однако наличие сетки водородных связей не обязательно приводит к высокой протонной проводимости, например, кристаллы льда или KH_2PO_4 с развитой сеткой водородных связей не являются суперионными проводниками [2].



Основные механизмы переноса протона: (а) Экипажный механизм (перенос протона в протонном проводнике Nafion), (б) Механизм Гроттгуса (перенос протона в кислой соли)

Для существования суперионной протонной проводимости, основанной на структурных особенностях материала, в элементарной ячейке для размещения потенциально подвижных ионов необходимо наличие энергетически эквивалентных кристаллографических позиций. При этом число позиций должно превышать количество ионов, а величины энергии разупорядочения ионов по позициям и энергии, затрачиваемой на движение, должны быть малыми, также небольшими должны быть энергетические барьеры между позициями. Для движения ионов в подобных структурах необходимо существование связанной сетки «каналов» [1].

1.4. Использование кислых солей щелочных металлов в электрохимических устройствах

ТЭ представляют собой электрохимические генераторы, способные преобразовать химическую энергию непосредственно в электрическую. Ключевым компонентом является протонообменная мембрана, осуществляющая перенос в катодную область протона H^+, образовавшегося в результате ионизации водорода H_2 на аноде. Одним из требований, предъявляемым к протонным мембранам, является высокая протонная проводимость (10^{-1}-10^{-3} См/см) наряду с низкой электронной составляющей. Для предотвращения прямой химической реакции между топливом (водород, метанол, природный газ) и окислителем (кислород) также важна низкая

газопроницаемость мембраны (<10^{-2} мл/(мин•см^2)). Помимо этого мембрана должна обладать механической прочностью и химической устойчивостью к действию окислительных и восстановительных газовых сред, а также паров воды, образующихся при работе ТЭ [38].

В последние годы значительно вырос интерес к среднетемпературным топливным элементам с мембранами из твердых электролитов и, в частности, кислых солей, поскольку диапазон средних температур (130°C-350°C) является оптимальным с точки зрения энергозатрат, скорости электродных процессов, возможности использования недорогих конструкционных материалов и более дешевых электродов, толерантных к CO. Также при температуре выше 100°C вода находится в газообразном состоянии, что облегчает отвод газообразных продуктов реакции.

Существует и ряд недостатков, свойственных кислым солям, например, хрупкость, узкий температурный диапазон существования суперионной фазы, химическая нестабильность [3], растворимость в воде и низкая механическая устойчивость. Но данные недостатки могут быть в некоторой мере улучшены методами гомогенного и гетерогенного допирования, поддержанием определенных значений влажности при функционировании мембраны [4].

Кислые соли щелочных металлов стали лишь относительно недавно рассматриваться в качестве потенциальных мембран для ТЭ. Так в 2001 году Хайле с соавт. показали возможность использования $CsHSO_4$ в качестве мембраны ТЭ [8]. При работе в водород-воздушном ТЭ при температуре 150-160°C с мембраной толщиной 1.5 мм напряжение в открытой цепи составило 1.1 В и плотность тока в короткозамкнутой цепи 44 мА/см^2. Но со временем происходило снижение характеристик, вызванное деградацией мембраны в восстановительной атмосфере, связанное с образованием H_2S по реакции (1) [39]:

$$2CsHSO_4 + 4H_2 \rightarrow Cs_2SO_4 + 4H_2O + H_2S \qquad (1)$$

По аналогичной реакции происходит деградация и для $HSeO_4^-$ анионов, при этом процесс ускоряется присутствием платинового катализатора на аноде [40].

Однако, как было показано в работе [41], в отсутствие следов влаги в подаваемом газообразном водороде и на поверхности кристалла, восстановление HSO_4^- до H_2S не происходит. Обнаружена относительно низкая каталитическая активность Pd в процессе восстановления, которая наряду с высокой электрохимической активностью делает его перспективным электродным материалом для среднетемпературных ТЭ.

Другим соединением, рассматриваемым в качестве мембраны для топливного элемента, является CsH_2PO_4 [4, 42] В отличие от сульфатов и селенатов, гидрофосфат анион не восстанавливается в атмосфере водорода, но в условиях низкой относительной влажности электролит подвергается дегидратации. В то же время, при поддержании уровня влажности ~0.3 атм. pH_2O и уменьшении толщины мембраны до 25 мкм были получены высокие разрядные характеристики, сравнимые с полимерными, твердооксидными, фосфорнокислотными ТЭ [42, 43, 44,] в том числе и на метанольных ТЭ [4].

В настоящее время рядом крупных компаний проводятся интенсивные разработки данной технологии, так американской компанией SAFCell совместно с норвежской компанией Nordic Power Systems были разработаны бесшумные дизельные генераторы [45].

Несмотря на то, что для ТЭ с мембранами из кислых солей были получены характеристики, весьма привлекательные для их практического использования, увеличение пластичности кристалла в суперионной фазе приводит к деформации мембраны, а слишком малая толщина способствует образованию трещин, перетеканию топлива и росту газопроницаемости мембраны [46]. Кроме того, для эффективной работы ТЭ имеется ряд нерешенных технологических задач, таких, как разработка метода производства тонких, газонепроницаемых мембран, усовершенствование состава электродных композиций, обеспечение эффективного отвода воды со стороны катода и т.д.

1.5. Соединения структурного типа $MHXO_4$

1.5.1. Кристаллическая структура и транспортные свойства $CsHSO_4$

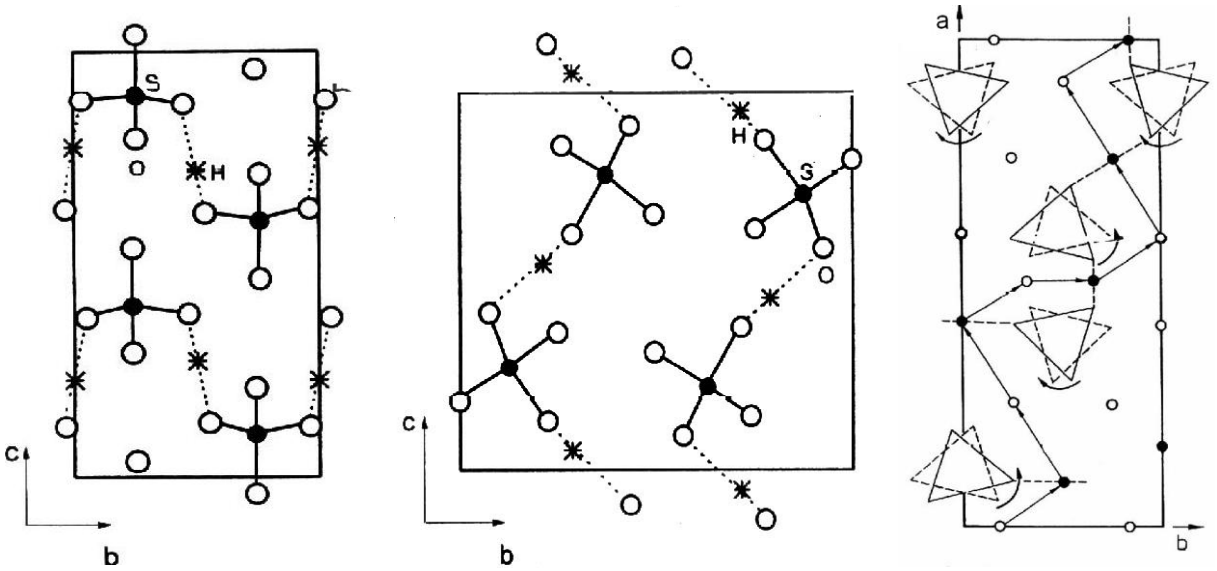
Впервые фазовый переход, сопровождающийся резким повышением протонной проводимости, был открыт в 1982 году в $CsHSO_4$ при 141°C Барановым [5]. Суперионный фазовый переход обнаружен также в селенатах аммония, цезия и рубидия при 136, 125 и 173°C, соответственно [5]. Введение в решетку дефектов, как правило, снижает температуру суперионного фазового перехода и увеличивает низкотемпературную проводимость. Так, частичное замещение сульфатных анионов в $RbHSO_4$ селенатными привело к снижению $T_{ф.п}$ от 173°C до 155°C [47]. В гидросульфатах лития, натрия и калия суперионных фаз не обнаружено.

При атмосферном давлении для $CsHSO_4$ реализуется 3 фазы, параметры которых представлены в таблице 3. При комнатной температуре $CsHSO_4$ существует в моноклинной фазе $P2_1/c$ (III) (рис. 3(а)) с параметрами элементарной ячейки: a = 7.304, b = 5.810, c = 5.491 Å, β = 101.5 Å, V = 228.3 $Å^3$, z = 2. Анионная подрешетка образована искаженными тетраэдрами SO_4^{2-}, в которых имеются две длинные связи d(S–O(3)H) = 1.507 Å и две короткие d(S–O(2)) = 1.421 Å, d(S–O(1)) = 1.444 Å. Зигзагообразные цепи водородных связей, соединяющих тетраэдры SO_4^{2-}, расположены перпендикулярно плотноупакованным слоям ионов Cs^+, вдоль оси b. Атомы цезия образуют бесконечные цепочки, располагаясь в шахматном порядке. Длина водородной O-H···O связи составляет 2.572 Å, протон распределен между двумя эквивалентными энергетическими минимумами. В образовании водородных связей участвует 2 из 4-х кислородов, что обеспечивает возможность более свободного движения протона.

При 76°C фаза $CsHSO_4$ (III) необратимо переходит во вторую моноклинную фазу II, также состоящую из бесконечных одномерных зигзагообразных цепочек SO_4^{2-} тетраэдров, но в отличие от фазы III, направленных вдоль оси c (рис. 3(б)). Переход III-II характеризуется

ослаблением водородной связи, увеличением расстояния между ближайшими протонами и изменением ее угла от 180° до 172°. Калориметрические и спектроскопические исследования показали, что температура перехода III-II зависит от предыстории образца [48]. Точная температура фазового перехода зависит от влажности, скорости нагревания и состояния поверхности образца. Для кристаллов с разупорядоченной сеткой водородных связей свойственны фазовые переходы в поверхностных слоях, толщиной 10-20 нм, при температурах, примерно на 20 градусов ниже температуры объемных суперпротонных переходов, что приводит к аномальному увеличению поверхностной проводимости и изменению структуры поверхностного слоя [7]. Обратный переход II→III происходит только в присутствии паров воды [49].

При 141°С происходит фазовый переход в суперионную фазу с проводимостью $2\cdot10^{-2}$ См/см, которая сохраняется вплоть до температуры разложения 210°С. Суперионная фаза I характеризуется тетрагональной симметрией (рис. 3(в)) (a = 5.729, c = 14.21 Å; Z = 4, V = 466.4 $Å^3$). Суперионный переход II-I при T = 141°C связан с дальнейшим увеличением длины водородной связи и изменением (O···H-O) от 172° до 162°. Суперионная фаза характеризуется пластичностью [50].



а) б) в)

Рис. 3. Схематичное представление структуры $CsHSO_4$: фаза $P2_1/m$ (а), $P2_1/c$ (б), $I4_1/amd$ (в)

Высокая протонная проводимость в твердых кислых солях типа $MHSO_4$ определяется возможностью переноса протона между соседними гидросульфат-ионами, связанными между собой сеткой водородных связей. В ВТ суперионной фазе, где имеет место ослабление водородной связи O--H…O и более свободное вращение тетраэдров SO_4, возможен переход протонов от одного гидросульфат-иона к соседнему, при котором протон, связанный с одним из атомов кислорода данного гидросульфат-иона, образует водородную связь с атомом кислорода соседнего гидросульфат-иона. Таким образом, любой из четырех атомов кислорода может быть связан с протоном с одинаковой степенью вероятности, и протон может легко переходить от одной тетраэдрической группы к другой. Это создает возможность существования нескольких положений тетраэдрических ионов и вызывает разупорядочение сетки водородных связей; при этом число протонов значительно меньше числа возможных свободных мест [51].

Отличие высокотемпературной фазы $CsHSO_4$ от низкотемпературной заключается в том, что в ней тетраэдры SO_4^{2-} могут иметь две или четыре эквивалентных кристаллографических ориентации [52, 53, 54], переходящие друг в друга при повороте на 30° [52] или 32° [53]. Количество возможных позиций протона становится существенно больше их числа в среднем в 2 раза, а сетка водородных связей - динамически разупорядоченной. Признаком динамической реориентации XO_4 групп и подвижности протона в дифракционных экспериментах являются частично занятые позиции протона.

Данный материал легко модифицируется механической активацией. В статье [54] было показано, что механическое измельчение $CsHSO_4$ нарушает цепочечную структуру и вызывает переход в новую кристаллическую фазу.

При исследовании PT-диаграммы $CsHSO_4$ в диапазоне температур 20-200°C и гидростатических давлений до 2ГПа был обнаружен ряд фаз высокого давления, две из которых обладали суперионными свойствами [55]. Повышенное гидростатическое давление стимулирует фазовый переход,

связанный с частичным превращением цепочек в циклические димеры с последующим ослаблением водородных связей и увеличением ориентационной разупорядоченности HSO_4^- ионов. При давлении >1.75 ГПа возникает еще одна суперионная фаза с несколько меньшими значениями протонной проводимости. Давление >1 ГПа приводят к формированию полиморфных модификаций и низкотемпературной фазы III с низкой проводимостью ~10^{-7} См/см.

Термическое поведение $CsHSO_4$ исследовано в работах [37,54], согласно которым разложение соли, сопровождающееся выделением воды и образованием пирофосфата цезия $Cs_2S_2O_7$, происходит при температуре 203°C.

Таблица 3. Кристаллографические и термодинамические характеристики различных фаз $CsHSO_4$ [51].

Фаза	$T_{ф..п,}$ °C	Простран-ственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V,Å^3	Z	Ссыл-ка
III	-	$P2_1/m$	7.304	5.810	5.491	90.0	101.5	90.0	228.3	2	[56]
II	57	$P2_1/c$	7.781	8.147	7.722	90.0	110.78	90.0	457.7	4	[57]
I суперионная	142	$I4_1/amd$	5.718	5.718	14.232	90.0	90.0	90.0	465.3	4	[52]
Расплав	211										

1.6. Кристаллы группы MX_2AO_4

Первые интенсивные исследования ряда солей семейства кислых фосфатов и арсенатов, в частности KH_2PO_4, были проведены достаточно давно. Интерес к данным соединениям был вызван их сегнетоэлектрическими свойствами при пониженных температурах. Так, при температуре ниже -150°C KH_2PO_4 подвергается фазовому переходу в ферроэлектрическую фазу Fdd2 (фазу III). В образовании ферроэлектрической фазы определяющую роль играет упорядочение протонов. При температуре выше сегнетоэлектрического фазового перехода оба минимума водородной связи O-H···O, связывающей

фосфатные группы, заселены протонами статистически эквивалентно, тогда как в низкотемпературной фазе наблюдается спонтанная асимметрия заселённости.

Наличие фазового перехода в RbH_2PO_4 и отсутствие в KH_2PO_4, несмотря на идентичные структуры при комнатных температурах, подтверждает, что размер катиона играет важную роль в присутствии или отсутствии подобных фазовых переходов, как было показано для солей семейства $MHXO_4$ [6].

В кислых фосфатах, в отличие от гидросульфатов, в образовании водородных связей участвуют все атомы кислорода PO_4 группы [2]. Расстояние между двумя атомами кислорода O···O в этих соединениях обычно короткие и составляют 0.24-0.26 нм, и образующиеся между ними водородные связи являются сильными. Водородные связи в кислых фосфатах могут быть эквивалентными, как в KH_2PO_4, или различными по длине как в CsH_2PO_4, в котором существуют короткие разупорядоченные водородные связи, длиной 0.248 нм, связывающие фосфатные тетраэдры в бесконечные цепи, и длинные упорядоченные, длиной 0.254 нм, водородные связи, соединяющие цепи в слои.

Высокотемпературное поведение солей группы MH_2PO_4 на начальном этапе их изучения вызывало многочисленные споры. Многие исследователи полагали, что высокотемпературный фазовый переход в соединениях семейства KH_2PO_4 обусловлен не структурными изменениями, а процессом дегидратации на реакционных центрах, расположенных на поверхности кристалла. Однако, как было показано в работах [58] и [59] CsH_2PO_4 и RbH_2PO_4, действительно подвергаются суперионному фазовому переходу. Несмотря на то, что KH_2PO_4 изоструктурен RbH_2PO_4, для него не обнаружен суперионный фазовый переход. В соединениях с катионом большого размера (M = Rb, Cs) при нагревании до температур 278°C и 231°C, соответственно, происходит суперионный фазовый переход. Соединения с катионом меньшего размера (M = K, Na, Li) при нагревании плавятся, не переходя в суперионное состояние [51].

При атмосферном давлении и повышенной температуре все соединения класса MH_2PO_4 (M=Li, Na, K, Rb, Cs) подвергаются дегидратации. Суммарный процесс дегидратации описывается уравнением (2):

MH_2PO_4(тв.)=MPO_3(тв.)+H_2O(г.) (2)

1.6.1 Электропроводность, структурные и термические свойства KH_2PO_4

KH_2PO_4 служит модельной системой протонных проводников с развитой трехмерной сеткой водородных связей. Для KH_2PO_4 при комнатной температуре стабильна тетрагональная параэлектрическая фаза I-42d, в которой водородные связи распространяются в направлении оси a (перпендикулярной оси c). Исследование высокотемпературного (ВТ) поведения KH_2PO_4 обнаружило наличие двух полиморфных переходов, один из которых при 180°C в триклинную P-1 фазу II' с полностью упорядоченными фосфатными группами и второго, при 230°C, в моноклинную $P2_1/c$ фазу I [35].

Структурный фазовый переход в KH_2PO_4 при T=180°C очень чувствителен к степени разупорядочения сетки водородных связей, вызванному механическим воздействием, химическим допированием или облучением. Расхождение во мнениях относительно температуры структурного фазового перехода при T=180°C было связано с различиями в процессе приготовления образца: в хорошо сформированном монокристалле структурный фазовый переход ярко выражен, тогда как в поликристаллическом образце структурный фазовый переход не происходит. Температура начала этого процесса зависит от распределения точечных дефектов в образце, возникших, например, при допировании или облучении [60]. Для KH_2PO_4 существует ряд фаз высокого давления, но ни одна из высокотемпературных фаз не обладает суперионной проводимостью [59]. Данные о реализующихся при различных температурах фазах KH_2PO_4 приведены в таблице 3, схематичное изображение некоторых из них представлено на рис. 4.

Свойства кристаллов семейства KH_2PO_4 зависят от ионного радиуса катиона и длины водородной связи, которая может изменяться вследствие образования дефектов, в частности, протонных вакансий, что отражается на величине проводимости соединения. Облучение также является эффективным способом модифицирования локальной структуры водородных связей, что

также может быть использовано для изменения электрических свойств соли. Систематическое исследование влияния различных доз протонного облучения на сетку водородных связей и протонную проводимость KH_2PO_4 было проведено в работе [61]

Проводимость KH_2PO_4 при комнатной температуре составляет 10^{-8}-10^{-11} См/см, с ростом температуры наблюдается рост проводимости до 10^{-6} См/см, высокие значения энергии активации 0.9-1 эВ сохраняются во всем диапазоне температур [60]. Проводимость незначительно меняется при дейтерировании, но наблюдается её рост пропорционально концентрации введённого допанта, например, такого, как сульфат [62].

Исследовано частичное замещение KH_2PO_4 и другими анионами, отличными от сульфата. Так, замещение $H_2PO_4^-$ анионами $HSeO_4^-$ в KH_2PO_4 приводит к образованию нового соединения $K_2(HSeO_4)_{1,5}(H_2PO_4)_{0,5}$, обладающего суперионной проводимостью в области температур от 220°C до температуры разложения соединения при 290°C [63].

Было обнаружено, что в кристаллах двойных солей состава $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ в области составов $x<0.02$ температура фазового перехода несколько уменьшается в сравнении с чистым KH_2PO_4 (180°C) [64]. Дегидратация протекает быстрее при увеличении содержания $NH_4H_2PO_4$, что подтверждает, что плотность реакционных центров и их распространение с поверхности в объём происходит быстрее для образцов, содержащих $NH_4H_2PO_4$ [65].

В системе $(1-x)KH_2PO_4$-$xKHSO_4$ наряду с исходными соединениями, было обнаружено существование двух новых смешанных солей [66]: $KHSO_4$•KH_2PO_4 и соединения с переменным составом, существующего в диапазоне от $KHSO_4$•$3KH_2PO_4$ до $KHSO_4$•$7KH_2PO_4$. К сожалению, об этих фазах имеется достаточно мало информации. В работе [62] исследована проводимость KH_2PO_4, в зависимости от количества веденного $KHSO_4$. Наблюдаемый максимум растворимости сульфата в фосфате составил всего ~0.8 мольных

процента, что согласуется с образованием в данной системе двух дополнительных соединений.

При температуре 230°С происходит разложение соли. Суммарный процесс дегидратации протекает по реакции (3):

$$nKH_2PO_4 = K_nH_2P_nO_{3n+1} + (n - 1)H_2O = (KPO_3)_n + nH \quad (3)$$

где n-число молекул, вовлеченных в процесс.

Конечным продуктом процесса дегидратации является $(KPO_3)_n$. В результате полной дегидратации происходит потеря веса на 13.2%, после которой при температуре ~ 260°С наблюдается плавление соли [67, 68]. Как правило, двухстадийность процесса не ярко выражена, что обусловлено многоступенчатым процессом дегидратации, в котором линейные полифосфаты выступают в качестве промежуточных продуктов.

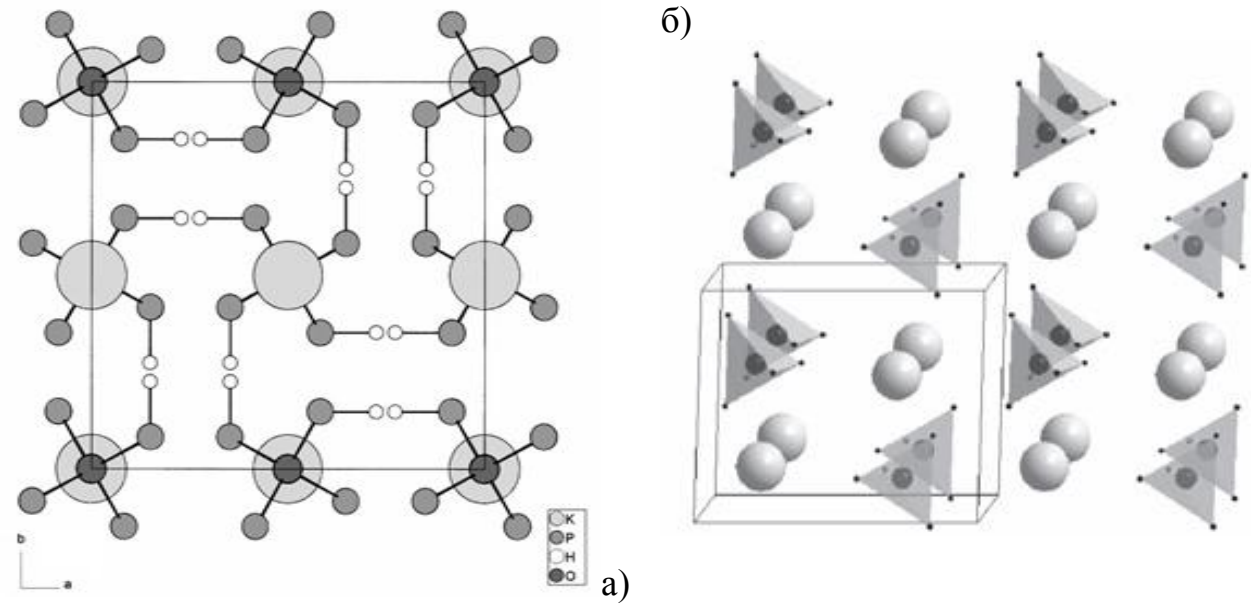


Рис. 4. Схематичное представление структуры KH_2PO_4: а) фаза I-42d, б) фаза $P2_1/c$ [69]

Таблица 4. Структурные характеристики различных фаз KH_2PO_4 [35].

Фаза	$T_{ф..п}$, °C	Простран-ственная группа	Параметры решётки							
			a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V,Å^3	Z
III сегнетоэлектри-ческая	-151	Fdd2	10.530	10.440	6.900	90.0	90.0	90.0	758.5	8
II параэлектричес-кая	-	I-42d	7.430	7.430	6.970	90.0	90.0	90.0	384.4	4
II'	180	P1	7.438	7.393	7.200	88.5	86.9	87.8	394.9	4
I	233	$P2_1/c$	6.141	4.499	8.966	90.0	91.6	90.0	394.2	4
Расплав	259									

1.6.2. Структурные данные и транспортные свойства CsH_2PO_4

Среди кислых солей щелочных металлов дигидрофосфат цезия обладает наиболее высокой протонной проводимостью, при суперионном фазовом переходе его проводимость увеличивается на 5 порядков величины до значений $3 \cdot 10^{-2}$ См/см [9].

Вопрос о природе высокотемпературного фазового перехода в CsH_2PO_4 в литературе также долгое время оставался спорным [70, 71, 30, 58, 72], что было вызвано частичным разложением соли при нагревании. Процесс разложения для данного соединения протекает по реакции (4):

$$nCsH_2PO_4(тв.) \rightarrow Cs_nH_{2n-2}P_nO_{3n+1}(тв.) + (n-1)H_2O(г.) \rightarrow nCsPO_3 + nH_2O \qquad (4)$$

Аналогично другим соединениям семейства KH_2PO_4, конечным продуктом процесса дегидратации является средняя соль, $CsPO_3$. Реакция протекает через 2 пересекающиеся стадии, в которых кинетически выгодным промежуточным продуктом реакции является пирофосфат цезия. При дегидратации солей-гомологов KH_2PO_4 продукт покрывает поверхность непрореагировавшей частицы и замедляет последующее протекание процесса. Стоит полагать, что дегидратация CsH_2PO_4 происходит аналогичным путем, с медленной диффузией газообразной воды через слой продукта, ограничивая скорость превращения непрореагировавшего ядра [43].

Относительно природы высокотемпературного перехода в научной литературе существовало две различные точки зрения: первая - процесс дегидратации соединения приводит к увеличению протонной проводимости, при этом полиморфный фазовый переход в высокопроводящее состояние не происходит, вторая - фазовый переход и дегидратация происходят одновременно [44].

Позднее был опубликован ряд работ [51, 9], в которых была показана чувствительность термического поведения соли к размеру частиц и скорости нагрева. Процесс дегидратации в кристалле большого размера протекает значительно медленнее, что позволило наблюдать автору работы [9] ВТ фазу при температуре ~230°C до начала процесса разложения. Также значительно замедляет процесс дегидратации высокое гидростатическое давление ~1 ГПа. В этих условиях переход в ВТ фазу происходит при температуре 260°C, причем ВТ фаза была стабильна вплоть до температуры 375°C [73].

Влияние на процесс дегидратации парциального давления воды было исследовано в работах [42, 43]. В работе [42] показано, что парциальное давление воды ~ 0.3 атм подавляет процесс дегидратации при 250°C, и при этом является обратимым: частично дегидратированные образцы восстанавливали высокие значения проводимости после выдержки при высокой влажности.

Исследование фазового равновесия данного соединения с водой также представляло интерес в связи с возможностью использования CsH_2PO_4 в качестве мембраны в топливном элементе. В работе [4] было исследовано фазовое равновесие системы CsH_2PO_4–H_2O–$CsPO_3$, результат работы также подтвердил, что даже небольшого парциального давления воды достаточно для подавления процесса дегидратации.

В работе [43] было получено выражение, связывающее температуру начала процесса дегидратации CsH_2PO_4 с парциальным давлением воды:

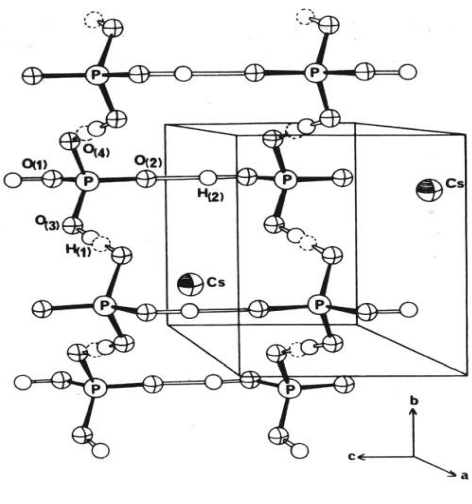
$\log(pH_2O/\text{атм}) = 6.11(\pm0.82) - 3.63(\pm0.42) \cdot 1000/(T_{\text{дег.}}/K)$

Т.о. поддержание необходимого уровня влажности, способствует подавлению процесса дегидратации и получению высокой проводимости

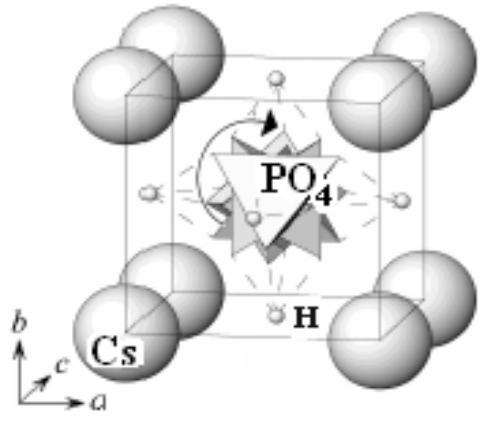
электролита при более высоких температурах, вплоть до температуры плавления CsH_2PO_4.

При комнатной температуре CsH_2PO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки: a = 7.9122 Å, b = 6.3831 Å, c = 4.8803 Å, β = 107.73°, V = 250.19 Å3, z = 2 [74]. НТ фаза имеет двумерную сетку водородных связей (O–H···O), в которой PO_4 тетраэдры связаны как несимметричными, с одним минимумом, так и симметричными, с двумя минимумами, водородными связями (рис. 5). Фосфатные тетраэдры соединены в цепочки короткими водородными связями длиной 2.47 Å, цепочки в свою очередь соединяются в двумерные слои более длинными водородными связями (2.54 Å).Высокотемпературная фаза CsH_2PO_4 - кубическая Pm-3m с параметром ячейки a= 4.961 Å [75, 76].

Для получения более детальной информации о динамике протонов был использован метод ЯМР. По данным статьи [77], механизм диффузии протона основан на вращении и либрации связанных водородными связями тетраэдров PO_4. Из сравнения коэффициентов диффузии, полученных в данной работе, следует, что либрационная диффузия протонов обладает меньшими временными константами (10^{-12} с) в сравнении с трансляционной диффузией.



(а)



(б)

Рис. 5. Схематичное изображение структуры CsH_2PO_4 в НТ фазе $P2_1/m$ (а) и ВТ фазе Pm-3m (б).

Таблица 5. Структурные характеристики различных фаз CsH_2PO_4

Фаза	$T_{ф.п.}$, °C	Простран-ственная группа	Параметры решётки								
			A, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V,Å^3	Z	Ссыл-ка
IV ферроэлектри-ческая	-119	$P2_1$	7.870	6.320	4.890	90.0	108.3	90.0	230.9	2	[51]
III параэлектричес-кая	-	$P2_1/m$	7.912	6.383	4.880	90.0	107.7	90.0	234.8	2	[74]
I суперионная	~230	Pm-3m	4.961	4.961	4.961	90.0	90.0	90.0	122.1	1	[75]
Расплав	619										

1.7. Физико-химические свойства смешанных солей системы $(1-x)CsH_2PO_4$-$xCsHSO_4$

1.7.1. α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$

При допировании $CsHSO_4$ дигидрофосфатом цезия CsH_2PO_4, введение дополнительных атомов водорода приводит к изменению соотношения $H:XO_4$ и изменению организации сетки водородных связей. Несмотря на химическое подобие HSO_4^- и $H_2PO_4^-$ анионов, данные соединения не изоструктурны, что ограничивает их полную растворимость в твердом состоянии, следовательно, в данной системе можно ожидать появление новых промежуточных соединений.

Исследование твердых растворов в системе $CsHSO_4$ - CsH_2PO_4 привело к открытию нового соединения с химической формулой $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, подобно исходным солям обладающему суперионной проводимостью в ВТ фазе. При комнатной температуре соединение существует в моноклинной модификации $P2_1/n$ с параметрами решетки a=19.546(3), b=7.8798(10), c=9.1854(17)Å, β=100.536(14), Z=4. Структура представлена зигзагообразными рядами сульфатных и фосфатных групп, чередующихся с катионами Cs^+ в шахматном порядке (рис. 6(а)). Трехмерная сетка водородных связей в данной соли образована соединенными через анионы $H_2PO_4^-$ цепочками сульфатно-фосфатных тетраэдров, связанных посредством водородной связи [14]. Но при этом конфигурация водородных связей в $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ значительно отличается от НТ фаз $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4, в которых существуют одномерные цепочки сульфатных тетраэдров, связанных водородными связями, и соединенные водородными связями фосфатные группы, образующие слои, соответственно.

В структуре смешанной соли присутствуют 3 протона, расположенных на полностью занятых позициях, которые создают цепочки XO_4 вдоль направления (101). Два дополнительных протона расположены на разупорядоченных, симметричных позициях и связывают цепочки в трехмерную структуру.

В диапазоне температур 111-125°C происходит суперионный фазовый переход. ВТ фаза данного соединения - объемоцентрированная кубическая, с параметром элементарной ячейки 6.961(12), Z=1. Увеличение проводимости при этом составляет 2.5 порядка, от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $6.3 \cdot 10^{-3}$ См/см и сопровождается уменьшением энергии активации от 0.90(2) до 0.45(5) эВ [15]. При охлаждении до температур 60-80°C соединение остается в суперионной фазе, которую можно рассматривать как третью модификацию данного соединения, обладающую более высокой проводимостью в сравнении со свежеприготовленным соединением. С каждым последующим циклом нагрев-охлаждение наблюдается тенденция к более плавному протеканию перехода [78]. Энтальпия суперионного фазового перехода составляет 40 Дж/г. По данным работы [15] термическая устойчивость соединения ограничена температурой 190°C, при дальнейшем нагревании начинается разложение соединения, сопровождающееся потерей воды. Следует отметить, что по данным работы [32] $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ обладает более высокими температурами дегидратации. Согласно данной работе разложение соединения начинается при нагревании до T=223-237°C.

Согласно данным ЯМР спектроскопии, в структуре существует 5 кристаллографически неэквивалентных позиций для протона, что согласуется со структурными данными. Ширина линий спектра зависит от температуры. Слияние линий спектра, относящихся к протонам H(1), H(2), H(3), происходит при T=37°C, обусловлено реориентацией SO_4 тетраэдров. Слияние сигнала от H(1) H(2) H(3) с сигналами от H(4) и H(5) происходит при 57°C и обусловлено реориентацией PO_4 тетраэдров. Следовательно, при определенной температуре реориентация SO_4 тетраэдров по сравнению с PO_4 происходит немного быстрее. Сила водородной связи контролирует реориентацию SO_4/PO_4 тетраэдров; PO_4 тетраэдры связаны более сильными водородными связями, чем SO_4 тетраэдры [79].

1.7.2. β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_xP(S)O_4)$

Несмотря на структурное подобие НТ фазы β -модификации α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $CsHSO_4$-II, реализующимся при комнатной температуре, строение данного соединения отличается. Его уникальной особенностью является наличие кристаллографических позиций, со смешанной занятостью атомами P и S, соответственно переменным содержанием атомов H, изменением сетки водородных связей, что приводит к более высокой проводимости при комнатной температуре и возможности существования данного соединения в несколько более широком стехиометрическом диапазоне. Также изменение содержания атомов P, и, следовательно, атомов H, приводит к другой организации сетки водородных связей, при которой две SO_4 группы слабо связаны двумя, частично занятыми водородными связями, образуя циклический димер. Таким образом, занятость одной из позиций водорода составляет 0.25.

Нейтронографические исследования при 15 К, позволили определить распределение атомов P и S, а также местоположения протонов в структуре. Существуют две водородные связи характерной длины 2.474(9) и 2.597(8) Å, соответствующие полностью занятым протонным позициям, и третья, длинная связь 3.163(10), относящаяся к частично занятым позициям. Соединение кристаллизуется в пространственной группе симметрии C2/c с параметрами элементарной ячейки a=19.769(9), b=7.685(2), c=8.858(3), β=100.60(4), Z=4 [16]. Схематичное изображение структуры соединения представлено на рис. 6(б).

Температура суперионного фазового перехода в β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_xP(S)O_4)$ составляет 135°C, проводимость в ВТ фазе сравнима с $CsHSO_4$-I, ее величина составляет $6 \cdot 10^{-3}$ См/см. Для суперионного перехода характерна большая теплота 30 Дж/г. При охлаждении наблюдается гистерезис, обусловленный замедленным упорядочением PO_4 и SO_4 тетраэдров, разупорядоченных в суперионном состоянии, изменение проводимости приобретает двухступенчатый характер. При втором цикле нагрев-охлаждение двухступенчатый характер проводимости сохраняется [17].

Плавление данного соединения начинается при температуре 175°C с последующим разложением при 190°C [78].

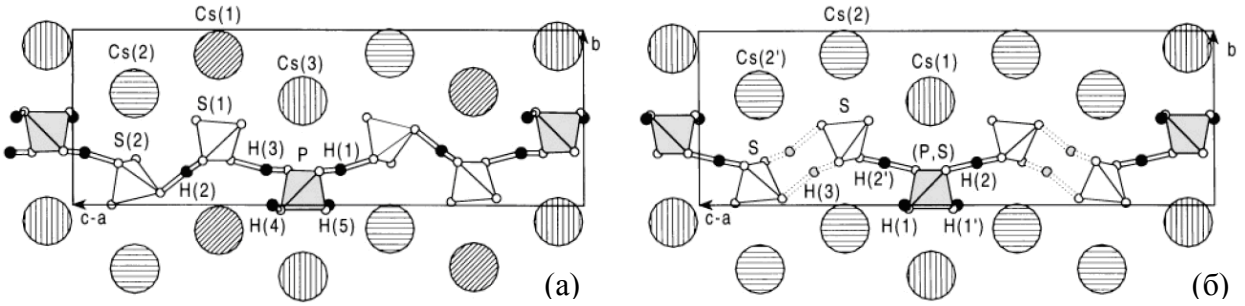


Рис. 6. Схематичное представление структуры α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (а) и β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_{2-x}(P_{1-x}S_x)O_4)$ (б) [78]

1.7.3. $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$

Низкотемпературная фаза соединения $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ моноклинная C2/c, с параметрами элементарной ячейки a=34.066(19), b=7.661(4), c=9.158(6)Å и β=90.44(6), Z=4. Данная структура имеет несколько другую организацию по сравнению с остальными смешанными солями. Структура представлена слоями $(CsH_2XO_4)_2$, которые чередуются со слоями $(CsHXO_4)_3$, (X=P или S), не связанными между собой водородными связями. Расположение атомов Cs, H и XO_4 групп в этих слоях практически идентично исходным соединениям CsH_2PO_4 и $CsHSO_4$ (II), соответственно. Наблюдается лишь легкая деформация структуры: в области, подобной $CsHSO_4$, происходит удлинение структуры в направлении рядов XO_4 тетраэдров и атомов Cs приблизительно на 10% и сжатие структуры в направлении b на 5%. В области, подобной CsH_2PO_4 происходит 7% сжатие вдоль направления рядов XO_4 и Cs, а также 15% увеличение вдоль направления b. Отличительной чертой соединения является наличие индивидуального кристаллографического положения серы.

Предварительные данные термического анализа говорят о наличии в данном соединении двух фазовых переходов приблизительно при 116 и 137°C, с теплотой перехода 6.8 и 3.4 Дж/г, соответственно[20].

1.7.4. $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$

С помощью монокристального рентгенофазового анализа, выполненного при комнатной температуре, были определены параметры элементарной ячейки: $P2_1/n$, a=7.856(8), b=7.732(7), c=7.827(7), β=99.92(4)Å Z=2 [18]. Структура состоит из зигзагообразных рядов тетраэдров, связанных водородными связями, распространяющихся вдоль направления [010]. В свою очередь, каждый тетраэдр связан с тетраэдром из соседней цепочки, образуя планарную структуру связанных водородными связями плоскостей, лежащих параллельно плоскости (-101). Сульфатные и фосфатные тетраэдры расположены в случайном порядке в одной и той же кристаллографической позиции [18].

Водородные связи формируют двумерную сетку, отличающуюся от других смешанных солей цезия. Высокотемпературная фаза сохраняется при охлаждении, при этом первоначальная HT фаза не реализуется в данном соединении, образуется другая HT фаза, отличная от исходной [18, 80].

Данное соединение обладает двухступенчатым фазовым переходом. Первый резкий фазовый переход происходит при T=61°C, второй, более размытый, происходит в диапазоне температур 69-105°C. Теплота перехода (57-109°C) составляет ΔH=44±2 Дж/г. Термическое разложение соединения начинается при температуре 187°C.

Проводимость высокотемпературной фазы при T=110°C составляет $3\cdot10^{-3}$ См/см с энергией активации 0.37(1) эВ. Исходя из данных значений, следует полагать, что высокой протонной проводимости в высокотемпературной кубической фазе способствует быстрая реориентация групп XO_4, подобно тому, как это происходит в BT тетрагональной фазе $CsHSO_4$. В связи с замедленным упорядочением XO_4 тетраэдров на кривых проводимости при последующем охлаждении наблюдается гистерезис [19]. С помощью ^1H ЯМР, действительно, показано, что в HT и HT2 фазах имеет место реориентация SO_4/PO_4 тетраэдров, а в HT2 и BT фазах - трансляционная подвижность протонов. В работе [81] исследовано влияние влажности на фазовые переходы.

Таблица 6. Структурные данные смешанных солей системы CsH_2PO_4- $CsHSO_4$

	ПГС	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	Z	Ссылка
α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$	$P2_1/n$	19.546(3)	7.8798(10)	9.1854(17)	100.534(14)	4	[14]
β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$	C2/c	19.769(9)	7.685(2)	8.858(3)	100.60(4)	4	[16]
$Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$	$P2_1/n$	7.856(8)	7.732(7)	7.827(7)	β=99.92(4)	2	[18]
$Cs_5(HSO4)_3(H_2PO_4)_2$	C2/c	34.066(19)	7.661(4)	9.158(6)	90.44(6)	4	[20]

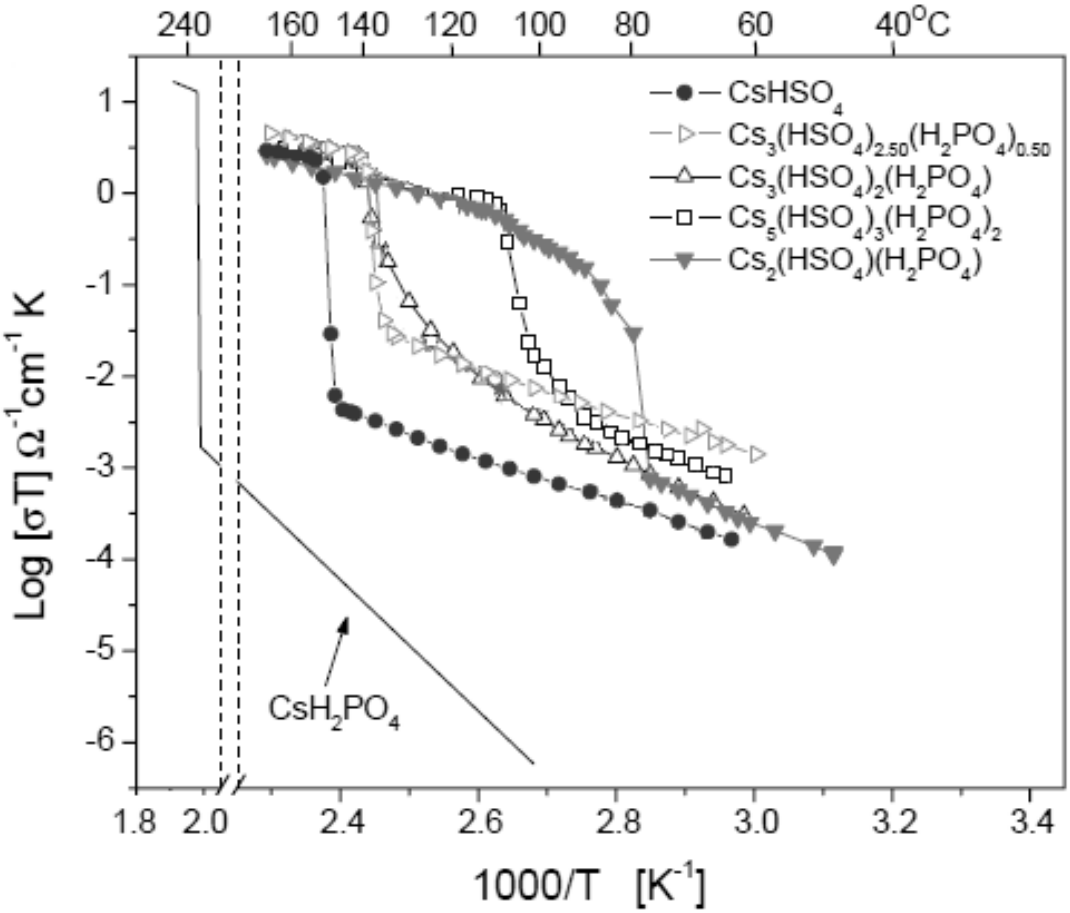


Рис. 7. Проводимость смешанных солей CsH_2PO_4- $CsHSO_4$ различных составов по данным [35]

Метод синтеза смешанной соли влияет не только на структурные и транспортные свойства получаемых соединений, но может привести к абсолютно иному конечному продукту.

При синтезе методом управляемого снижения растворимости насыщенных водных растворов были получены два дополнительных соединения: $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ и $Cs_5(HSO_4)_2(H_2PO_4)_3$, однако их кристаллическая структура не установлена [82].

При механохимической активации с последующим нагревом смеси солей $(1\text{-}x)CsHSO_4–xCsH_2PO_4$ в диапазоне составов x=0.25-0.75 образуются высокопроводящие твердые растворы, в которых наряду с кубической фазой имеется доля аморфной [83]. Кинетическая стабильность переохлажденной кубической фазы зависела как от состава, так и от влажности окружающей среды. Наибольшей стабильностью обладало соединение состава $(CsHSO_4)_{0.33}(CsH_2PO_4)_{0.67}$, в котором кубическая фаза могла сохраняться в течение нескольких дней при обычных условиях. Проводимость суперионной фазы достигала значений порядка 10^{-2}-10^{-3} См/см при T~175°C. С ростом содержания CsH_2PO4 в соединениях наблюдалась тенденция к снижению проводимости суперионной фазы и увеличению энергии активации. Данные исследования также подтверждают влияние среднего числа водородных связей между тетраэдрами XO_4 (X=P, S) на величину проводимости соединений и стабильность высокотемпературной кубической фазы.

В работе [84] исследовано поведение смеси состава $50CsHSO_4•50CsH_2PO_4$. В результате механохимической обработки образуется смесь солей $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, обладающая более высокой проводимостью по сравнению с исходными кислыми солями, из которой в результате нагрева до температуры, превышающей 100°C, образуется ВТ фаза $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ с высокой протонной проводимостью $2•10^{-3}$ См/см (E_a=0.3 эВ), существующая в данной системе вплоть до 180°C, а также сохраняющаяся при охлаждении до комнатной температуры в условиях низкой влажности.

Метод быстрого охлаждения из расплава также эффективен для получения высокопроводящих соединений на основе системы (1-x)$CsHSO_4$-xCsH_2PO_4 (x=0.5), с помощью которого синтезированы ионные стекла с высокой проводимостью ($4.2 \cdot 10^{-6}$ См/см) при комнатной температуре [13]. По данным рентгенофазового анализа, в исследуемых стеклах стабилизируется ВТ фаза суперионного соединения $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$.

Несмотря на рассмотренные выше различия смешанных солей системы $CsHSO_4$-CsH_2PO_4, для данных соединений характерны и некоторые общие структурные черты. Во всех смешанных солях присутствуют зигзагообразные ряды XO_4 анионов, чередующиеся с рядами катионов цезия, подобные структуре $CsHSO_4$ (II), из чего можно сделать вывод, что подобная организация структуры термодинамически выгодна в кислых солях с катионом большого размера и не требует какого-либо специфичного распределения водородных связей для ее стабилизации. Также общей особенностью является существование соединений в достаточно узком стехиометрическом диапазоне [20]. Наличие PO_4 и SO_4 тетраэдров с различными по энергии связями P-O-H и S-O-H обуславливает повышенную подвижность протона в смешанных солях.

При синтезе смешанных солей методом медленного изотермического испарения водных растворов при комнатной температуре, соединения кристаллизуются в моноклинной фазе, при этом общим для всех солей является замедленный фазовый переход из ВТ в НТ модификацию. ВТ фаза для всех солей имеет кубическую структуру типа CsCl.

1.8. Композиционные электролиты

Метод гетерогенного допирования высокодисперсной непроводящей дисперсной добавкой является одним из основных способов совершенствования свойств кислых солей щелочных металлов. В таких системах обнаружены размерные эффекты, проявляющиеся в изменении структурных, термодинамических, диэлектрических, магнитных свойств, а также резком снижении температуры фазового перехода или стабилизации ВТ

модификации при низких температурах. Поверхностное межфазное взаимодействие компонентов и образование высокой концентрации дефектов на границе раздела ”ионная соль – оксид” приводит к увеличению протонной проводимости композита за счет разупорядочения соли, ее аморфизации и ослабления энергии системы водородных связей [85, 86] (рис. 8). Механизм образования композиционных систем, а также их свойства подробно описаны в монографии [87] и статьях [23, 24].

1.8.1. Композиционные среднетемпературные протонные электролиты

В данной главе в основном будут рассмотрены характеристики композитов на основе кислых солей щелочных металлов с различными высокодисперсными инертными добавками. В качестве высокодисперсных матриц при синтезе композитов на основе кислых солей могут быть использованы оксиды различных модификаций SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MoO_3, WO_3, а также цеолиты и фосфосиликатные гели различного состава и морфологии.

Формирование композита происходит за счет поверхностного взаимодействия между фазами. Соотношение между значениями энергии адгезии высокодисперсного оксида и удельной поверхностной энергии ионной соли определяет характер взаимодействия компонентов. При малой энергии адгезии происходит укрупнение частиц компонентов композита, при промежуточных значениях - самопроизвольное гетерогенное смешение без протекания химической реакции, при высокой энергии адгезии компоненты взаимодействуют, что приводит к образованию новых фаз, зачастую обладающих низкой проводимостью.

Так, сильное поверхностное взаимодействие кремнезема с кислой солью в системе CsH_2PO_4–SiO_2 приводит к ускорению процесса дегидратации соли при повышенных температурах [88]. Изменение кислотно-основных свойств матрицы за счет варьирования содержания силанольных и протонных групп на

поверхности SiO_2 способно снизить силу взаимодействия компонентов и предотвратить процесс дегидратации композитов [89].

В композитах на основе $CsHSO_4$-SiO_2 слабые поверхностные взаимодействия между протонсодержащими группами кислой соли и силанольными группами оксида приводят к изменению в системе водородных связей, структурному разупорядочению анионов, что вызывает увеличение подвижности носителей, рост их концентрации на границе раздела фаз и, как следствие, рост протонной проводимости. Для композитов (1-x)$CsHSO_4$-xSiO_2 максимальные значения НТ проводимости наблюдались для составов с мольной долей добавки x=0.5-0.7, рост проводимости составил до 3.5 порядков величины (рис. 9). Температура фазового перехода сместилась в область более низких температур [90].

Влияние кислотно-основных свойства оксида при гетерогенном допировании было рассмотрено в работе [91]. В композитах (1-x)$CsHSO_4$-xAl_2O_3 и (1-x)$CsHSO_4$-xTiO_2 ($S_{уд}$=100 м^2/г) также наблюдался рост протонной проводимости в НТ области. По эффекту увеличения проводимости оксиды могут быть расположены в ряд Al_2O_3<TiO_2<SiO_2.

Транспортные свойства композита существенно зависят от удельной поверхности и размера пор оксида. Влияние дисперсности оксида на транспортные характеристики композита было рассмотрено на примере системе (1-x)$CsHSO_4$-xTiO_2 в работе [92], где в качестве дисперсной добавки был использован диоксид титана TiO_2 с различной величиной удельной поверхности ($S_{уд}$=1.7, 120 и 480 м^2/г). Максимум на изотерме проводимости наблюдался для оксидов с высокой удельной поверхностью $S_{уд}$=120 и 480 м^2/г, тогда как проводимость композитов с $S_{уд}$=1.7 м^2/г слабо зависели от содержания TiO_2.

Не менее важным параметром, влияющим на величину протонной проводимости, является размер пор оксида. Влияние пористости обусловлено изменением характера распределения ионного компонента в поровом пространстве оксида. В зависимости от морфологии и состава инертной

добавки, ионная соль в композиционном электролите может находиться в двух состояниях: объемном, в виде крупных кристаллитов, и поверхностном, с аномальными свойствами, появляющимися за счет размерных эффектов.

Имеет место распределение соли по поверхности оксида, её диспергирование, вплоть до образования аморфного состояния, по мере уменьшения содержания инертной добавки начинается объемное заполнение пор, аналогичное капиллярной конденсации. Как было показано в системе $CsHSO_4$-SiO_2, диспергирование веществ в порах инертной матрицы с размером пор 35-70 Å приводит к наиболее значительному увеличению проводимости. Данный размер пор обеспечивает равномерное заполнение аморфизованным $CsHSO_4$ и образование непрерывных проводящих путей. При меньшем размере пор <14Å большая часть каналов SiO_2 остаётся незаполненной, т.к размер пор становится сопоставим с величиной элементарной ячейки ионной соли, тогда как при слишком большом размере пор (>170 Å), превышающем размер зерна соли, $CsHSO_4$ остается в своём исходном объёмном состоянии, и рост протонной проводимости не наблюдается [93]. На рис. 10 изображен график зависимости проводимости композитов состава $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ от размера пор SiO_2 (при 75°C), а также изменение содержания объемной доли аморфной (I), нанокристаллической (II) и суммарной доли фаз (I) + (II) $CsHSO_4$ композите.

Также в качестве высокодисперсной добавки могут использоваться фосфосиликатные гели с высокой удельной поверхностью. Для синтеза гелей применяют золь-гель технологию, при этом добавление соли может производиться в процессе формирования фосфосиликатного геля. Однако данная матрица не всегда является инертной по отношению к кислой соли. Так, при исследовании композитов в случае SiO_2-P_2O_5-геля и $CsHSO_4$ было обнаружено образование соединения $Cs_2H_5(SO_4)_2(PO_4)$, а в системе CsH_2PO_4–(P_2O_5–SiO_2) - образование менее проводящего соединения $CsH_5(PO_4)_2$ [94]. В настоящее время проводится активный поиск органической полимерной матрицы для синтеза органо-неорганических композитов [95].

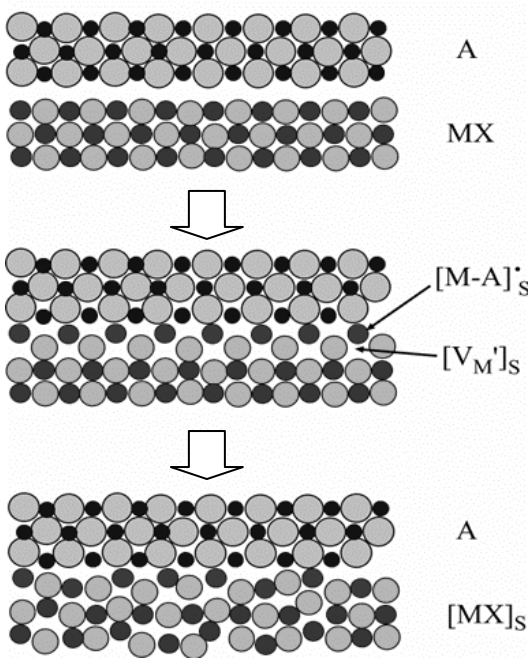


Рис. 8. Модель образования композита на основе двухфазной смеси [87]

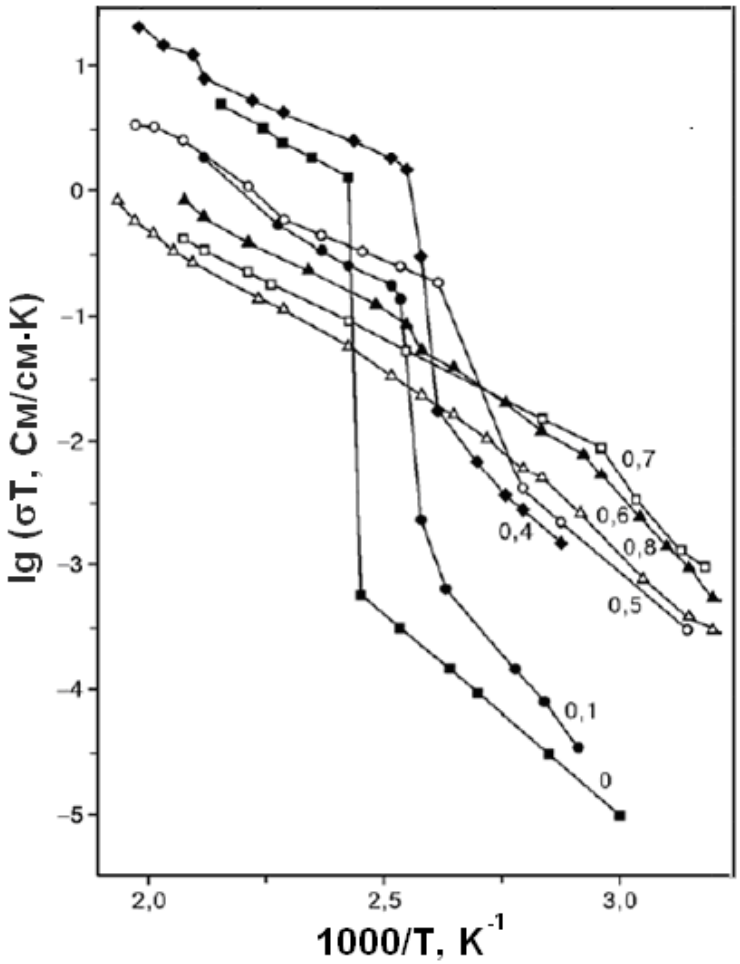


Рис. 9. Проводимость композитов (1-x)$CsHSO_4$-xSiO_2 [96]

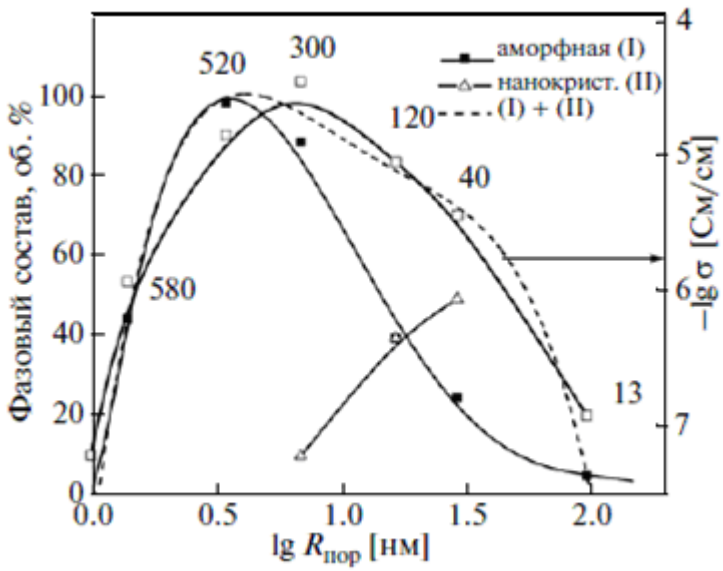


Рис. 10. График зависимости проводимости композитов состава $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ от размера пор SiO_2 (при 75°C). Цифрами указаны значения $S_{уд}$ ($м^2/г$) SiO_2 [23]

Постановка задачи

Таким образом, анализ данных по соединениям семейства $M_nH_m(AO_4)_p$ показывает, что с момента обнаружения суперионного фазового перехода в $CsHSO_4$ в 1981 г. значительно возрос интерес к изучению механизма фазовых переходов и проводимости суперпротонных фаз, а в последние 20 лет интенсивно исследуются смешанные и двойные соли щелочных металлов, полученные анионным и катионным допированием кислых солей. При наличии различного типа ионов близких размеров в соединении возможно дальнейшее увеличение степени структурного разупорядочения и, как следствие, повышение ионной проводимости, снижение скачка проводимости и температуры суперионного фазового перехода. В то же время возможно и образование новых фаз, появление которых априори сложно предсказать.

Как показал анализ литературных данных, физико-химические свойства кислых солей CsH_2PO_4 и $CsHSO_4$, наиболее высокопроводящих соединений данного семейства, подробно охарактеризованы. При исследовании смешанных соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, полученных методом медленного изотермического испарения из водных растворов, обнаружены индивидуальные смешанные соли цезия $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ [15, 16, 17, 18, 19, 20, 78]. Синтез соединений данной системы методом механической активации без последующего нагрева приводит к образованию твердых растворов $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.25-0.75) со структурой CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) [83]. Однако физико-химические свойства кислых солей цезия в диапазоне составов $x \leq 0.3$ не были исследованы ни в одной из работ. Поскольку индивидуальные соли имеют значительные отличия структуры фаз и сетки водородных связей, то при введении добавки возможно ожидать значительных изменений в их строении и свойствах вследствие изменения в системе водородных связей. Нужно отметить, что проблема влияния малых концентраций вводимых добавок на физико-химические свойства кислых солей, и особенно электропроводность, практически не рассмотрена в научной литературе и не изучена для кислых солей, хотя

является крайне важной и актуальной не только с точки зрения механизма проводимости и фазовых переходов, но и в практическом плане. В этой связи исследование транспортных и структурных свойств смешанных соединений в системе $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.3) представляет значительный научный интерес.

Модифицирование свойств кислых солей с целью их дальнейшей оптимизации проводится методом гомогенного замещения не только по анионам, но и катионам. Однако, более сложные системы на основе кислых солей с одновременным катионным и анионным замещением исследованы достаточно мало [47], при этом исследования проводились в узкой области составов. В диссертационной работе рассматривается образование смешанных соединений в системе $K_{1-x}Cs_{1-x}(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в широком диапазоне составов (x=0-1.0), изменение фазового состава в соответствии с транспортными и термодинамическими характеристиками.

Гетерогенное допирование является перспективным методом для улучшения не только транспортных, но и механических и термических характеристик для ряда кислых солей, представляет интерес модифицирование смешанных кислых солей, исследование механизма образования и проводимости нанокомпозиционных систем, изучение межфазного поверхностного взаимодействия и поиск высокопроводящих систем в широком диапазоне температур.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез исследуемых соединений

Для синтеза исследуемых соединений были использованы кристаллы $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4, полученные методом медленного изотермического испарения из водных растворов при комнатной температуре по следующим реакциям:

$$2H_2SO_4 + Cs_2CO_3 = 2CsHSO_4 + H_2O + CO_2 \quad (5)$$

$$2H_3PO_4 + Cs_2CO_3 = 2CsH_2PO_4 + H_2O + 2CO_2 \quad (6)$$

В качестве исходных реагентов для синтеза кислых солей были использованы карбонат цезия (марки «ч.д.а.»), концентрированная серная (марки «х.ч.», ρ=1.86 г/мл) и фосфорная кислоты (марки «х.ч.», ρ=1.68 г/мл). Полученные соли были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), структура соединений соответствует литературным данным. В качестве добавки KH_2PO_4 использовался стандартный реактив марки «ч.д.а», предварительно прогретый в течение 5 часов при температуре 120°C для удаления остаточной влаги.

Монокристаллы солей состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ были выращены изотермическим испарением из водных растворов, содержащих гидросульфат цезия и дигидрофосфат калия в стехиометрических соотношениях.

Исследуемые соединения на основе кислых солей были получены многократным механическим смешением исходных компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях, с последующим прогревом прессованных образцов при температурах 150-200°C в течение ~30 минут в зависимости от состава.

Для синтеза композиционных электролитов компоненты тщательно перемешивались, полученную смесь прессовали при давлении 300-500 МПа, прогревали при температуре близкой или выше плавления ионной соли (170–230°C в зависимости от состава).

2.2. Методы исследования свойств полученных соединений

2.2.1. Химический анализ

Соотношение катионов в образцах определяли при использовании совокупности атомно-абсорбционного метода и эмиссионной пламенной фотометрии (λ=852,1 нм) [97], содержание $H_2PO_4^-$ - дифференциальным фотоколориметрическим методом в виде желтого ванадатно-молибденового комплекса [98]. Исходя из данных РФА, фотоколориметрического и химического анализа, ошибка определения составов соединений не превышала 3-5%.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был использован для установления фазового состава синтезированных образцов. Для определения параметров ячейки был использован монокристальный рентгеноструктурный анализ. Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая является для него естественной дифракционной решеткой.

Положение дифракционных максимумов на рентгенограмме для бесконечного, не имеющего дефектов кристалла определяются формулой Вульфа-Брэгга (7):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda , \qquad (7)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами hkl, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, n – порядок отражения от данной системы плоскостей (n=1, 2, 3 и т.д.), θ - угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется двойной угол 2θ).

Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под

другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа-Брегга, взаимно погашаются [99]

Межплоскостные расстояния связаны с параметрами элементарной ячейки кристалла и, соответственно, с параметрами обратной решетки выражениями, носящими названия квадратичных форм, которые можно вывести для каждой сингонии Интенсивность рассеяния I_{hkl} (8) пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды F_{hkl} , которая, в свою очередь, определяется координатами атомов в элементарной ячейке кристалла (9):

$$I_{hkl} = kLPG|F_{hkl}|^2, \quad (8)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \tau_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (9)$$

где LPG – факторы Лоренца и поляризации, определяемые условиями эксперимента, x_j, y_j, z_j - координаты атомов в долях элементарной ячейки, f_j – факторы атомного рассеяния, τ_j – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов [100].

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов выполнен на дифрактометрах Bruker D8 Advance, ДРОН-3 (CuK_α-излучение, λ=1,5418) в обычной атмосфере. Монокристальные измерения на образце состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ проведены на дифрактометре D8 Bruker с детектором GADDS (CuK_α-излучение, λ=1.5418).

Для расчета параметров элементарной ячейки были использованы программы IK [101] и TOPAS. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF.

2.2.3. ИК - спектроскопия

Для исследования ближнего порядка (локального окружения ионов) был использован метод ИК спектроскопии. В основе метода лежит взаимодействие ИК излучения с исследуемой молекулой. Число линий в ИК спектрах существенно меньше общего числа колебательных мод. В ИК разрешены

переходы, связанные с изменением дипольного момента молекулы в течение колебательного цикла. При этом осциллирующая электрическая компонента поля взаимодействует с осциллирующим электрическим дипольным моментом молекулы. Центросимметричные колебания в ИК спектре вырождены. ИК спектры представляют собой графики зависимости интенсивности поглощенного излучения от частоты или волнового числа. При помощи варьирования частоты излучения получают данные по интенсивности проходящих или поглощенных лучей.

ИК-спектры поглощения порошков были зарегистрированы с помощью спектрометра Digilab Excalibur 3100, оснащенного приставкой НПВО (неполного внутреннего отражения) с ZnSe кристаллом в диапазоне частот 4000–600 $см^{-1}$ (разрешение 4 $см^{-1}$, точность измерений 0.1 $см^{-1}$).

Для получения спектра НПВО образец прижимается к рабочей поверхности призмы, изготовленной из материала с высоким показателем преломления, или элемента многократного отражения, через них излучение посредством специальной оптической системы направляется в спектрофотометр. Использование спектроскопии НПВО основано на том факте, что, хотя на границе раздела и происходит полное внутреннее отражение, излучение на самом деле проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную среду. Это проникающее излучение может частично поглощаться образцом при оптическом контакте с более плотной средой (роль которой выполняет призма) в той точке, где происходит отражение. Отраженное излучение дает спектр поглощения, который похож на спектр пропускания образца. Спектр НПВО зависит от нескольких параметров, включающих показатели преломления призмы и образца, угол падения излучения и площадь образца, число отражений, длину волны излучения, а также от поляризации излучения [102].

2.2.4. Импедансная спектроскопия и измерение проводимости

Одним из методов исследования проводимости твердых электролитов является изучение комплексного сопротивления или импеданса. В последние десятилетия этот метод утвердился в качестве одного из основных для исследования электрохимических объектов. В сравнении с другими электрохимическими методами, он обеспечивает наивысшую точность для исключительно широкого диапазона частот воздействующего сигнала и дает обширную информацию, как о кинетике электрохимических процессов, так и о свойствах поверхности и объема исследуемого объекта.

В данном методе исследуемый образец можно представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из RC-цепочек, последовательно соединенных между собой (рис. 11):

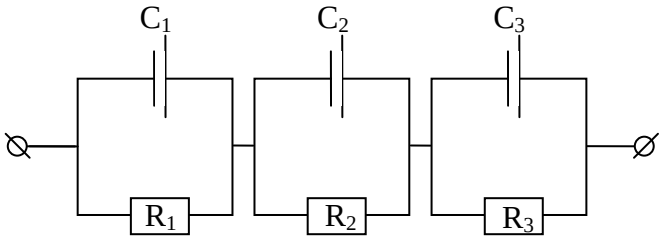


Рис. 11. Схема RC-цепочек

Суть метода заключается в исследовании комплексного сопротивления электролита при пропускании через образец переменного тока, которое можно представить в виде суммы трех импедансов, соответствующих комплексному сопротивлению объема электролита, межзеренных границ и границы электрод/электролит:

$$Z^* = Z^*_1 + Z^*_2 + Z^*_3, \text{ где} \qquad (10)$$

$$Z^*_i = Z_i' + Z_i'' = R_i - (j/\omega C_i),$$

где j – мнимая единица, ω – частота прикладываемого напряжения, R – омическое сопротивление, C – емкость.

Представление полученных данных в координатах Z″(Z′) позволяет выделить вклад всех трех составляющих, если соответствующие времена релаксации различаются более чем в ~10 раз. В точках минимума вклад

емкостного сопротивления минимален и импеданс определяется, в основном, омическим сопротивлением.

Движение ионов проводимости осуществляется за счет перескоков частиц из одной кристаллографической позиции в другую.

В общем случае электропроводность описывается соотношением (11):

$$\sigma = N \mu e Z, \quad (11)$$

где N - число подвижных частиц в единице объема

μ - подвижность частиц

eZ - заряд иона

Подвижность носителей заряда связана с частотой скачков ν из одной позиции в другую (12):

$$\nu = \nu_0 \exp(-U/kT), \quad (12)$$

где ν_0 – частота попыток перескока (часто приравниваемая к частоте колебаний иона в потенциальной яме),

U – энергетический барьер (свободная энергия активации при постоянных давлении и температуре), изменяющийся при наложении электрического поля.

При малых напряженностях поля подвижность описывается выражением (13)

$$\mu = (\nu_0 l^2 q /kT)\exp(-U/kT) \quad (13)$$

Изменение концентраций носителей заряда от температуры (14) может быть представлено в самом общем виде как :

$$n = n_0 \exp(-g/kT), \quad (14)$$

где g – энергия образования дефекта.

Тогда проводимость будет описываться следующим выражением (15):

$$\sigma = [\gamma n \nu_0 l^2 q^2/kT](1-n/N)\exp(-U/kT)= \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (15)$$

где n – концентрация носителей заряда,

l – расстояние между кристаллографическими позициями,

γ-геометрический множитель.

Измеряя изменение проводимости, как величины обратной сопротивлению, от температуры, имеющей вид классической аррениусовской зависимости (16):

$$\sigma = A\exp(-E_a/RT) \quad (16)$$

можно вычислить энергию активации переноса протонов. Для этого полученные данные представляют в линеаризованном виде в координатах lg σ – 1000/T [103].

Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Instek LCR-821 в интервале частот 12 Гц - 200 кГц. Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 1.5-3 мм (давление прессования 300-500 МПа). В качестве электродов использовалось впрессованное мелкодисперсное серебро. Относительная плотность исследуемых образцов составляла 94-98% от теоретической. Измерения проводились в режиме охлаждения со скоростью 2-3°С/мин на воздухе, а также в изотермическом режиме при относительной влажности воздуха ~10-15%. Погрешность измерения проводимости не превышала 3%.

2.2.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на явлении резонансного поглощения радиочастотной электромагнитной энергии веществом с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящимся во внешнем постоянном магнитном поле. Ядра поглощают энергию электромагнитного импульса и излучают эту энергию обратно, причем излучение энергии происходит на определенной резонансной частоте, которая зависит от силы магнитного поля, от самого ядра и ряда других факторов. В конденсированном состоянии каждое ядро подвергается влиянию соседних, что приводит к изменениям местного магнитного поля, градиентам электрического поля, взаимодействию окружения с решеткой. Наблюдаемый химический сдвиг в частоте ЯМР, возникает вследствие сопряжения электронных молекулярных орбиталей с внешним магнитным полем. Применение спектроскопии ЯМР при вращении образца под магическим углом позволяет уменьшить уширение линий сигнала, возникающее из-за локального взаимодействия магнитного момента протона с дипольными полями, образованными соседними атомами.

Эксперименты по ^{1}H ЯМР спектроскопии были выполнены при комнатной температуре. ЯМР широких линий был выполнен на ЯМР спектрометре отечественного производства с частотой 25 МГц. Спектры ^{1}H ЯМР при вращении образца под магическим углом были получен на спектрометре Bruker AVANCE-500 (B_0=11.74 Тс, частота вращения образца 15 кГц, широкополосный датчик, 4 мм ротор); в качестве внешнего стандарта был выбран тетраметилсилан.

2.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и электронная микроскопия

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) получены с помощью дериватографа NETZSCH STA 449C в диапазоне температур 20-400°C со скоростью нагрева 10°C/мин (аргон, скорость подачи газа 30 мл/мин, а также на воздухе). Кроме того, был использован термоаналитический комплекс - синхронный термоанализатор STA 449 F/1/1 JUPITER, Netzsch (3°C/мин, аргон).

Для некоторых образцов была использована электронная микроскопия высокого разрешения, выполненная на электронном микроскопе JEM-2000 FX.

Глава 3. Исследование физико-химических свойств систем $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$

3.1 Электротранспортные и структурные свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3)

При исследовании гомогенного замещения CsH_2PO_4 анионами HSO_4^-, в соединениях $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ был обнаружен рост протонной проводимости на 1.5-4 порядка величины в зависимости от состава. На рисунке 10 представлены аррениусовские зависимости проводимости для соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.01–0.3 в сравнении с CsH_2PO_4. Проводимость исходного CsH_2PO_4 соответствует литературным данным [9]. Весьма примечательно, что введение даже небольшого количества допанта HSO_4^- в CsH_2PO_4 (x=0.01) способствует увеличению проводимости в низкотемпературной области (НТ) на ~2 порядка величины. Дальнейшее увеличение содержания HSO_4^- до x=0.10-0.20 приводит к росту проводимости на ~4 порядка величины, при этом скачок проводимости, обусловленный суперионным фазовым переходом, становится размытым, смещается в область более низких температур ($T_{ф.п.}$=130°C при x=0.1), практически исчезает при x≥0.15. С ростом содержания HSO_4^- энергия активации НТ проводимости соединений уменьшается от 0.9 эВ (x=0) до 0.42 эВ (x=0.3), величины, характерной для ВТ фазы CsH_2PO_4 (0.42 эВ). Согласно изотерме проводимости для данной системы (рис. 13), изображенной для температуры 130°C, при x≤0.15 проводимость соединений в НТ области существенно зависит от состава, возрастая с ростом доли HSO_4^-, тогда как в диапазоне составов 0.15≤x≤0.3 рост содержания допирующей добавки не приводит к значительному изменению величины проводимости.

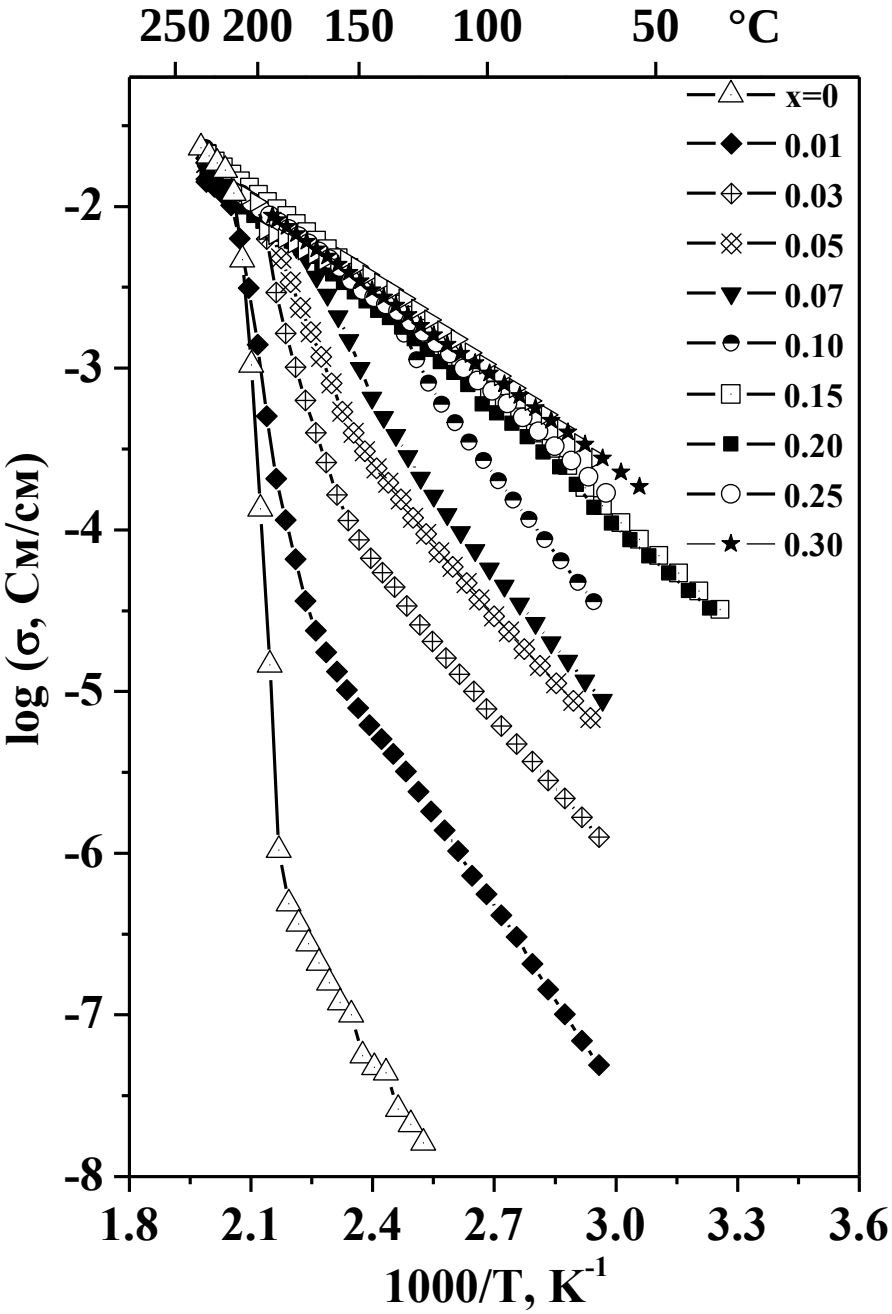


Рис. 12. Температурные зависимости проводимости соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ различных составов $x \leq 0.3$ (кривые охлаждения в режиме 1-2 град/мин)

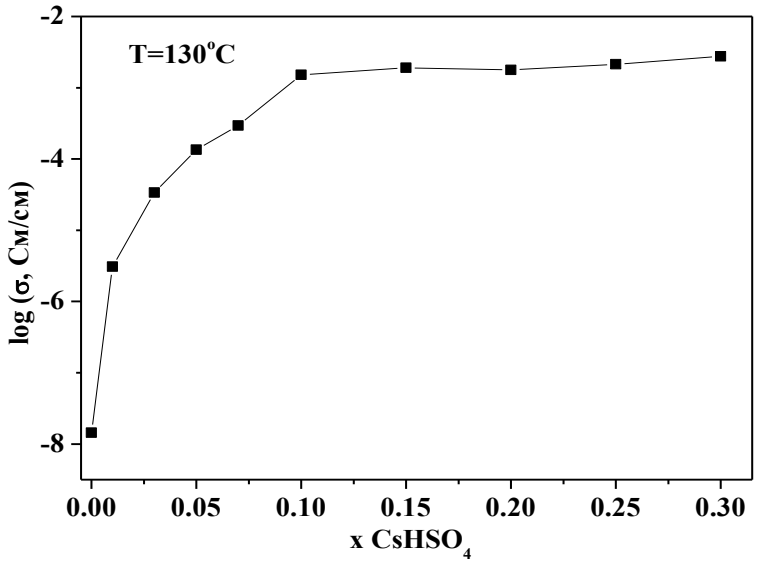


Рис. 13. Изотерма проводимости соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x \leq 0.3$) при T=130°C в зависимости от состава

Термическое поведение исходной соли CsH_2PO_4 соответствует литературным данным, согласно которым для данного соединения характерно наличие трех эндоэффектов при T~230, 260 и 300°C, относящихся к суперионному фазовому переходу, первой и второй ступени дегидратации, соответственно. Суммарная потеря веса в результате протекания двухступенчатого процесса разложения составляет 7.8 %. На рис. 14 представлены данные ДСК и ТГ исследуемых соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x \leq 0.3$) в сравнении с исходной солью CsH_2PO_4. Температура суперионного фазового перехода для соединения с долей допирующей добавки x=0.07 составляет 223°C, при последующем увеличении содержания $CsHSO_4$ незначительно снижается. Энтальпия суперионного фазового перехода соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x = 0.07-0.3) уменьшается с ростом содержания HSO_4^-. Для соединения x=0.2-0.3 суперионный фазовый переход практически исчезает, причем при охлаждении и втором и последующих циклах нагрев-охлаждение фазовый переход не наблюдался, что согласуется с отсутствием гистерезиса на кривых проводимости, полученных при втором и последующих циклах нагрев-охлаждение. Данные ТГ (рис. 14) показали, что

для смешанных солей практически исчезает двухступенчатый характер процесса дегидратации, который становится более размытым от температуры. Смешанные соли характеризуются меньшей потерей массы в сравнении с индивидуальным CsH_2PO_4. Так, для исходной соли потеря массы составляет 7,5% тогда как для соединения с x=0.1 составляет величину менее 5% в тех же условиях.

Причину столь значительных изменений транспортных и термических свойств системы удалось определить с помощью РФА, выполненного при комнатной температуре. На рентгенограммах смешанных соединений в диапазоне составов $0 \leq x \leq 0.10$, (рис. 15) основная фаза изоструктурна низкотемпературной моноклинной модификации CsH_2PO_4 ($P2_1/m$). Наличие сульфатных и фосфатных анионов приводит к образованию твердых растворов с более высокой степенью разупорядочения структуры и уширением рефлексов, которое возрастает с ростом доли HSO_4^-. На вставке к рис. 15 показаны увеличенные фрагменты дифрактограмм, позволяющие увидеть и уширение, и смещение рефлексов в сторону меньших углов.

Параметры элементарной ячейки образцов при x=0–0.10 были рассчитаны с помощью программы ИК по 21 независимому рефлексу [101]. Относительное изменение параметров изображено на рис. 16. Наибольшее увеличение наблюдается для параметров a и c, что совпадает с направлением водородных связей в кристаллической структуре CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) (рис. 5), в то время как изменение параметра b менее значительно (рис. 16) [104].

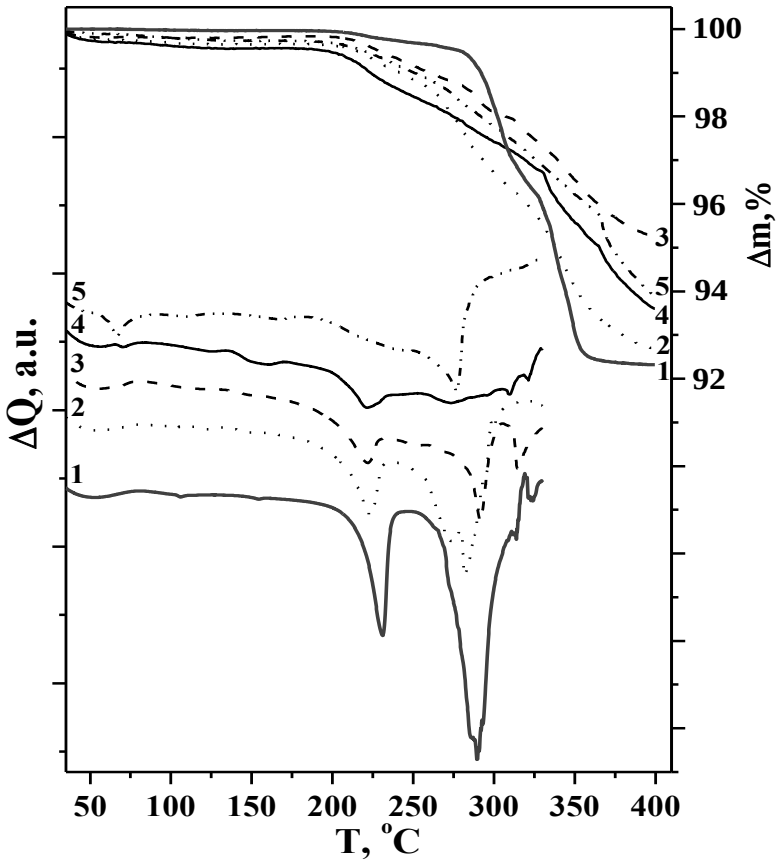


Рис. 14. Термические свойства смешанных солей $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0 (1); x=0.07 (2); x=0.1 (3); x=0.2 (4); x=0.3 (5)); режим нагрева 3 град/мин

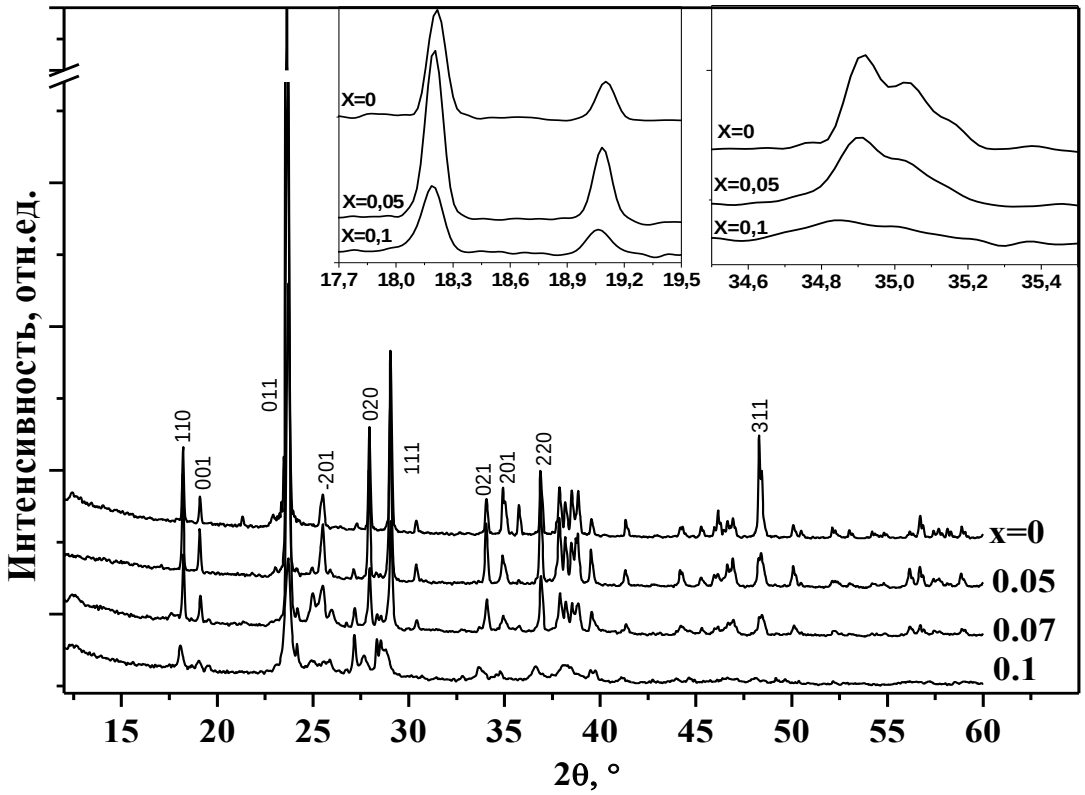


Рис. 15. Рентгенограммы соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1)

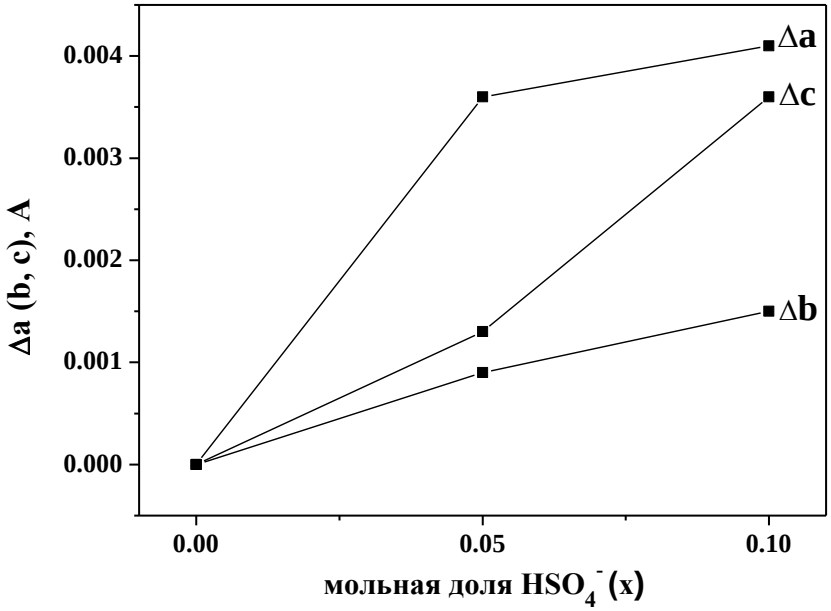


Рис. 16. Зависимость относительного изменения параметров элементарной ячейки для смешанных солей $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1) от мольной доли введенного HSO_4^-

При дальнейшем увеличении мольной доли гидросульфат-ионов данные РФА существенно изменяются (рис. 17), и для соединений с x=0.15–0.3 основной фазой является высокотемпературная кубическая фаза, изоструктурная CsH_2PO_4 (Pm3m), наряду с которой сосуществуют остаточные рефлексы низкотемпературной фазы. Данные РФА свидетельствуют об образовании твердых растворов на основе суперионной фазы изоструктурной CsH_2PO_4 при уширении рефлексов и уменьшении параметра ячейки по сравнению с ВТ фазой. Согласно расчетам, параметр ячейки изменяется на величину от 0.025 до 0.036Å для x=0.15-0.3, соответственно, в сравнении с CsH_2PO_4 (a=4.961 [75]). Следует отметить, что данные по изменению параметров ячейки носят скорее качественный характер и отражают их уменьшение при образовании разупорядоченных твердых растворов, что связано с наличием второй фазы и уширением рентгенограмм вследствие наличия разупорядочения структур, вследствие чего ошибка расчета возрастает [104].

Наряду с этим наблюдается появление слабых рефлексов, соответствующих соединению Cs_2SO_4 (на рис. 17 отмечены звездочкой). Наличие данных рефлексов при малом содержании фазы обусловлено, вероятно, более высокой степенью кристалличности данного соединения, связанной с высокой температурой плавления 1010°C [105]. В дальнейшей работе попытаемся рассмотреть и обсудить возможные причины существования соответствующих фаз.

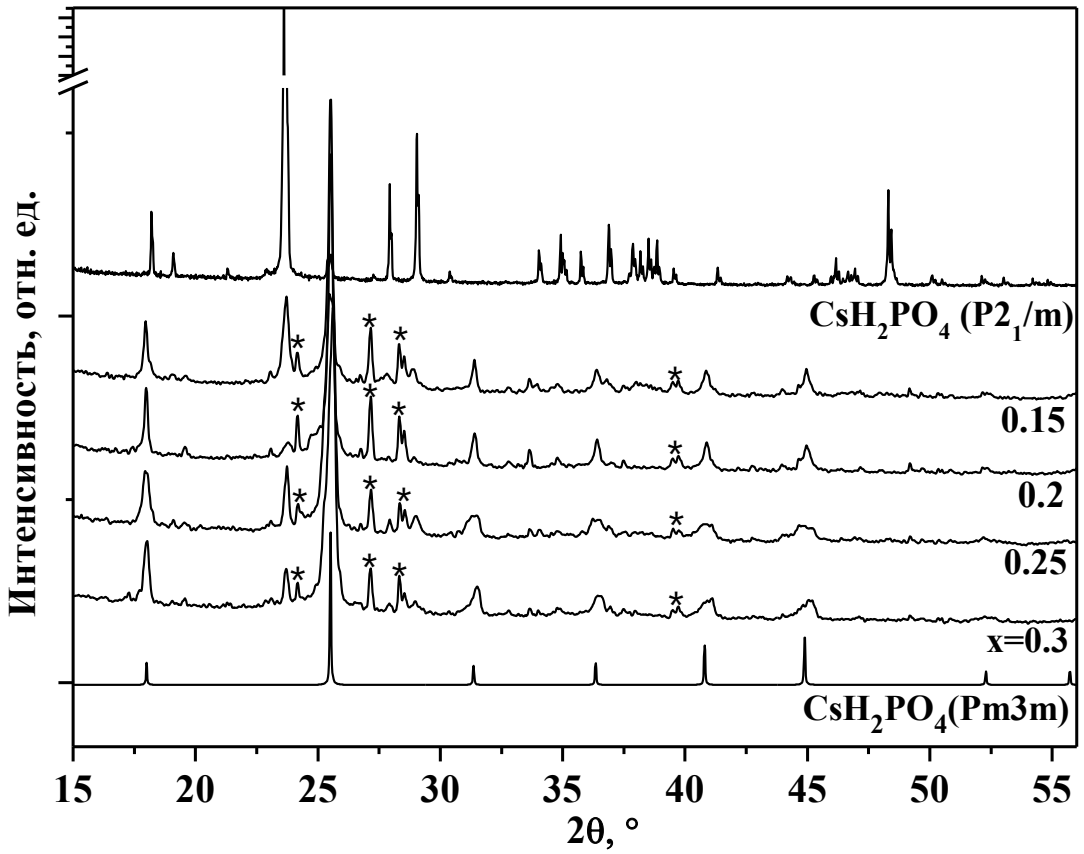


Рис. 17. Рентгенограммы соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.15-0.3 (знаком * отмечены рефлексы Cs_2SO_4)

Данные ИК-спектроскопии позволяют оценить изменения, происходящие в сетке водородных связей, а также связанные с энергией связи сульфатно-фосфатных тетраэдров. В ИК спектрах кислых солей, в том числе $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4, выделяют две области: 2800–1600 см$^{-1}$ с интенсивными полосами поглощения, соответствующими валентным и деформационным колебаниям ОН-групп, участвующих в водородных связях, и 1300–600 см$^{-1}$, отвечающими спектральному диапазону валентных колебаний SO_4 и PO_4 тетраэдров и деформационных колебаний гидроксильных групп.

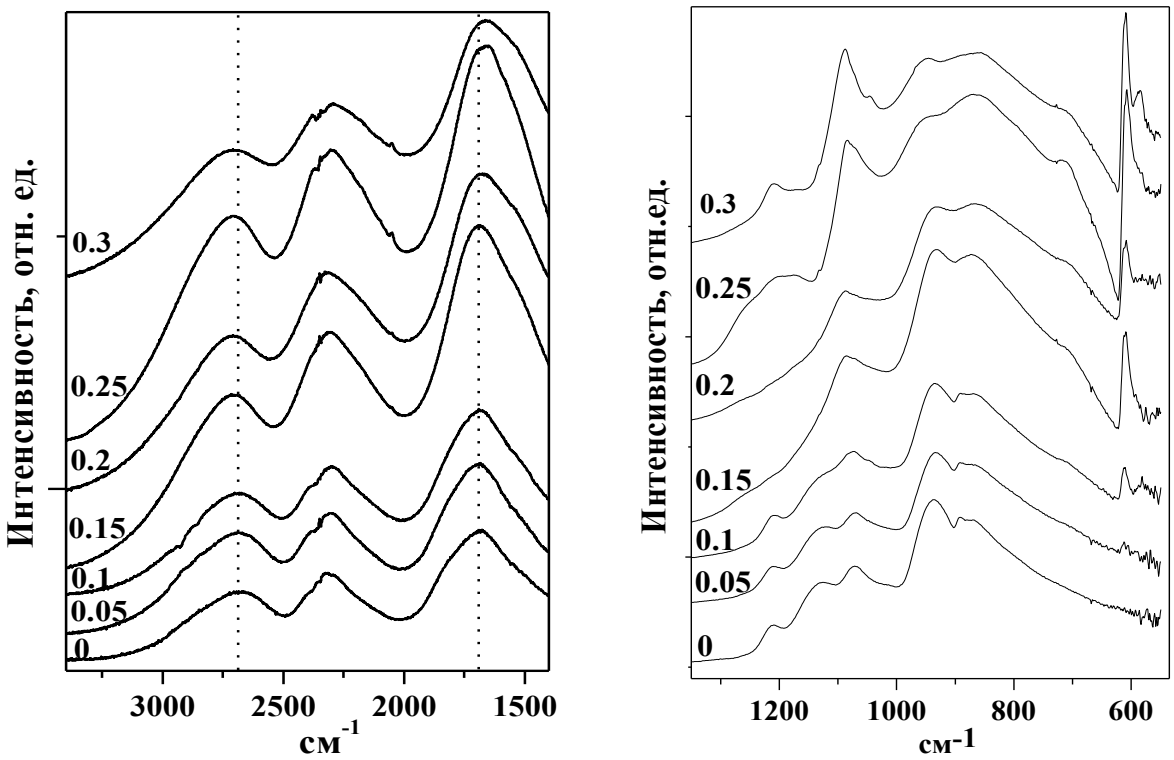
ИК-спектры индивидуальных солей $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 соответствуют литературным данным [106, 107, 108]. Небольшие сдвиги частот (до 10 см$^{-1}$) в зарегистрированных спектрах обусловлены использованием другой методики пробоподготовки и получения спектра в данной работе (метод неполного внутреннего отражения). Интенсивные и широкие полосы поглощения в

области спектра CsH_2PO_4 при 2700, 2300 и 1700 см$^{-1}$ соответствуют системе сильных водородных связей. В кислых солях с конфигурацией водородной связи X-O_d-H···O_a-X (X=P, S), расстояние X-OH, как правило, длиннее X-O. Усиление водородной связи сопровождается увеличением расстояния X-OH. В ответ на увеличение длины связи X-OH, связь X-O группы XO_4, участвующей в образовании водородной связи, становится короче.

На рис. 18 представлены данные ИК-спектроскопии для соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.1-0.3). Характер спектров образцов при x=0.05–0.1 меняется незначительно и соответствует спектру исходного соединения CsH_2PO_4. Полосы поглощения при 820–1100 см$^{-1}$ недостаточно хорошо разрешены и размыты, что связано с наличием двух типов тетраэдров в близких позициях, обусловливающих разупорядочение структуры. В области составов x=0.15-0.3 ИК-спектры значительно уширены, что соответствует образованию еще более разупорядоченных структур из тетраэдров двух типов и стабилизации высокопроводящей кубической фазы CsH_2PO_4 с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей. Полосы поглощения при более высоких частотах соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям $H_2PO_4^-$ и HSO_4^- ионов. Полосы поглощения при 855 и 937 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям S–OH в HSO_4^-, а также асимметричным и симметричным валентным колебаниям P–$(OH)_2$ в H_2PO_4. В твердых растворах x=0.05-0.15 центры тяжести полос поглощения валентных колебаний OH^-, вовлеченных в водородные связи, ~2684 см$^{-1}$ смещаются в область больших частот (~2708 см$^{-1}$) в сравнении с CsH_2PO_4. При этом полоса поглощения при 2320 см$^{-1}$ смещается до 2312–2309 см$^{-1}$, а полоса деформационных колебаний 1685 см$^{-1}$ смещается до 1676 см$^{-1}$ (x=0.1). Это свидетельствует об ослаблении водородных связей и коррелирует с увеличением проводимости твердых растворов в сравнении с CsH_2PO_4 в HT-фазе. При x≥0.15 наблюдается дальнейший сдвиг полос поглощения и изменения в ИК-спектре: полоса поглощения 1072 см$^{-1}$ сдвигается в область бóльших частот с ростом x (1076 см$^{-1}$ при x == 0.1, 1086 см$^{-1}$ при x = 0.2 и 1089 см$^{-1}$ при x = 0.3), что

соответствует усилению связи P–O, а ее интенсивность увеличивается при x = 0.3. Полоса поглощения при 1126 см$^{-1}$ ($\nu_{P–O}$), незначительно смещается в сторону бóльших частот при x>0.1: (1131 см$^{-1}$ при x=0.05), что сопровождается снижением интенсивности. Полоса поглощения при 937 см$^{-1}$, относящаяся к $\nu_{P–O}+\gamma_{OH}$, сдвигается к меньшим частотам (929 см$^{-1}$ при x=0.2), что связано с ослаблением водородных связей. Полоса поглощения 880 см$^{-1}$ при x = 0.1, связанная с $\nu_{S–O}+\gamma_{OH}$, сдвигается в область меньших частот с ростом x (874 см$^{-1}$ при x=0.15 и 859 см$^{-1}$ при x=0.2) и увеличивается по интенсивности, приближаясь к $\nu_{S–OH}$ $CsHSO_4$. С ростом x проявляются и возрастают по интенсивности полосы поглощения в области 612–588 см$^{-1}$, которые сдвигаются в низкочастотную область, что может соответствовать некоторому ослаблению связи S–O.

В целом, характер изменений ИК-спектров показывает бóльшую разупорядоченность структуры при усилении P–O- и ослаблении S–O-связей и незначительное ослабление водородных связей.



(а) (б)

Рис. 18. ИК-спектры соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.05-0.3 (а) область валентных и деформационных колебаний водородных связей, (б) область валентных и деформационных колебаний SO_4 и PO_4 – тетраэдров

Таблица 7. Соотнесение частот колебаний (см$^{-1}$) для смешанных солей $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ различных составов

CsH_2PO_4	x=0.05	x=0.1	x=0.2	x=0.3	$CsHSO_4$	Отнесение
2684	2696	2705	2708	2715	2880	ν(OH)
2320	2312	2312	2302	2297	2460	δ(OH)
1685	1682	1676	1674	1660	1700	γ(OH)
			1260		1242	$\nu_3(SO_4)$
1209	1209	1205		1210		δ(OH)
					1149-1173	νSO_2
1128	1131	1132				ν_{as}(P-O)
1071	1073	1076	1080	1089		ν_s(P-O)
			1047-1075		998	ν(SO)
937		934	929			ν(P-O)+γ(OH)
893	891	889	890			ν(P-OH)
			859	855	855	ν(S-OH)
	613	612	609		602	ν_4SO_4

При температурах ниже суперионного фазового перехода исходное соединение CsH_2PO_4 находится в низкопроводящей фазе с упорядоченной сеткой водородных связей. Замещение HSO_4^- анионами приводит к изменениям в структуре CsH_2PO_4: в связи с уменьшением общего количества протонов в системе, возникают незанятые свободные позиции, что приводит к исчезновению соответствующих водородных связей, в частности, вдоль направления c, соединяющего цепи тетраэдров, и ослаблению энергии водородных связей. Как следствие, это приводит к более легкому протеканию процесса реориентации SO_4^- и PO_4^- тетраэдров, увеличивает подвижность протонов и приводит к значительному росту протонной проводимости. Наряду с этим, изоморфное замещение близких по размеру PO_4 и SO_4 тетраэдров, наличие более сильной связи S–O в цепочках приводит к росту энергии P–O связи и некоторому ослаблению энергии S–O и водородных связей.

С ростом доли HSO_4^- нарушения в структуре и системе водородных связей CsH_2PO_4 усиливаются, что фактически приводит к стабилизации BT-фазы, метастабильной в данных условиях.

Как правило, фазовый состав и термодинамическая стабильность смешанных солей $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ очень чувствительны к методам синтеза, механической обработке и влажности [82, 83]. Величины и характер температурной зависимости проводимости, а также данные РФА исследуемых соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ согласуются с [83], где исследование твердых растворов, полученных методом механической активации, было проведено в диапазоне составов x=0.25-0.75. Для образцов с x=0.25–0.35 также наблюдалась стабилизация фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m). Как было обнаружено авторами данной статьи, кинетическая устойчивость BT фазы при комнатной температуре зависит от влажности, наиболее высокую стабильность проявляет соединение с x=0.33. Стимулирование фазового перехода парами воды наблюдалось для ряда других смешанных солей, также зависит от влажности и протекание суперионного фазового перехода в соединении $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$

(т.е. x=0.5), выращенного методом медленного изотермического испарения из водного раствора [81], однако, механизм процесса в работах не обсуждался.

Возникает вопрос, как долго может сохраняться ВТ фаза с высокой проводимостью при комнатной температуре, какие условия необходимы для ее более длительного существования. На рисунке 19 представлены данные РФА солей через два дня после синтеза и изменения в результате хранения образца в виде измельченного порошка в течение одного месяца при комнатной температуре и относительной влажности воздуха ~15%. На вставке к рисунку изображено изменение интегральной интенсивности основного рефлекса (110) высокотемпературной модификации изоструктурной CsH_2PO_4. ВТ фаза сохраняется в течение более чем 30 дней, при этом ее содержание медленно снижается, а содержание НТ фазы растет.

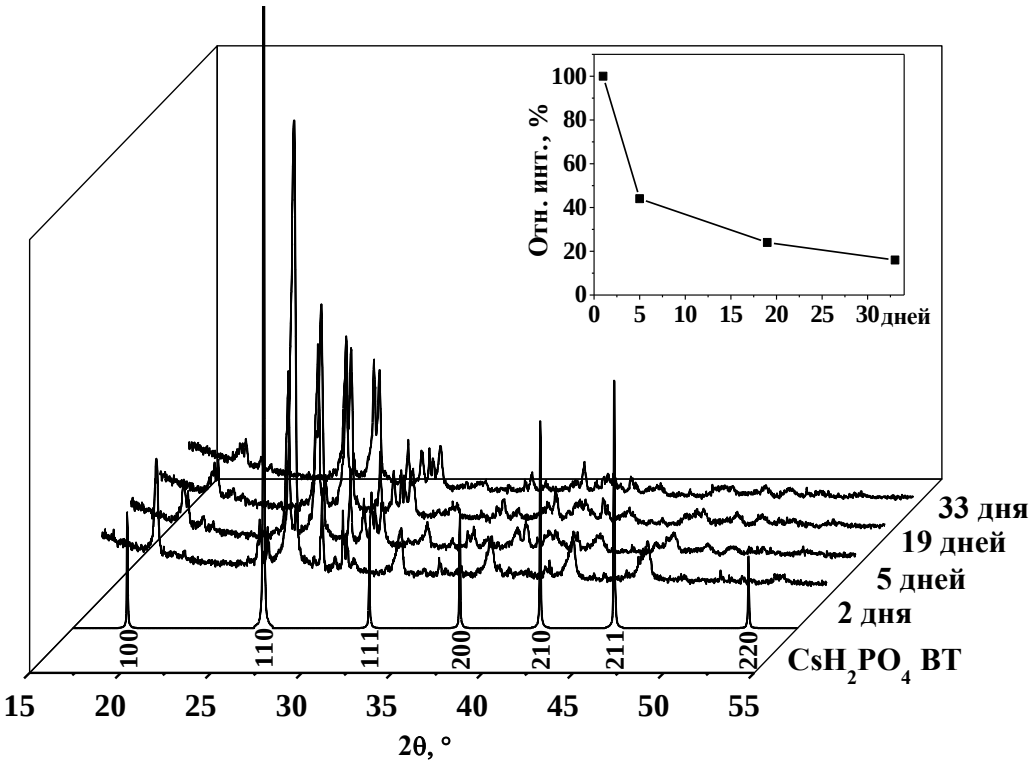


Рис. 19. Данные РФА $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(CsHSO_4)_{0.25}$ после хранения при T=25ºC (на воздухе с относительной влажностью RH=15%) в течение 2, 5, 19 и 33 дней после синтеза. Для сравнения представлена рентгенограмма ВТ фазы CsH_2PO_4.

Хранение образца аналогичного состава $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.25 в виде спрессованной таблетки при тех же условиях привело к более медленной релаксации ВТ фазы (рис 20), что связано с меньшей поверхностью взаимодействия образца с парами при нахождении образца в компактном состоянии. При влажности ~100% фазовый переход в НТ фазу происходит значительно быстрее. Таким образом, длительное хранение соединений, в составе которых присутствует ВТ фаза CsH_2PO_4, возможно лишь в условиях низкой относительной влажности.

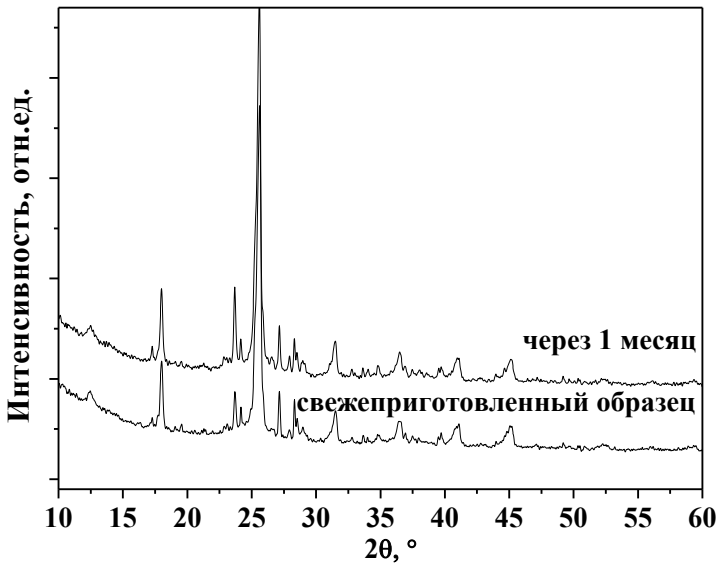
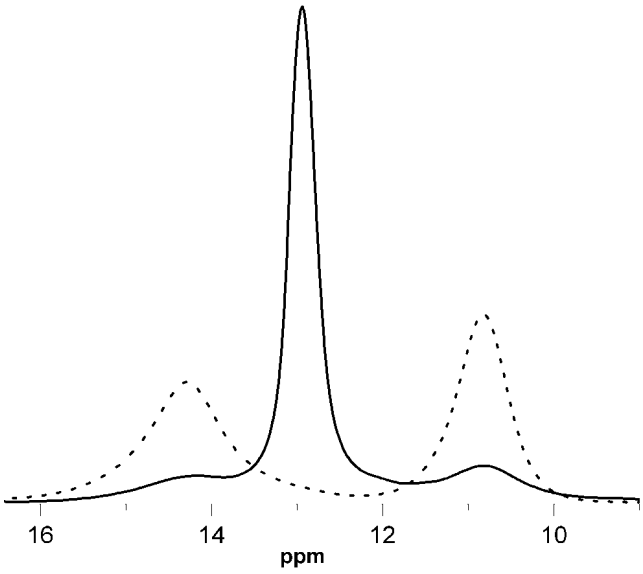


Рис. 20. Данные РФА при хранении образца состава x=0.25 в виде спрессованной таблетки

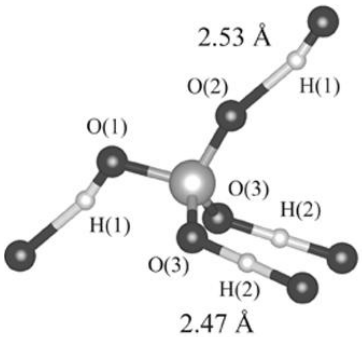
С помощью ЯМР спектроскопии высокого разрешения была исследована динамика протонов смешанных солей в области составов, где имеет место стабилизация ВТ фазы при комнатной температуре. В НТ моноклинной фазе исходного CsH_2PO_4 существуют 2 типа протонов, участвующие в образовании двух структурно-неэквивалентных водородных связей. Первый тип протонов участвует в образовании водородной связи O(1)-H(1)···O(2) длиной 2.53Å, соединяющей тетраэдры PO_4 вдоль направления оси a, второй тип – протоны, участвующие в связи O(3)-H(2)···O(3) длиной 2.47 Å, формирующей зигзагообразные цепи вдоль направления оси b (рис. 21(б)). В спектрах ^{1}H ЯМР

при быстром вращении образца под магическим углом, полученных при комнатной температуре, присутствуют две хорошо разрешенные полосы с изотропными химическими сдвигами 10.9 м.д. и 14.3 м.д., относящиеся к первому и второму типу протонов, соответственно. В суперионной кубической фазе (Pm-3m) с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей спектр ЯМР представляет собой одну узкую интенсивную линию с хим. сдвигом 11.8 м.д. [109].

На рисунке 21(а) представлены результаты спектроскопии ^{1}H ЯМР при вращении образца под магическим углом для $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ в сравнении с индивидуальным CsH_2PO_4. На спектрах соединения $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$, снятых на второй день после синтеза, мы видим узкую резонансную линию с величиной химического сдвига 12.9 м.д. с интегральной интенсивностью ~77% и две широкие боковые линии с близкой интенсивностью и величиной химического сдвига 10.8 и 14.4 м. д. Положения этих линий соответствуют резонансным характеристикам моноклинной параэлектрической фазы CsH_2PO_4 [109].



(а)



(б)

Рис. 21. Спектр ^{1}H ЯМР при вращении образца под магическим углом для соединения $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$, снятый при комнатной температуре, после двух дней хранения (сплошная линия) в сравнении со спектром исходного CsH_2PO_4 (прерывистая линия). Скорость вращения 15 kHz (а). Фрагмент структуры CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) (б)

Отметим, что наблюдаемые значения химических сдвигов протонов ~10-12 м.д., являются типичными значениями для протонов, вовлеченных в образование водородной связи средней силы. Линия с величиной химического сдвига 12.9 м.д., наблюдаемая при комнатной температуре, отнесена к высокоподвижным протонам ВТ фазы, изоструктурной кубической фазе CsH_2PO_4, существующей выше 230°C. Появление одиночной резонансной линии согласуется с динамическим разупорядочением протонов в кубической фазе, но положения линий отличается от соответствующей величины 11.8 м.д. для суперионной фазы CsH_2PO_4. Наблюдаемое смещение в область более низких частот (≈1 м.д.) может быть отнесено к двум различным механизмам. Первый – сжатие элементарной ячейки: при комнатной температуре для соединения $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ a=4.929 Å, для CsH_2PO_4 при 230ºC a = 4.961 Å. Приблизительная величина изменения элементарной ячейки, полученная в результате расчетов по данным РФА, составляет $\Delta a \approx -0.03$ Å, соответствует изменению длины O-O связей. Используя соотношение между химическим сдвигом, δ, и длиной водородной связи, следовало бы ожидать: $\Delta\delta \approx -26\Delta a \approx 0.8$ ppm [110]. Второй механизм связан с возможным перераспределением протонов по всем альтернативным позициям при образовании водородных связей, вызванным повышением температуры. В динамически разупорядоченной кубической фазе, распределение протонов при комнатной температуре может быть смещено к более сильным связям в соответствии с большими значениями δ по сравнению с распределением при высоких температурах (>230ºC).

После 16 дней интегральная интенсивность линии 12.9 м.д. падает до 10%, тогда как линии, относящиеся к параэлектрической фазе CsH_2PO_4, становятся более интенсивными (76%). Также на спектрах можно выделить слабо интенсивные линии с величиной хим. сдвига 11.9 м.д. (5.5%) и 15.2 м.д. (8.5%), которые на данный момент не удалось отнести к какому-либо соединению.

Спектр ^{1}H ЯМР широких линий для соединения $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ (рис. 22) состоит из двух резонансных линий, отчетливо различающихся по ширине. Широкая линия с полушириной ≈12.7 кГц обусловлена магнитными диполь-дипольными взаимодействиями относительно неподвижных протонов, т.е. протонов НТ фазы. Более узкая линия с полушириной ~0.7 кГц в центре спектра принадлежит протонам ВТ фазы, для которых дипольные взаимодействия эффективно подавляются за счет быстрой миграции протонов.

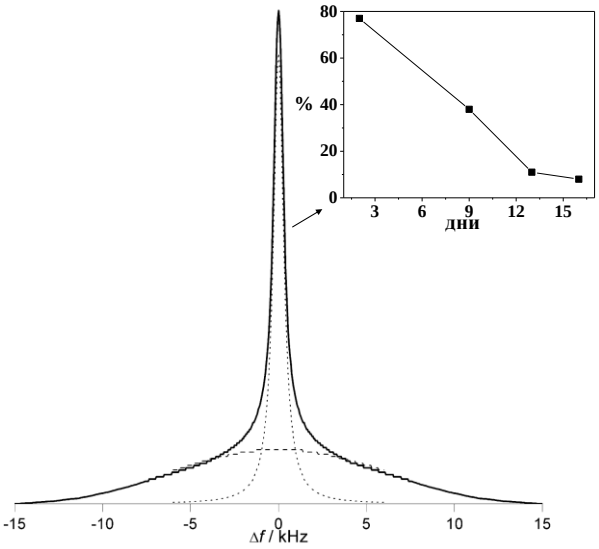


Рис. 22. Спектр ^{1}H ЯМР широких линий $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$, T=25°C

^{1}H ЯМР спектр широких линий $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$, снятый при комнатной температуре (сплошная кривая), представляет суперпозицию двух резонансных линий: относительно неподвижных протонов НТ фазы (широкая линия) и протонов ВТ фазы, обладающих высокой подвижностью, сохранившихся в образце после хранения в течение 9 дней (узкая линия). На вставке к рисунку изображена зависимость интегральной интенсивности узкой линии ВТ фазы свежеприготовленного образца и при хранении в течение 16 дней при T=25ºC.

Данные ЯМР спектроскопии свидетельствуют о наличии ВТ фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 при комнатной температуре в исследуемых образцах $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$. Как показано на вставке к рис. 22, интегральная

интенсивность центральной линии на спектрах ЯМР широких линий уменьшается со временем, количественно согласуясь с данными РФА.

Как было сказано выше, прецизионный РФА исследуемых смешанных кислых солей показал образование незначительных количеств кристаллической фазы, по структурным характеристикам соответствующей Cs_2SO_4 (рис. 15). Образование соединения Cs_2SO_4, наблюдалось ранее в работе С.М. Хайле с соавторами в кристаллах $Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$ после нескольких циклов нагрев-охлаждение [14].

Образование данной фазы может быть объяснено тем, что формирование соединения проходит через расплавленное состояние с дальнейшей рекристаллизацией смешанной соли. Известно, что при температурах выше 205ºС кристаллы $CsHSO_4$ начинают плавиться и диссоциируют на ионы:

$CsHSO_4$ (ж.) $\leftrightarrow Cs^+ + HSO_4^-$ (17)

В расплаве данный процесс может продолжиться, и в соответствии с константами равновесия реакций (18, 19) возможно образование незначительного количества ионов SO_4^{2-}, z, где z<<x:

$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ (18)

$2Cs^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow Cs_2SO_4\downarrow$(тв.) (19)

CsH_2PO_4 обладает более высокой температурой плавления, но его кристаллы могут быть частично растворены в расплаве, который становится обогащенным фосфат-ионами:

CsH_2PO_4 (тв.) $\leftrightarrow Cs^+ + H_2PO_4^-$ (20)

Из расплава могут кристаллизоваться смешанные кристаллы с частичным замещением дигидрофосфат на гидросульфат-ионы. Образование небольшого количества Cs_2SO_4 может приводить к незначительному изменению в составе смешанной соли, вызывая еще большее разупорядочение структуры. Группы с избыточными протонами способны распределиться в смешанной соли, как по PO_4, так и по SO_4 тетраэдрам, приводя к образованию соединений $Cs_{1-2z}(H_2PO_4)_{1-x}H_x(SO_4)_{x-z}$ с незначительным отклонением от стехиометрического состава (z<<x).

Небольшое количество Cs_2SO_4 в этих системах, возможно, влияет на стабилизацию ВТ фазы при комнатной температуре и замедляет процесс релаксации смешанных солей в фазу, изоструктурную НТ модификации CsH_2PO_4.

В условиях высокой относительной влажности при комнатной температуре возможно протекание процесса через перекристаллизацию из водных растворов, образующихся вследствие адсорбции воды на поверхности кристаллов. Поскольку коэффициенты диффузии значительно больше в жидком состоянии, процесс релаксации протекает гораздо быстрее, чем в твердом.

Таким образом, исследованные смешанные соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x = 0.15-0.3 представляют сложные гетерогенные системы, в составе которых преобладает ВТ фаза, сосуществующая с небольшими количествами НТ модификации и Cs_2SO_4. Наличие суперионной фазы в $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ обусловливает высокие величины протонной проводимости в диапазоне средних температур, и, как было показано, стабильные в течение длительного времени.

Так, при длительных изотермических выдержках составов x = 0.03, 0.05, 0.1 и 0.15 в течение 260 часов при температуре 190°C и низкой влажности воздуха, ($RH_{Тк}$ ~10-15%) высокие значения протонной проводимости сохраняются (рис. 23). Проводимость соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.15 слегка увеличивается со временем, тогда как при x = 0.1 уменьшается на 10%. Проводимость соединений с x=0.03 и 0.05 снижается на 1 порядок величины, достигая стабильных значений через 20 часов. Вероятно, некоторые изменения величины протонной проводимости вызваны процессом более равномерного распределения HSO_4^- и $H_2PO_4^-$ анионов.

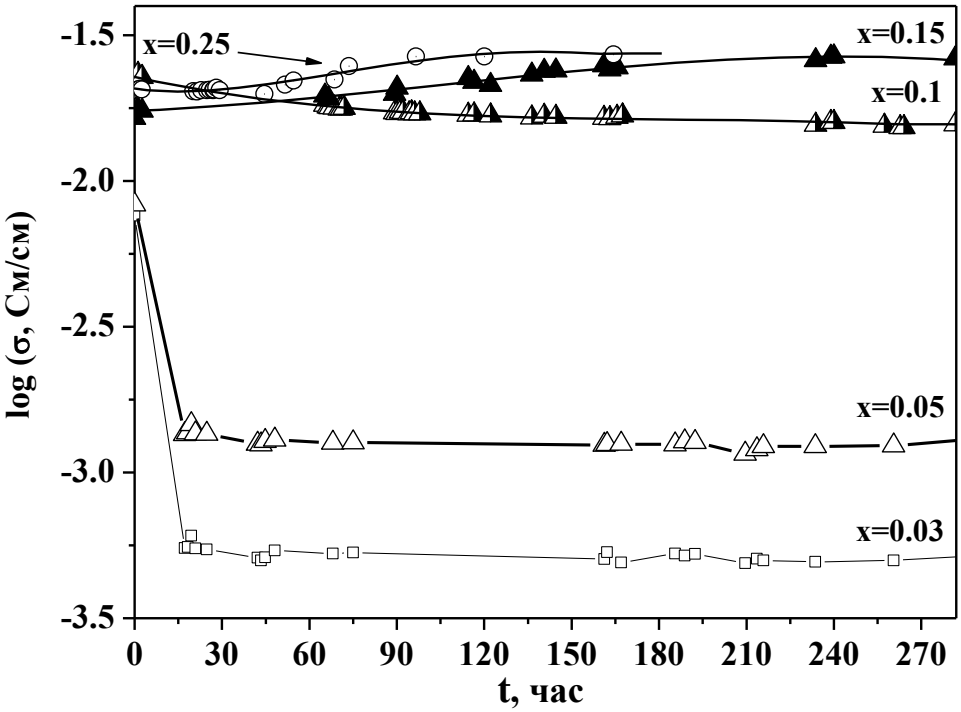


Рис. 23. Зависимость проводимости $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ от времени при температуре 190°C

Таким образом, были исследованы транспортные, структурные и термодинамические свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0-0.3. Показано, что введение гидросульфат анионов в области составов x=0.01-0.3 приводит к увеличению низкотемпературной проводимости на 1-4 порядка величины в зависимости от состава и снижению эффективной энергии активации от 0.9 до 0.42 эВ. Значение энергии активации 0.42 эВ для суперионной фазы CsH_2PO_4 соответствует энергии активации подвижности протонов. Причем проводимость соединений в НТ диапазоне превышает значения для $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4. При x=0.1 суперионный фазовый переход, обусловленный перестройкой сульфатно-фосфатных тетраэдров, становится размытым, смещается в область более низких температур, практически исчезает при x≥0.15, что приводит к увеличению диапазона существования суперионной фазы и стабильности высоких величин проводимости (~$2\cdot10^{-2}$ См/см) при длительной изотермической выдержке при T=180-200°C. Изучение структурных особенностей показало, что при комнатной температуре

соединения $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ существуют в виде разупорядоченных твердых растворов: при x = 0.01–0.1 – изоструктурных НТ модификации CsH_2PO_4 ($P2_1/m$); при x=0.15–0.3 наблюдается стабилизация твердых растворов изоструктурных ВТ кубической фазе CsH_2PO_4 (Pm3m). С помощью методов РФА и ЯМР показано, что соединения $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ сохраняют структуру ВТ кубической (Pm3m) фазы длительное время при комнатной температуре в условиях низкой влажности. Данные ^1H ЯМР $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при комнатной температуре показали одновременное присутствие двух типов протонов соответствующих наличию двух фаз $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$. Подтверждено преимущественное существование протонов с высокой подвижностью наряду с небольшим количеством малоподвижных. Показано, что происходит релаксация ВТ фазы в НТ модификацию смешанной соли в условиях длительного хранения на воздухе, скорость перехода смешанной соли в НТ модификацию зависит от относительной влажности атмосферы.

Рассмотрен возможный механизм образования суперионной фазы $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ с высокой протонной подвижностью в области низких температур, хотя следует отметить, что достаточно сложно выделить однозначно наиболее важные факторы для стабилизации высокопроводящего состояния в этих системах Исследованные системы демонстрируют высокие транспортные характеристики и термическую устойчивость в широком температурном диапазоне, что делает эти электролиты перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, работающих в области средних температур.

3.2. Физико-химические свойства соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$

3.2.1. Исследование транспортных и структурных свойств соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.5)

Система $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ была исследована в широком диапазоне составов (x=0.01-0.95), в том числе был рассмотрен вопрос влияния малого количества допирующей добавки на проводимость и структурные свойства соединений. Введение малых концентраций допирующей добавки $x \leq 0.1$, как видно из рассмотрения системы $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, может вызвать значительный рост протонной проводимости, но зачастую при исследовании влияния гомогенного замещения на свойства кислых солей, данный диапазон составов не рассматривался.

В данной части главы представлена область малых составов x=0-0.05. Согласно данным РФА (рис. 24), при введении допирующей добавки, в количестве, не превышающем 0.05 мольных долей, в системе $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ по-видимому, образуются твердые растворы со структурой KH_2PO_4. На рис. 25 представлены температурные зависимости проводимости соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, для которых мольная доля введенного $CsHSO_4$, x, не превышала 0.1. Значения проводимости для исходной соли KH_2PO_4 соответствуют литературным данным [60]. В отличие от суперпротонной соли $CsHSO_4$, для KH_2PO_4 не существует суперионных фаз при повышенных температурах, и проводимость данного соединения обусловлена собственными дефектами.

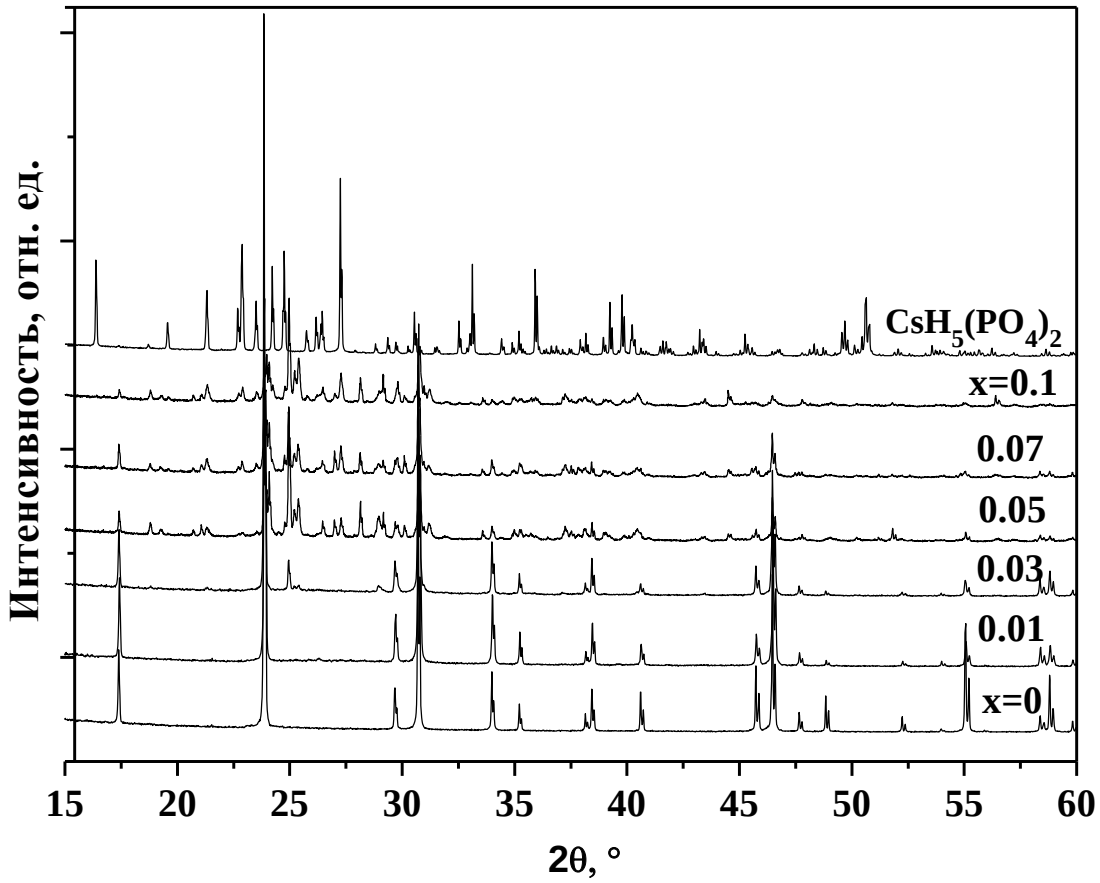


Рис. 24. Рентгенограммы соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1)

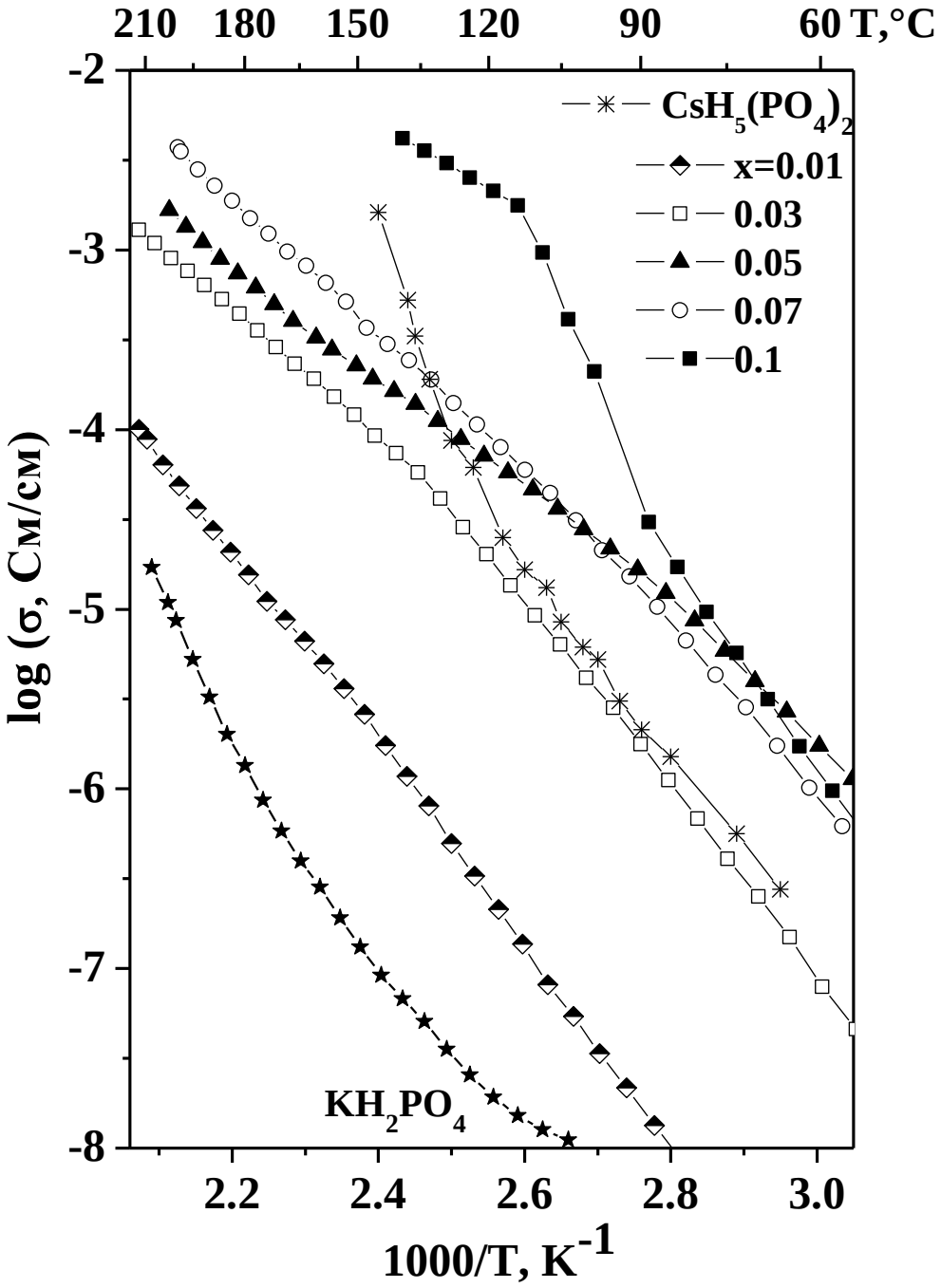


Рис. 25. Проводимость соединений состава $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1) и $CsH_5(PO_4)_2$

В области составов $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x<0.05 (где данные РФА практически не проявляют изменений) введение добавки в KH_2PO_4 в количестве, не превышающем 0.01 мольной доли приводит к росту протонной проводимости на 1 порядок величины; при росте доли добавки до x=0.03 проводимость увеличивается не менее, чем на 3 порядка. При этом значения энергии активации проводимости для составов x=0.01-0.03 близки к значениям для KH_2PO_4. При введении добавки с меньшим количеством протонов, проводимость могла бы снижаться. Однако, возникающие изменения и нарушения сетки водородных связей, связанные с тем, что число свободных мест для протонов становится несколько больше числа подвижных протонов, могут приводить к повышению подвижности протонов и росту проводимости соединений.

По-видимому, вклад в электропроводность могут вносить протоны молекул воды, адсорбированных на поверхности образцов. В то же время значения проводимости воспроизводились на протяжении трех циклов нагрев-охлаждение, что косвенно показывает, что увеличение протонной проводимости не связано с присутствием в образце поверхностно адсорбированной воды. Кроме того, данные ТГ (рис. 26) показывают, что максимальное содержание адсорбированной воды, о котором можно судить по потере веса образцом при температуре ≤100°C, было зафиксировано в чистом KH_2PO_4 до ~1 %, в то время как образцы с x<0.05 содержали незначительное количество адсорбированной воды, и потеря веса в данном диапазоне температур составила менее 0.2%. Температура начала разложения для исследуемых соединений составляет ~170-175°C, и при содержании добавки x=0.01 и 0.05 мольных долей суммарная потеря веса вследствие процесса дегидратации при T<300°C составляет 11.8% и 9%, соответственно, что меньше теоретически возможного для данных составов, в то время как для KH_2PO_4 потеря веса, 13.2%, соответствует теоретически возможным значениям (рис. 26).

Полосы поглощения ИК спектров $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.01-0.03 в области, соответствующей валентным и деформационным колебаниям OH^- групп, вовлеченных в водородные связи (рис. 27(а)) остаются практически без изменений, наблюдается лишь тенденция к смещению υ_{OH-} ~ 2700 $см^{-1}$ в область больших частот 2715 $см^{-1}$ и δ_{OH-}(1538→1568 $см^{-1}$). Аналогично, в диапазоне колебаний PO_4 и SO_4 тетраэдров (рис. 27(б)) отмечаются слабые изменения полос поглощения (υ_{P-OH} 1290→1281 $см^{-1}$ и υ_{1P-O} 867-877 $см^{-1}$), что свидетельствует о незначительном изменении водородных связей в сторону их ослабления. По-видимому, причиной роста проводимости при малых степенях катионного и анионного замещения является разупорядочение структуры при незначительном ослаблении водородных связей.

Как показывают данные РФА (рис. 24), с ростом содержания $CsHSO_4$ до 0.05-0.1 имеет место образование нестехиометрического исходным солям соединения с кристаллической структурой $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$) (хотя содержание катионов цезия в системе мало). По-видимому, причиной образования $CsH_5(PO_4)_2$ является различие кристаллических структур исходных солей, отличие радиусов катионов Cs+ ~1.69 Å и K+ ~1.33 Å (по Полингу), а также термодинамические факторы, связанные с энергетикой образования кристаллической решетки.

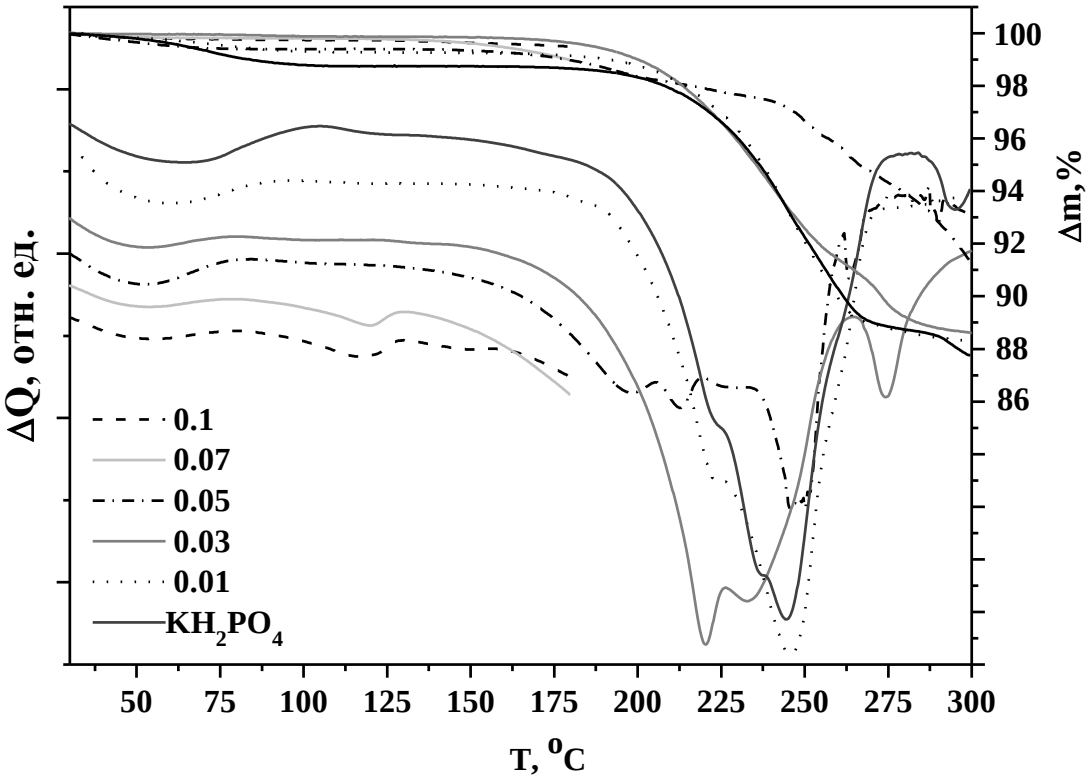
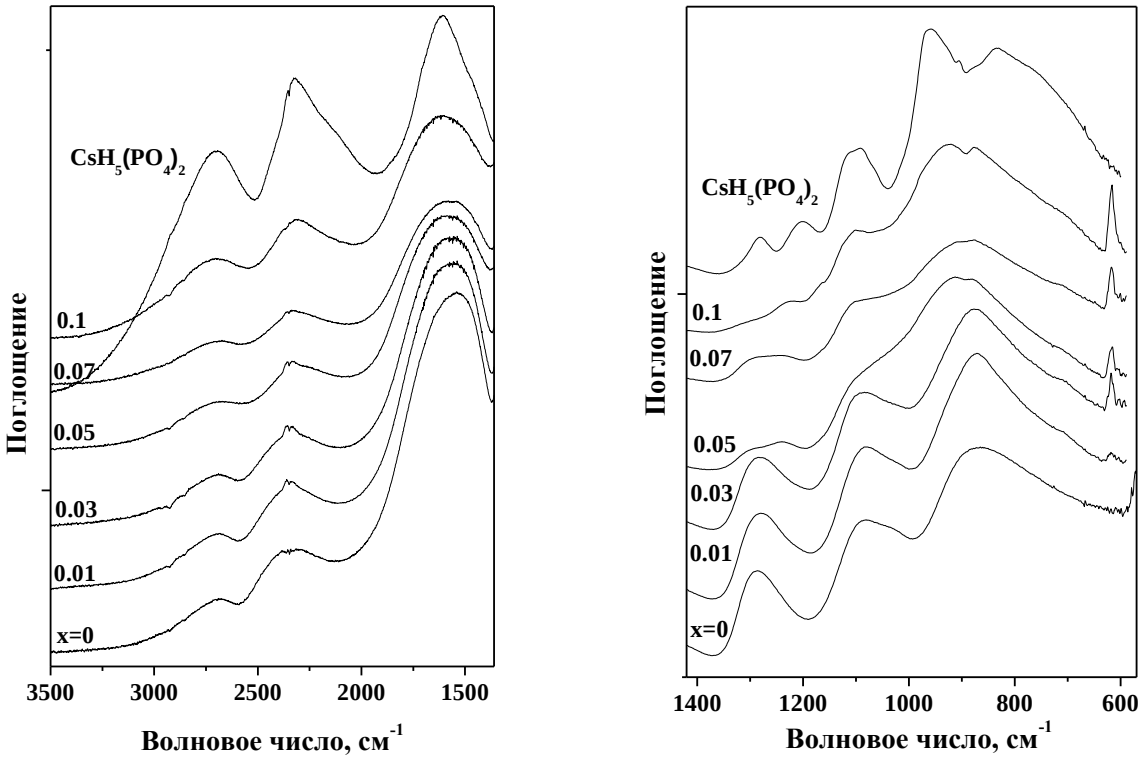


Рис. 26. Данные ДСК и ТГ для соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1)



(а) (б)

Рис. 27. ИК спектры соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.1) и $CsH_5(PO_4)_2$ в области валентных и деформационных колебаний: водородных связей (а) и SO_4 и PO_4 – тетраэдров (б)

Несмотря на высокую концентрацию катионов калия в системе и возможность существования соединения $KH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$, a=7.849, b=10.668, c=9.557 Å, β=114.35°, Z=4) [111] в системе образуется именно $CsH_5(PO_4)_2$, что может быть связано с большим размером элементарной ячейки для цезий-содержащего соединения и энергией связей.

С помощью данных РФА наряду с этой фазой удалось зафиксировать незначительное количество K_2SO_4. По-видимому, калий-содержащие соли близки к аморфному состоянию, и их рефлексы слабо проявляются на рентгенограммах.

Образование фазы $CsH_5(PO_4)_2$ протекает по реакции (21) для состава x=0.1.

$$0.9\ KH_2PO_4 + 0.1\ CsHSO_4 = 0.7\ KH_2PO_4 + 0.1\ CsH_5(PO_4)_2 + 0.1\ K_2SO_4 \qquad (21)$$

Наиболее вероятно, что процесс ионного замещения с образованием $CsH_5(PO_4)_2$ начинается на поверхности частиц при участии адсорбированной воды, несмотря на малые ее содержания в образцах смешанной соли.

Годографы импеданса для соединений состава x=0.07 и 0.1 представлены на рис. 28. Годограф импеданса представляет три полуокружности, соответствующие сопротивлениям электролита, межзеренной области и электродным процессам. По-видимому, в данных системах расплав образующейся $CsH_5(PO_4)_2$, из-за относительно низкой температуры ее плавления ($T_{пл}$=152°C), равномерно распределяется по границам зерен термически более устойчивой матрицы из KH_2PO_4 и K_2SO_4, образуя своего рода композиционную систему. Это и обусловливает достаточно низкое зернограничное сопротивление и высокие величины проводимости, несмотря на малое содержание $CsH_5(PO_4)_2$.

При росте доли добавки от 0.05 до 0.1 относительные изменения проводимости становятся не столь значительны, как при малых добавках (рис. 25). Величины проводимости составляют ~10^{-3} См/см при температурах 150-180°C, однако, при x=0.1 изменяется характер температурной зависимости проводимости и проявляется различие значений энергии активации

проводимости в НТ и ВТ областях. В частности при x=0.1 появляется излом на температурной зависимости проводимости, вероятно, обусловленный суперионным фазовым переходом в $CsH_5(PO_4)_2$.

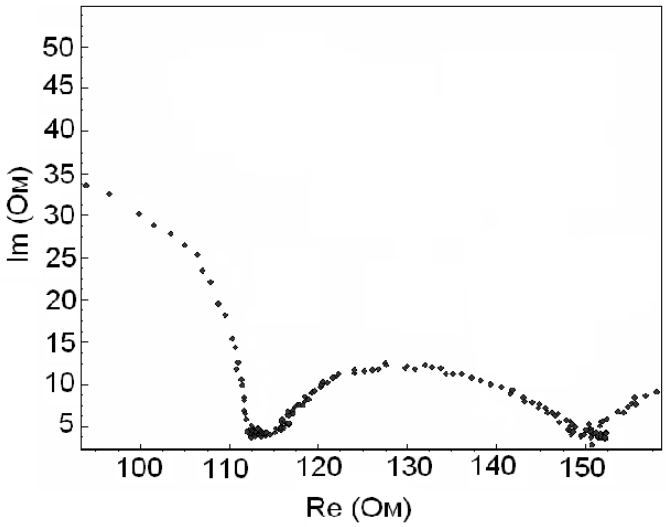


Рис. 28. Годограф импеданса образца $K_{0.9}Cs_{0.1}(H_2PO_4)_{0.9}(HSO_4)_{0.1}$ (T=135°C)

В соответствии с данными проводимости на кривых ДСК для образцов с содержанием $CsHSO_4$ x=0.07-0.1 (рис. 26) появляется размытый слабо выраженный фазовый переход при температуре ~82°C, не сопровождающийся потерей веса, что, по-видимому, связано с суперионным фазовым переходом в образующемся соединении $CsH_5(PO_4)_2$

При x=0.07-0.1 наблюдаются также изменения характера ИК-спектров, наиболее выраженные в области полос поглощения PO_4 тетраэдров (рис. 27(б)); где проявляются полосы, наиболее соответствующие $CsH_5(PO_4)_2$. На рис.27 для сравнения представлены данные для синтезированной соли $CsH_5(PO_4)_2$.

При дальнейшем росте мольной доли до x=0.1-0.5 интенсивность рефлексов фазы $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$) (рис. 29) увеличивается, а KH_2PO_4 снижается (соответствующие рефлексы отмечены треугольниками). Дальнейшее образование фаз происходит аналогично x=0.1 по реакции (21). При этом смещения рефлексов, соответствующих $CsH_5(PO_4)_2$, с ростом x не наблюдается,

что, по нашему мнению, исключает образование калий-содержащих твердых растворов.

При x=0.3-0.4 на рентгенограммах преимущественно проявляется фаза $CsH_5(PO_4)_2$, в то время как рефлексы K_2SO_4 практически не видны, по-видимому, вследствие образования композитов типа “ядро-оболочка”, в которых частицы $CsH_5(PO_4)_2$ равномерно покрывают ядро из KH_2PO_4 и K_2SO_4, не имеющих суперионных фаз (рис. 30).

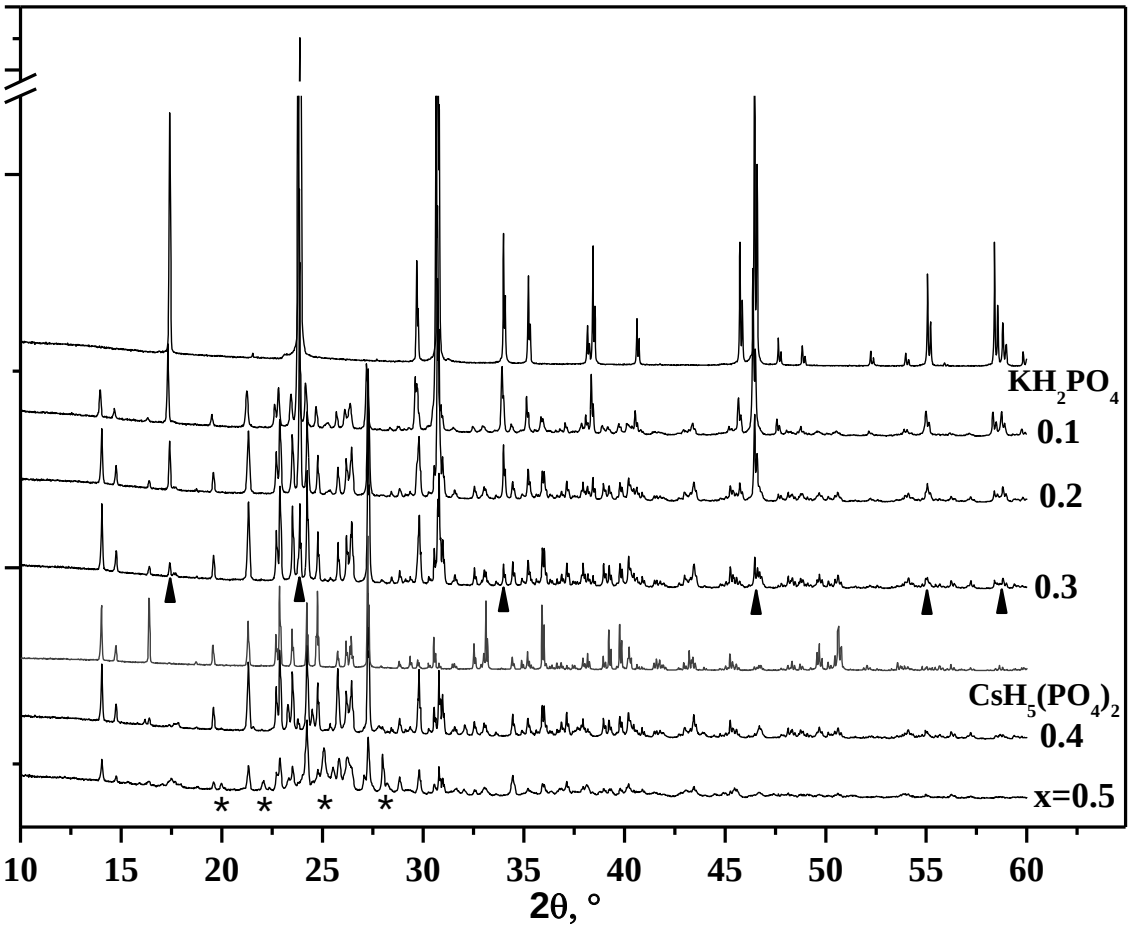


Рис. 29. Рентгенограммы KH_2PO_4, соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.1-0.5 и $CsH_5(PO_4)_2$ (треугольниками обозначены рефлексы KH_2PO_4, звездочками – $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$)

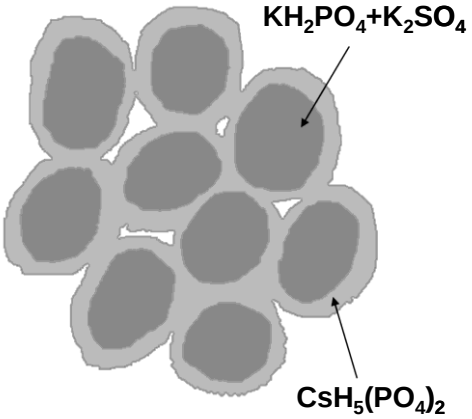


Рис. 30 Схематичное изображение образования композита типа “ядро-оболочка”

Рассмотрим свойства $CsH_5(PO_4)_2$. Соединение кристаллизуется в пространственной группе симметрии $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки составляют a=10.879, b=7.768, c=9.526 Å, β=96.60°, Z=4 [112]. Согласно литературным данным, для $CsH_5(PO_4)_2$ характерна слоистая структура, можно выделить расположенные параллельно плоскости (100) бесконечные слои фосфатных тетраэдров, соединенных водородными связями, $\{[H_2PO_4]\}\infty$. Слои сшиваются между собой посредством электростатического взаимодействия с атомами Cs и водородными связями. Водородные связи тянутся практически вдоль координатных осей ячейки (рис. 31). На формульную единицу приходится 5 «сильных» водородных связей, 4 из них практически эквивалентны, а одна укорочена ([100] - 2.43Å; [010] – 2.54, 2.59 Å; [001] – 2.53, 2.54 Å) [113].

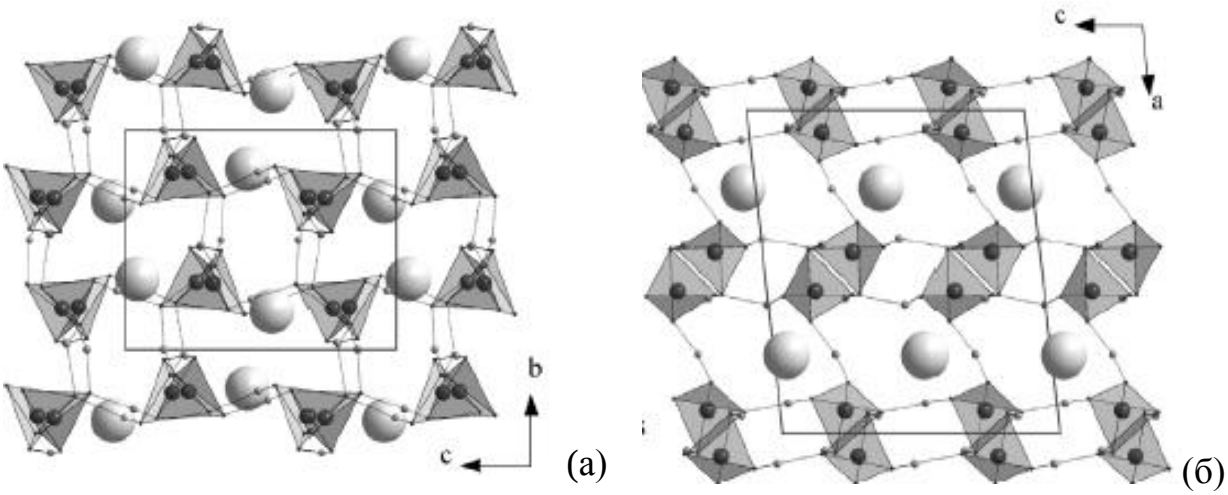


Рис. 31. Проекция кристаллической структуры $CsH_5(PO_4)_2$ на плоскость (100) (а) и (010) (б) [114]

По литературным данным проводимость монокристаллических образцов $CsH_5(PO_4)_2$ в диапазоне температур 90-145ºС составляет 10^{-8}-10^{-4} См/см при высоких значениях кажущейся энергии активации E_a=1.6-2.0 эВ. [113, 115]. Достаточно низкая проводимость и высокая энергия активации обусловлены наличием в данном соединении 3-х-мерной сетки сильных водородных связей, затрудняющей процесс переноса протона. Протонная проводимость поликристаллических образцов превышает значения для монокристалла на 1-2 порядка величины, при этом энергия активации составляет E_a = 1.05, что вызвано образованием на межзеренной границе псевдо-жидкого слоя с высокой подвижностью протонов [115].

Как видно из рис. 32, температурная зависимость проводимости и величины протонной проводимости исследуемых образцов составов x=0.1-0.5 близки по характеру и значениям к соли $CsH_5(PO_4)_2$, которая была специально выращена из водных растворов для сравнения. Несколько бóльшие значения энергии активации проводимости для смешанных соединений, по-видимому, связаны с наличием катионов калия в образцах и присутствием наряду с $CsH_5(PO_4)_2$ слабо проводящей фазы KH_2PO_4, количество которой уменьшается с ростом x. Обнаружено, что значения проводимости в области составов x=0.2-0.4 слабо зависят от содержания добавки [116].

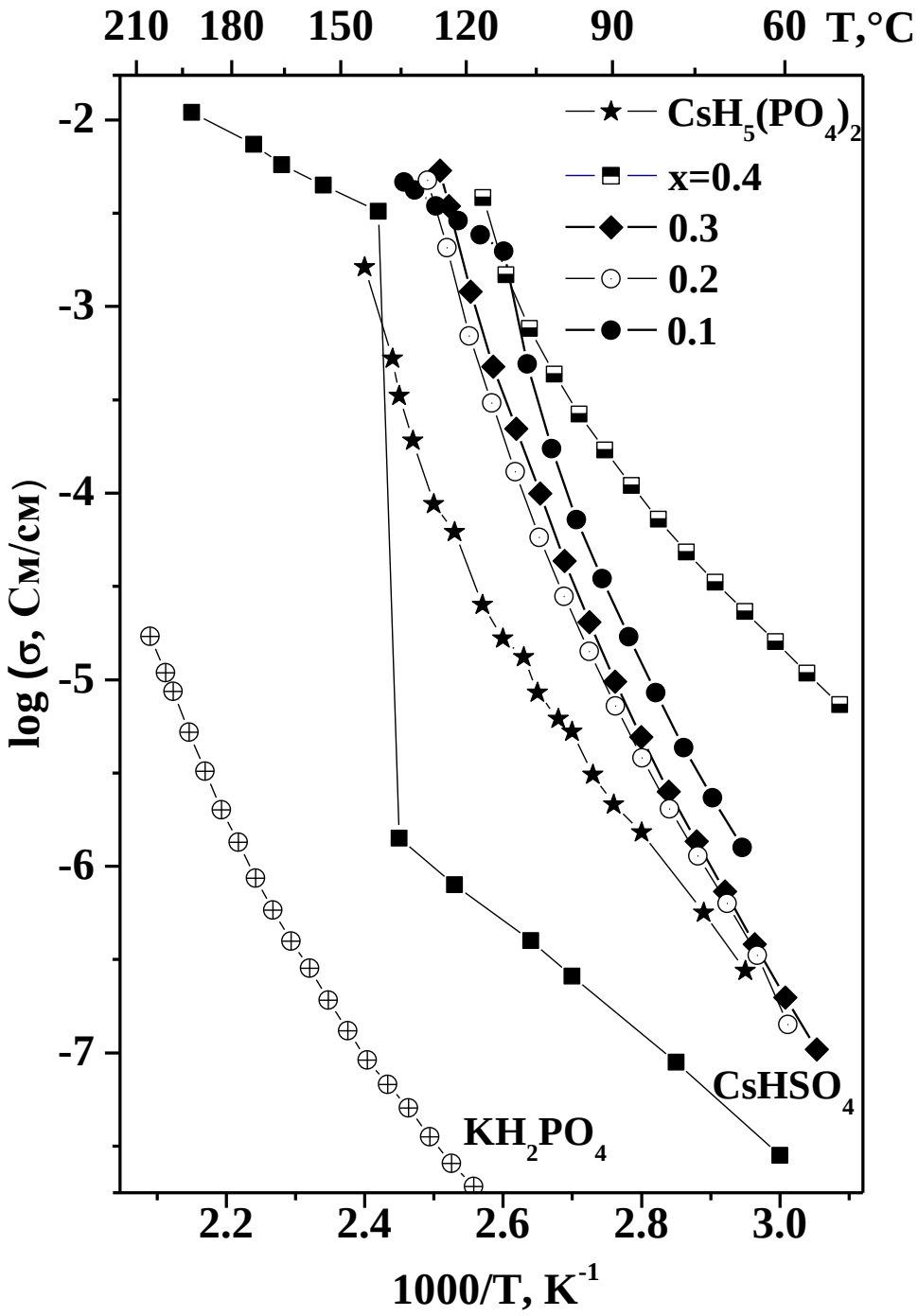


Рис. 31. Температурные зависимости проводимости исходных солей $CsHSO_4$, KH_2PO_4, и смешанных соединений при x=0.1-0.4 и $CsH_5(PO_4)_2$

По данным ДСК для соединений с x=0.2-0.3 (рис. 32) наблюдается эндоэффект при T ~152°C, связанный с плавлением соли $CsH_5(PO_4)_2$, а также эндоэффект при температуре ~130°C без изменения массы образцов, который незначительно сдвигается в область более низких температур (~126°C) при x=0.4 [115].

Что касается $CsH_5(PO_4)_2$, надежные литературные данные о существовании суперионного фазового перехода в соединении отсутствуют. Это, вероятно, связано с узким температурным интервалом между возможным фазовым переходом и плавлением соли. Сложность обнаружения суперионного перехода в $CsH_5(PO_4)_2$ связана также и с плавлением поверхностных слоев при более низкой температуре ~145°C [113]. Однако в работах [113] и [115] показана вероятность присутствия фазового перехода в $CsH_5(PO_4)_2$, как и в других солях данного семейства. Наличие ярко выраженных эндоэффектов для исследуемых смешанных солей при x=0.2-0.4, не сопровождающихся изменением массы, по нашему мнению, подтверждает предположение о наличии суперионного фазового перехода в соединении $CsH_5(PO_4)_2$.

В данной области составов происходит изменение ИК-спектров в соответствии с образованием фазы $CsH_5(PO_4)_2$. На рис. 33 приведены ИК-спектры соединений при x=0.1-0.5 в сравнении с исходной солью KH_2PO_4 и $CsH_5(PO_4)_2$. Положение полос поглощения в области водородных связей и фосфатно-сульфатных тетраэдров соединений при x=0.1-0.4 близки к соответствующим полосам поглощения спектра $CsH_5(PO_4)_2$ (рис. 33(а)). Интенсивные п.п. в образующейся смешанной соли в области 1209, 1102 с плечом 1114, п.п. 973 с плечом при 1000, 905 и 850 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $H_2PO_4^-$ ионов, в то время как п.п 615 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям HSO_4^- ионов (ν_4SO_4) (рис. 33(б)). П.п. в области ~2700 $см^{-1}$ смещается в область несколько больших частот, что соответствует незначительному ослаблению водородных связей в сравнении с KH_2PO_4 и $CsH_5(PO_4)_2$.

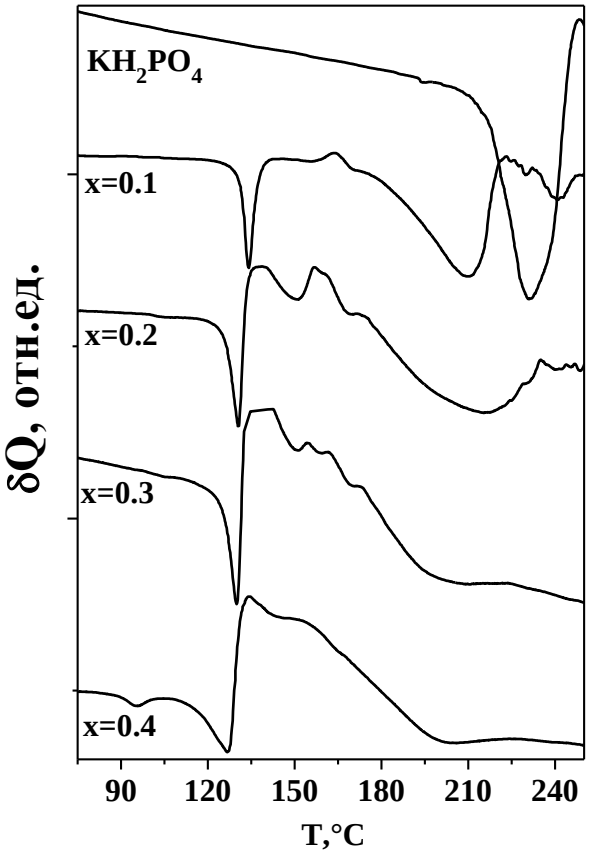
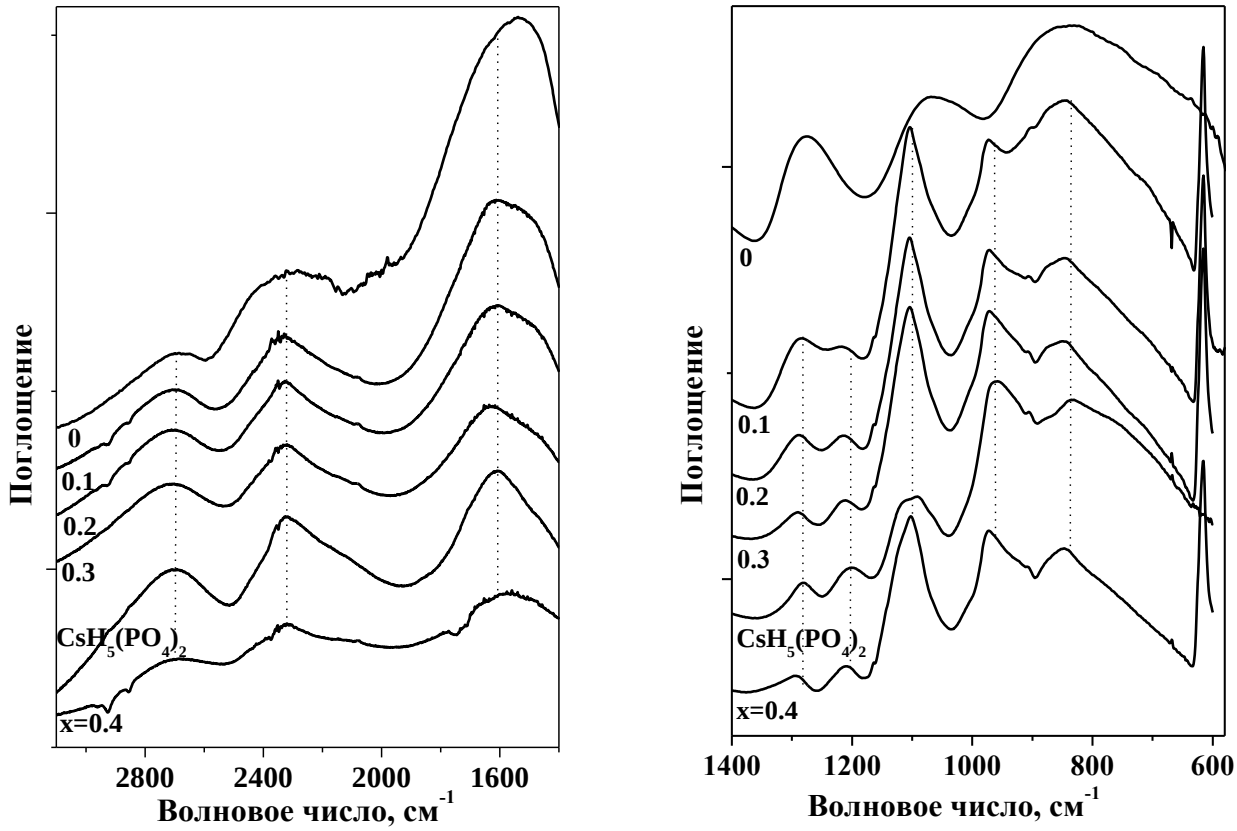


Рис. 32. Данные ДСК исходной соли KH_2PO_4 и соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.1-0.4; нагрев 10 град/мин

Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям Р-0 связи 1209 и 1102 $см^{-1}$ незначительно сдвигаются в область больших частот в сравнении с KH_2PO_4 и $CsH_5(PO_4)_2$,остальные полосы остаются практически без изменений. Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают изменение структуры соли в сравнении с исходными солями и энергии связи фосфатно-сульфатных тетраэдров, а также системы водородных связей в синтезируемых соединениях. Положение полос поглощения для составов ($x \leq 0.5$)представлено в таблице 8.



(а) (б)

Рис. 33. ИК-спектры KH_2PO_4, $CsH_5(PO_4)_2$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.4) в области валентных и деформационных колебаний: водородных связей (а) и SO_4 и PO_4 – тетраэдров (б)

Таблица 8. Соотнесение полос поглощения валентных и деформацонных колебаний в $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x \leq 0.5$)

Соотнесение	υ_{OH}	δ_{OH}	γ_{OH}	Валентные колебания $H_2PO_4^-$				
KH_2PO_4	2676	2295	1537	1273		1067		834
x=0.1	2701	2333	1606	1284	1219	1103	973	845
x=0.2	2702	2328	1603	1288	1214	1104	972	848
x=0.3	2706	2323	1629	1290	1211	1104	972	848
x=0.4	2700	2320	1576	1294	1209	1102	973	847
$CsH_5(PO_4)_2$	2697	2321	1606	1281	1200	1091	958	832

Таким образом, показано, что для смешанных солей $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.1-0.5 наблюдается формирование новой фазы со структурой $CsH_5(PO_4)_2$, которая определяет протонную проводимость и термодинамические свойства, образуя своего рода композиционную систему. Получены данные, подтверждающие наличие суперионного фазового перехода в $CsH_5(PO_4)_2$. Смешанные соли $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.2-0.5 характеризуются недостаточно высокой термической устойчивостью, связанной с дегидратацией соли при температурах, близких к плавлению. Механизм образования $CsH_5(PO_4)_2$ в исследуемой системе достаточно сложен и остается не ясным до конца. Наиболее вероятно, её образование связано с поверхностной фазой, содержащей адсорбированную воду вследствие гигроскопичности KH_2PO_4. Образование $CsH_5(PO_4)_2$ было показано и для композитов на основе CsH_2PO_4 и фосфосиликатного геля. Авторы объясняли этот процесс химическим взаимодействием, протекающим на поверхности кислой соли и геля, осуществляющимся за счет наличия H_3PO_4; при этом образование кислоты могло происходить в результате частичного гидролиза фосфосиликатного геля [94].

3.2.2. Влияние фазового состава на транспортные свойства системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.5-0.95)

Рассмотрим физико-химические свойства системы при бóльшем содержании $CsHSO_4$. На рис. 34 представлены температурные зависимости проводимости для соединений с x=0.5-0.95 в сравнении с исходными солями. Эти зависимости существенным образом отличаются от ранее рассмотренных. Анализ зависимостей проводимости проведем с больших мольных долей, т.е. фактически соответствующих введению добавки KH_2PO_4 в $CsHSO_4$. Проводимость полученных соединений в высокотемпературной области близка по значениям к $CsHSO_4$. Энергия активации проводимости в ВТ области не меняется и составляет ~0.35 эВ, что составляет величину, близкую к энергии активации подвижности протонов в суперионной фазе $CsHSO_4$. Величины НТ

проводимости значительно, более чем на 4 порядка, превышают значения для KH_2PO_4 и более чем на 2 порядка величины превосходят значения для $CsHSO_4$. Проводимость соединений, особенно при низких температурах, существенно зависит от состава и возрастает с ростом доли KH_2PO_4. Для соединений в данном диапазоне составов характерно наличие суперионного фазового перехода, температура которого зависит от доли KH_2PO_4 и снижается с ростом его содержания. Относительное смещение температуры фазового перехода составляет ~30°C для составов x=0.8-0.5 [117].

С чем связан такой характер зависимостей проводимостей? На рис. 35 представлены рентгенограммы исследуемой системы в области составов x=0.5-0.95. При введении малой доли добавки KH_2PO_4 (x=0.95) данные РФА показывают появление на фоне рефлексов исходной соли $CsHSO_4$ новой фазы смешанной соли с кристаллической структурой наиболее близкой к кристаллографическим данным для $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ [14, 16, 78]. Дальнейший анализ рентгенограмм показывает, что фаза, изоструктурная $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, сохраняется вплоть до x=0.5. При этом при x=0.95 наряду с исходной $CsHSO_4$ существует фаза $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, количество которой возрастает с уменьшением x, и при мольных долях KH_2PO_4, x=0.7-0.8 наблюдается единственная фаза смешанной соли.

Известно, что существует 2 модификации $Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$: α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_{2-x}(P_{1-x},S_x)O_4)$ [78], где величина x составляет приблизительно 0.5. Обе фазы состоят из зигзагообразных рядов катионов цезия, чередующихся с рядами XO_4 тетраэдров, подобно структуре $CsHSO_4$-II, но соединения кристаллизуются в различных пространственных группах: $P2_1/n$ и C2/c, соответственно (рис. 6). Основное отличие между двумя структурами – количество и кристаллографическое положение атомов фосфора, и, как следствие, измененное содержание протонов и организация сетка водородных связей. В α-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ каждый третий атом в зигзагообразной цепочке XO_4 тетраэдров представлен PO_4 группой, тогда как в β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_{2-x}(P_{1-x}S_x)O_4)$ каждый третий анион представлен (P, S)O_4 группой,

и, таким образом, каждая XO_4 группа в цепочке анионов с вероятностью 50% может быть PO_4 или SO_4. Протон, разупорядоченный между двумя атомами кислорода в α-форме становится разупорядоченным по 4 позициям в β [78], т.е. в β-форме в сравнении с α -модификацией наблюдается большая степень структурного разупорядочения. В соответствии с этим отличаются и температуры суперионного фазового перехода: 137°C для α–формы с увеличением проводимости более, чем на 2 порядка и изменением энергии активации от 0.91 до 0.42 эВ [15], и 125°C для β-формы с ростом протонной проводимости на 2.5 порядка величины от $2\cdot10^{-5}$ до $6\cdot10^{-3}$ См/см. Энергия активации протонной проводимости β-формы составляет 0.7 эВ в НТ и 0.37 эВ в ВТ области [17].

На рис. 35 для сравнения с рентгенограммами исследуемых систем при x=0.5-0.95 представлена рентгенограмма кислой соли $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7), синтезированной в виде монокристаллов из водных растворов для определения структуры. По стехиометрии и величине проводимости этот состав близок к β-модификации смешанной соли $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c) [78]. По данным монокристального рентгеноструктурного анализа удалось определить параметры элементарной ячейки для $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$: a=19.7999(7) Å, b=7.8266(3) Å, c=9.0352(5) Å, β=100.388(14)°, Z= 4.

На рентгенограммах видно, что рефлексы образующейся смешанной соли существенно уширены, что свидетельствует о дальнейшем структурном катионном разупорядочении, вызванном образованием твердых растворов со структурой β-$Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$ при гомогенном замещении ионов цезия на меньший по размеру K^+. Следует отметить, что проводимости β-$Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$ и исследуемых солей (наиболее близкий по стехиометрии состав x=0.67) сравнимы в низкотемпературной области, в то время как при более высоких температурах значения проводимости более соответствуют $CsHSO_4$ (I).

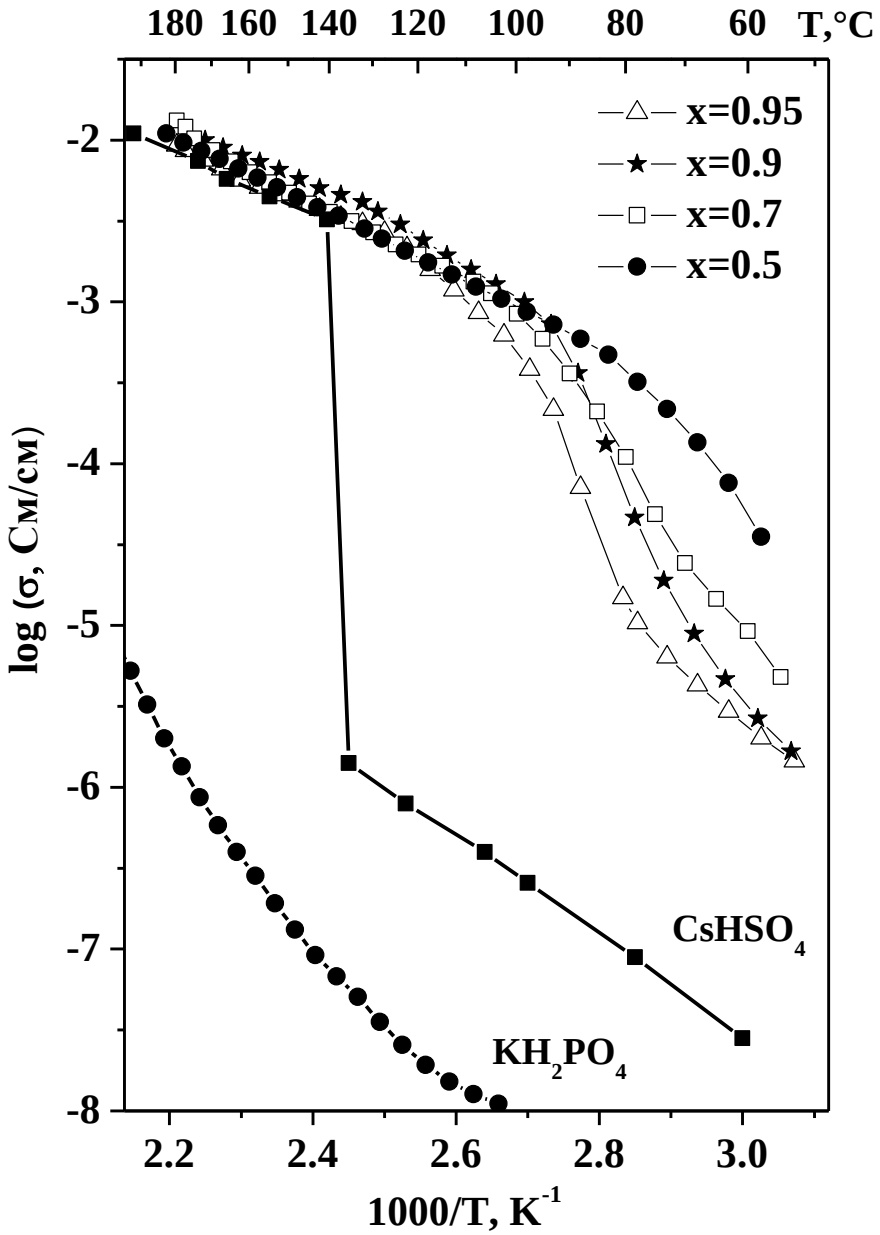


Рис. 34. Температурные зависимости проводимости соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ различных составов (x=0.5-0.95) в сравнении с исходными солями $CsHSO_4$, KH_2PO_4

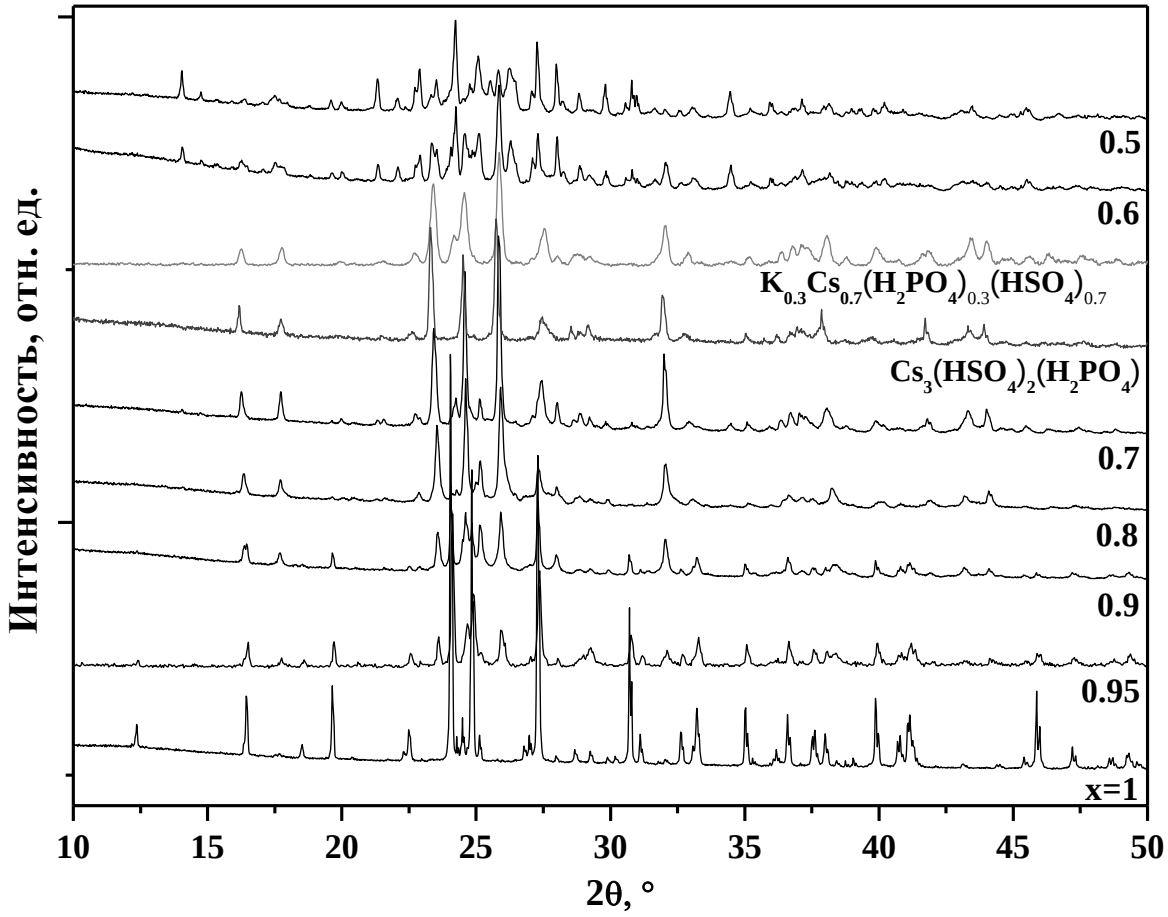


Рис. 35. Рентгенограммы $CsHSO_4$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.5-0.95. Для сравнения приведена рентгенограмма соли $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7), синтезированной в виде монокристалла

Кривые ДСК для соединений в диапазоне составов x=0.5-0.95 имеют более сложный вид (рис. 36). Эндоэффекты, связанные с фазовыми переходами и дегидратацией уширяются с ростом доли KH_2PO_4, смещаются в область более низких температур. Соединениям соответствуют меньшие значения энтальпии фазового перехода и плавления в сравнении с $CsHSO_4$. Это связано с образованием новой разупорядоченной фазы $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и возможной частичной аморфизацией соли. Для состава x=0.7, по стехиометрии наиболее близкого к смешанной соли $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, происходит уменьшение температуры суперионного фазового перехода на ~5 градусов. Данные ДСК хорошо согласуются с данными проводимости (рис. 34). С уменьшением доли HSO_4^- проявляется тенденция к снижению температуры суперионного фазового перехода, что наблюдается и для смешанных солей цезия $Cs_m(H_2PO_4)_n(HSO_4)_p$ различных составов [15, 17, 18, 19, 20, 78].

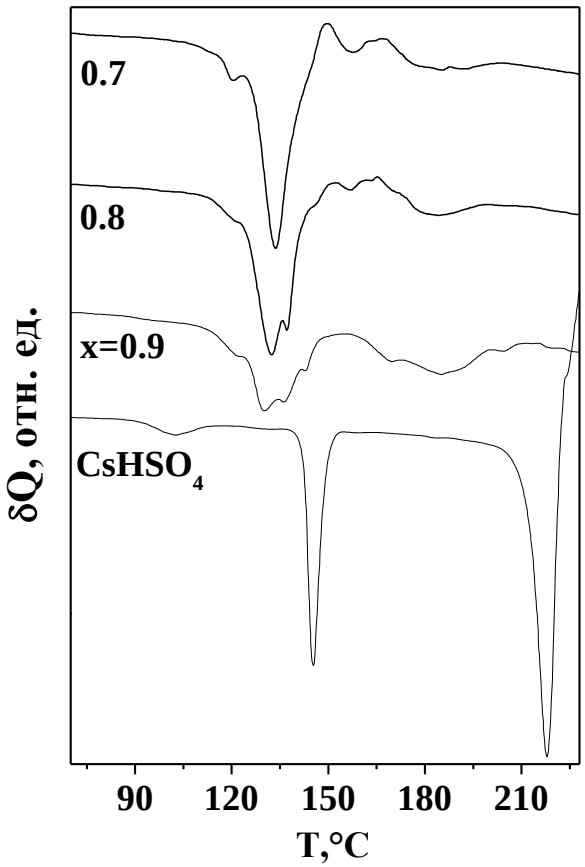
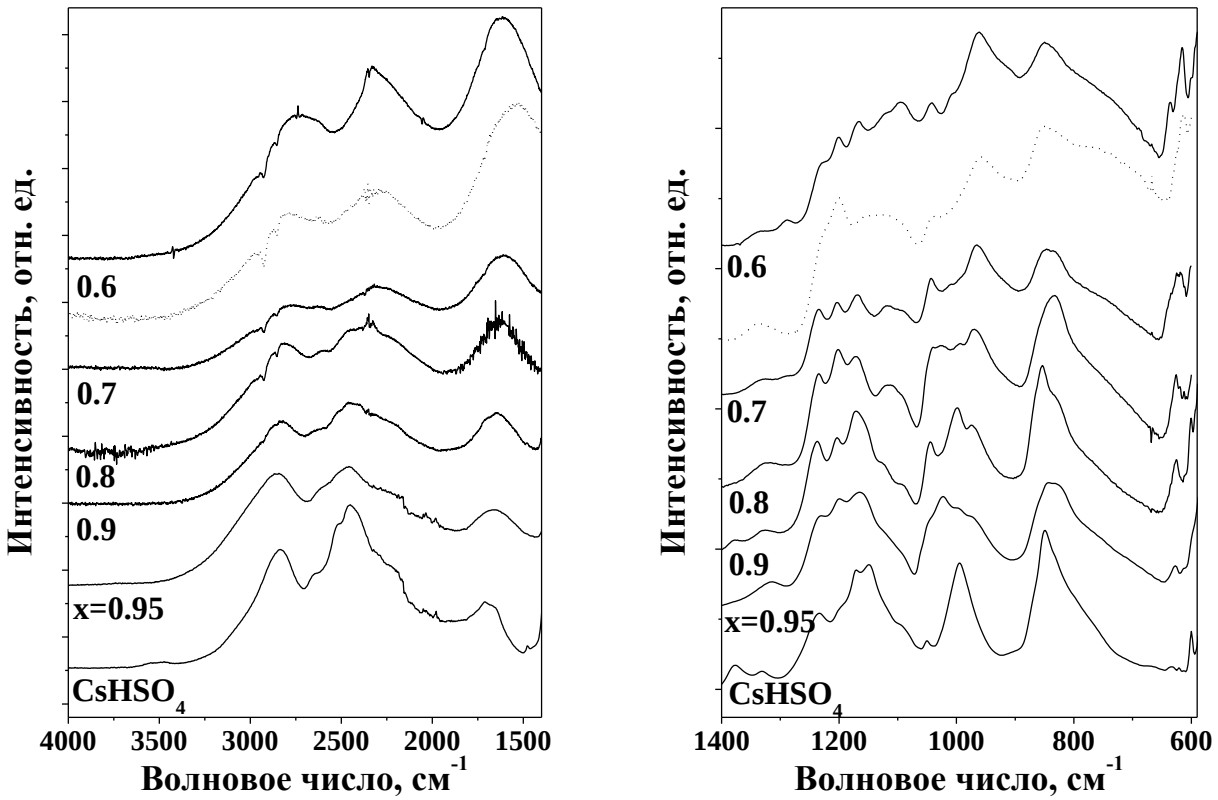


Рис. 36. Данные ДСК для соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.5-0.9 (режим нагрева 10 град/мин)

ИК спектры индивидуальной соли $CsHSO_4$ совпадает с литературными данными [108]. Видно, что спектры полученных исследуемых соединений при x=0.6-0.9 (рис. 37) имеют сложный характер, не соответствуют таковым для индивидуальных исходных соединений и не являются их суперпозицией. Исходя из данных ИК-спектроскопии, в исследуемой системе можно выделить изменения, соответствующие образованию смешанной соли, изоструктурной $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$. В исследуемых солях изменяется сетка водородных связей, которая близка к $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$. При $x \geq 0.6$ центры тяжести полос поглощения в области водородных связей смещаются в область более высоких частот в сравнении с $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и более значительно – в сравнении с KH_2PO_4, имеющей трехмерную сетку водородных связей (рис. 37(а)). Это свидетельствует об их ослаблении и коррелирует с увеличением проводимости исследуемых соединений в сравнении с $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (рис. 34). Полосы уширены по сравнению с исходными солями, что свидетельствует о еще большем разупорядочении в структуре. В научной литературе по данным ИК спектроскопии для соединения $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ в области сульфатно-фосфатных тетраэдров (1300-600 $см^{-1}$) обычно не проводится идентификация отдельно SO_4 и PO_4 тетраэдров, а выделяется область 1100-970 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям P=O и S=O связей, а также область валентных колебаний связей S-OH и P-$(OH)_2$ – 920-810 $см^{-1}$ [78]. В соответствии с ИК спектром для индивидуального $CsHSO_4$ полосы в области ~1230, 995, 851 и 625-600 $см^{-1}$ могут быть отнесены к ν_{SO4}, $\nu_{SO4}+\gamma_{OH}$ и δ_{SO4}, соответственно. С ростом x и появлением фосфорсодержащих групп (x=0.9-0.7) происходит появление полос PO_4 тетраэдров, и наблюдается их достаточно близкое соответствие с полосами поглощения β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (рис. 37(б)).



(а) (б)

Рис. 37. ИК-спектры $CsHSO_4$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.6-1) в области валентных и деформационных колебаний: водородных связей (а) и SO_4 и PO_4 – тетраэдров (б) (пунктирная линия-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$)

Сравнение термических свойств показывает, что наименее подвержены дегидратации и наиболее стабильны составы с большим содержанием $CsHSO_4$ (x~0.9) (рис. 38), в то время как в соединениях с $x \leq 0.5$ процесс дегидратации и разложения наблюдается при более низких температурах, что связано с низкой температурой плавления образующегося соединения $CsH_5(PO_4)_2$.

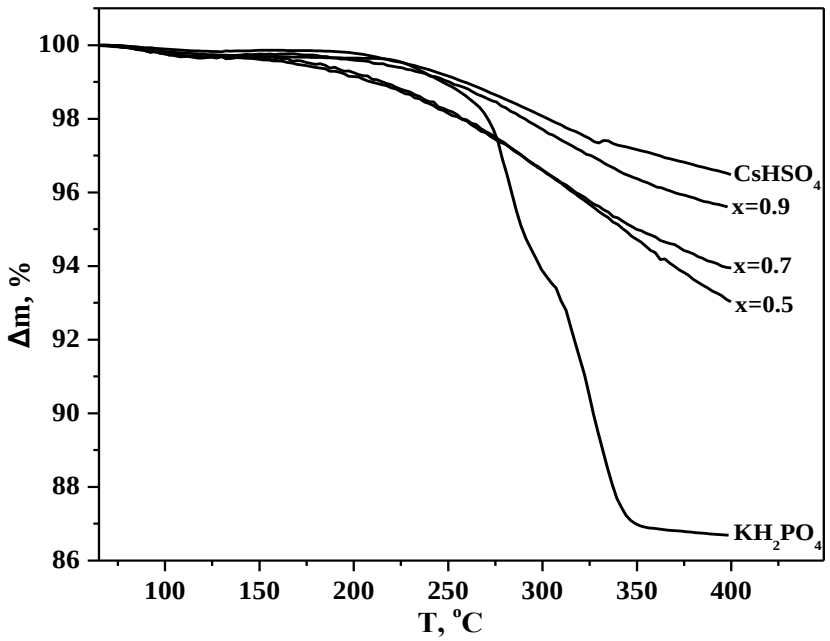


Рис. 38. Данные ТГ для соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x≥0.5

Несмотря на неожиданное изменение фазового состава исследованной системы, образующиеся фазы существуют в системе в течение длительного времени (2 года). Так, для соединения $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.2 с помощью данных РФА подтверждено присутствие в фазовом составе тех же соединений KH_2PO_4, $CsH_5(PO_4)_2$ и незначительной доли K_2SO_4 (рис. 39).

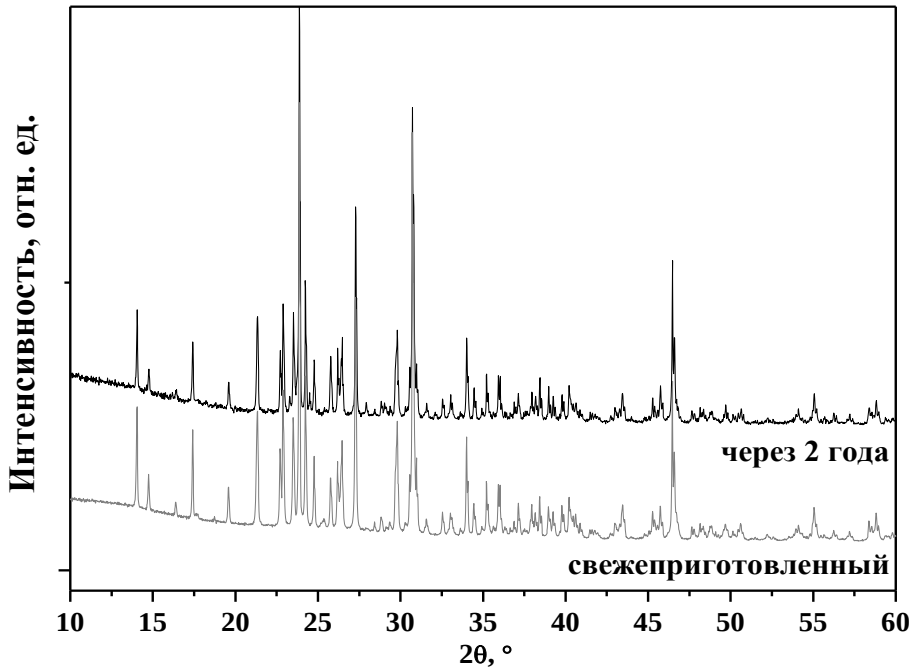


Рис. 39. Данные РФА состава $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.2 при хранении в течение двух лет

Таким образом, в семействе кислых солей щелочных металлов синтезированы соединения сложного состава $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в широком диапазоне x=0.01-0.95 и исследованы их транспортные, термические свойства и фазовый состав [118]. При варьировании мольной доли $CsHSO_4$ наблюдается изменение фазового состава образующихся соединений, причем можно выделить две области: область составов с x=0.05-0.5 и x=0.6-0.95, где имеет место образование преимущественно $CsH_5(PO_4)_2$ и К-содержащей фазы, изоструктурной $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), соответственно. Введение малых добавок $CsHSO_4$ ($x \leq 0.03$) значительно влияет на транспортные свойства соединений, наблюдается увеличение протонной проводимости до 3 порядков величины по сравнению с исходным KH_2PO_4. На рис. 40 представлены итоговые данные изотерм проводимости исследуемой системы при различных температурах в зависимости от образующейся в ней фазы. Показано, что в данной системе образующиеся фазы существенно влияют на физико-химические и транспортные свойства. Проводимость ВТ фазы для исследуемых соединений в диапазоне x=0.5-0.95 остается близкой к $CsHSO_4$. Наиболее высокопроводящими соединениями в НТ фазе являются составы с x~0.7 с проводимостью, как минимум на 2 порядка величины выше значений для области составов x=0.1-0.4. Это обусловлено тем, что при x=0.5-0.95 происходит формирование разупорядоченных фаз соединений на основе $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c) с высокой протонной проводимостью, превышающей как исходные KH_2PO_4 и $CsHSO_4$ в НТ фазе, так и смешанную соль $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$. При значении x=0.5 область существования суперионной фазы расширяется и температура суперионного фазового перехода снижается на ~30°C в сравнении с $CsHSO_4$. Обнаружено, что при введении в KH_2PO_4 $CsHSO_4$ в диапазоне составов x=0.1-0.4 происходит образование соединений с кристаллической структурой, соответствующей $CsH_5(PO_4)_2$, имеющих более низкую протонную проводимость и высокие значения кажущейся энергии активации. При этом при x=0.3-0.4 преимущественно проявляется фаза $CsH_5(PO_4)_2$, в то же время при x<0.3 наряду с $CsH_5(PO_4)_2$ сосуществует фаза

исходного KH_2PO_4, содержание которой уменьшается с ростом x. Наряду с изменениями структурных свойств наблюдается изменение и термической устойчивости образующихся фаз. Показано, что фазы с бóльшим содержанием KH_2PO_4 (x=0.1-0.4) характеризуются меньшей термической устойчивостью, что видно из рис. 40.

Следует отметить, что во всей изученной области составов смешанные соли $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ обладают более высокими значениями НТ проводимости в сравнении с индивидуальными исходными солями, что является весьма важным, интересным фактом и создает перспективы для дальнейших исследований в качестве протонных мембран в среднетемпературном диапазоне.

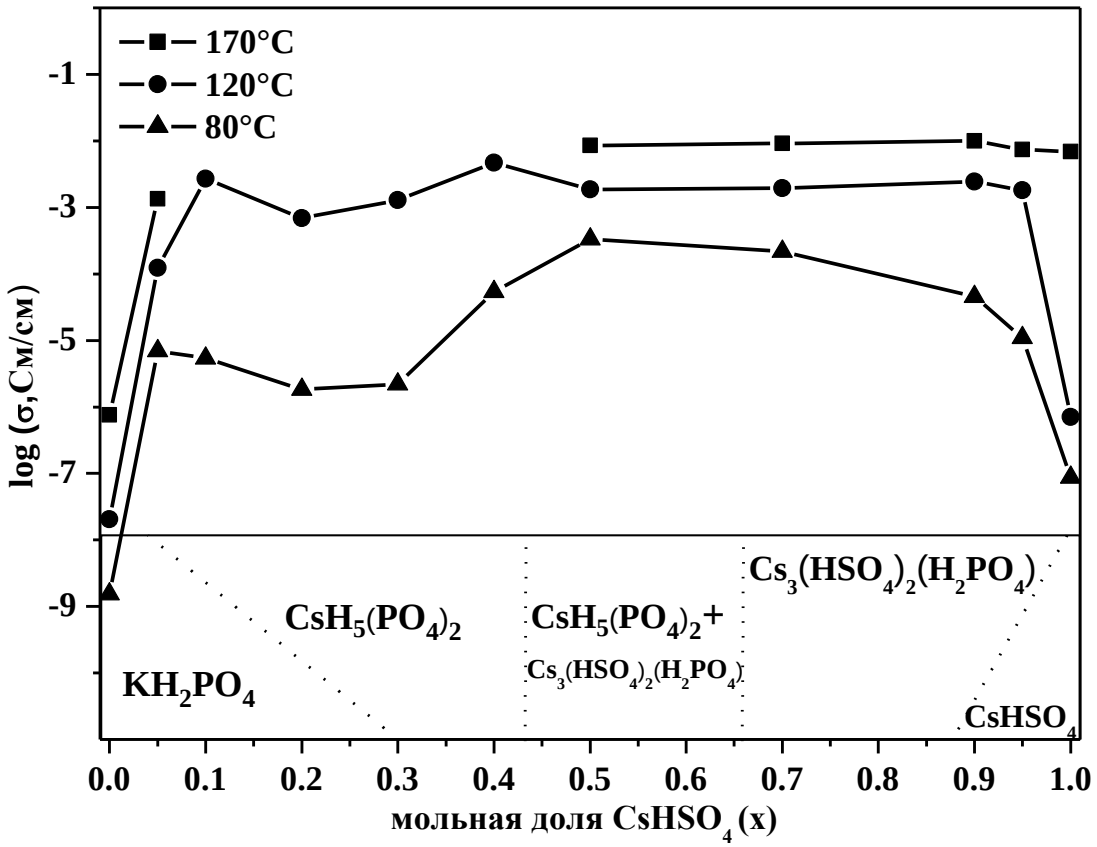


Рис. 40. Изотерма электропроводности соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при температурах 170, 120 и 80°C

3.3. Композиционные электролиты

С целью улучшения транспортных, механических и термических характеристик соединений были исследованы композиционные электролиты на основе ряда солей с высокодисперсными добавками. По результатам исследований системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ были выбраны составы, обладающие наилучшими физико-химическими характеристиками: высокой протонной проводимостью и термической стабильностью. В системе $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в зависимости от состава происходит образование двух различных фаз, значительно отличающихся величиной протонной проводимости. Оптимальными свойствами обладали составы с $x \leq 0.3$ при формировании соединения $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, определяющего высокую протонную проводимость, и $x \geq 0.9$, где имел место рост проводимости на 2 порядка при сохранении структуры исходного KH_2PO_4.

В качестве гетерогенного компонента для синтеза композитов были использованы диоксиды титана, диоксиды кремния с однороднопористой структурой, $S_{уд}$=300 м^2/г и размером пор, $R_{пор.}$=70Å, а также диоксид кремния с каркасной упорядоченной структурой и сквозными цилиндрическими порами с гексагональным упорядочением при $R_{пор}$ ~ 75Å большой удельной поверхностью, $S_{уд}$=520 м^2/г.

Что касается индивидуальной KH_2PO_4, в литературе имеются данные по композиционным системам с гетерогенной добавкой из диоксида кремния и оксида алюминия, где отмечен рост проводимости [28, 29]. В то же время наши исследования показали, что в композитах на основе соли близкого к KH_2PO_4 состава $0.7(0.93KH_2PO_4\text{-}0.07CsHSO_4\}\text{-}0.3SiO_2$ происходит снижение протонной проводимости уже при y=0.3, вследствие диспергирования и роста скорости процесса дегидратации смешанной соли (рис. 41). По данным РФА (рис. 42), в композитах образуются продукты дегидратации KH_2PO_4: $H_6K_4(PO_4)_2P_2O_7$ - промежуточный продукт и KPO_3 - конечный продукт процесса, причем в системах с добавкой с удельной поверхностью 520 м^2/г, дегидратация протекает

более медленно. Поэтому в дальнейшем композиты на основе солей близкого к KH_2PO_4 состава более детально не исследовались.

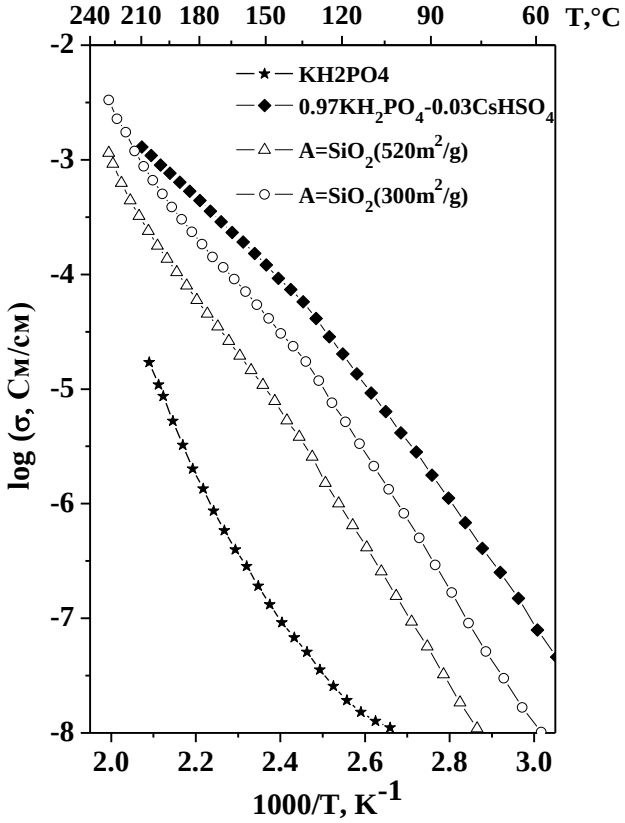


Рис. 41. Температурная зависимость проводимости композитов на основе смешанной соли $K_{0.97}Cs_{0.03}(H_2PO_4)_{0.97}(HSO_4)_{0.03}$ и диоксида кремния с удельной поверхностью 300 м^2/г и 520 м^2/г

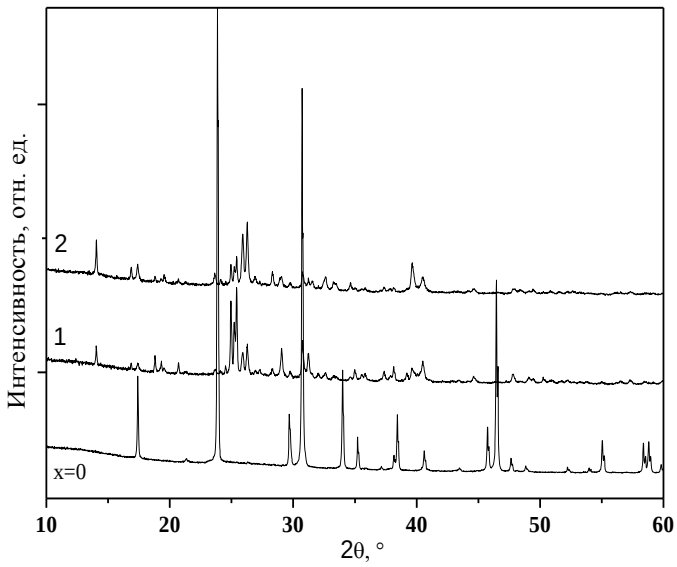


Рис. 42. Рентгенограммы композитов состава $0.7(K_{0.93}Cs_{0.07}(H_2PO_4)_{0.93}(HSO_4)_{0.07}\}$-$0.3SiO_2$ после 3 циклов нагрев-охлаждение (1-SiO_2,$S_{уд}$=300 м^2/г, $R_{пор.}$=70Å, 2-SiO_2,$S_{уд}$=520 м^2/г, $R_{пор.}$=75 Å)

Исследование композитов (1-y){$K_{0.1}Cs_{0.9}(H_2PO_4)_{0.1}(HSO_4)_{0.9}$}-y$SiO_2$ показало, что взаимодействия смешанной кислой соли и высокодисперсной матрицы в данной области составов не происходит. По данным РФА, в композитах реализуется фаза, изоструктурная $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c). Наблюдается снижение интенсивности рефлексов вследствие стабилизации более разупорядоченного состояния фазы на границе раздела, их уширение и появление гало, что свидетельствует о частичной аморфизации соли (рис. 43).

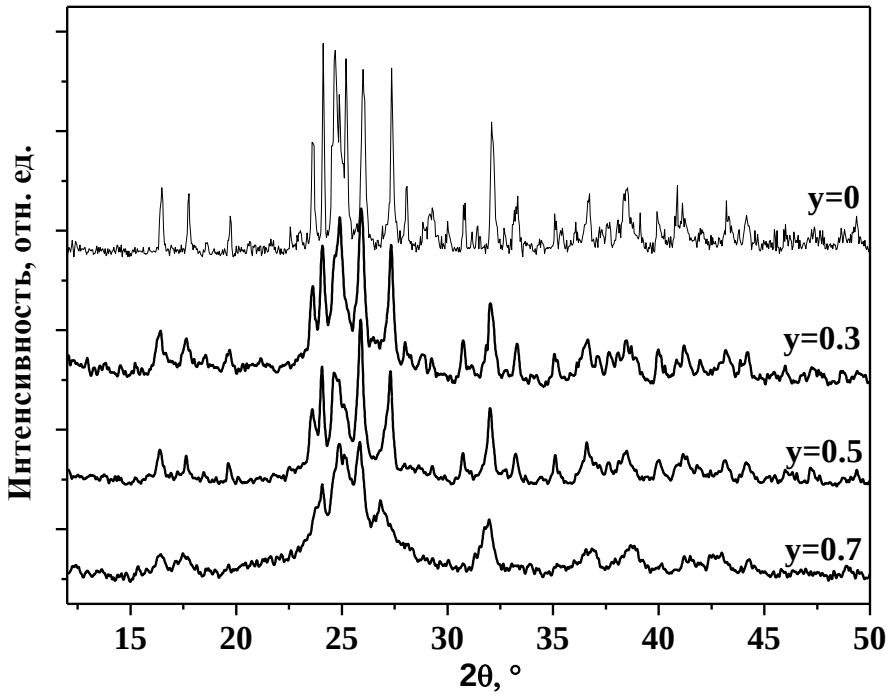


Рис. 43. Рентгенограммы композитов (1-y){$K_{0.1}Cs_{0.9}(H_2PO_4)_{0.1}(HSO_4)_{0.9}$}-y$SiO_2$ при различных содержаниях диоксида кремния

Для данных композитов была исследована зависимость величины протонной проводимости от содержания инертного оксида. На рис. 44 представлены температурные зависимости проводимости композитов различных составов.

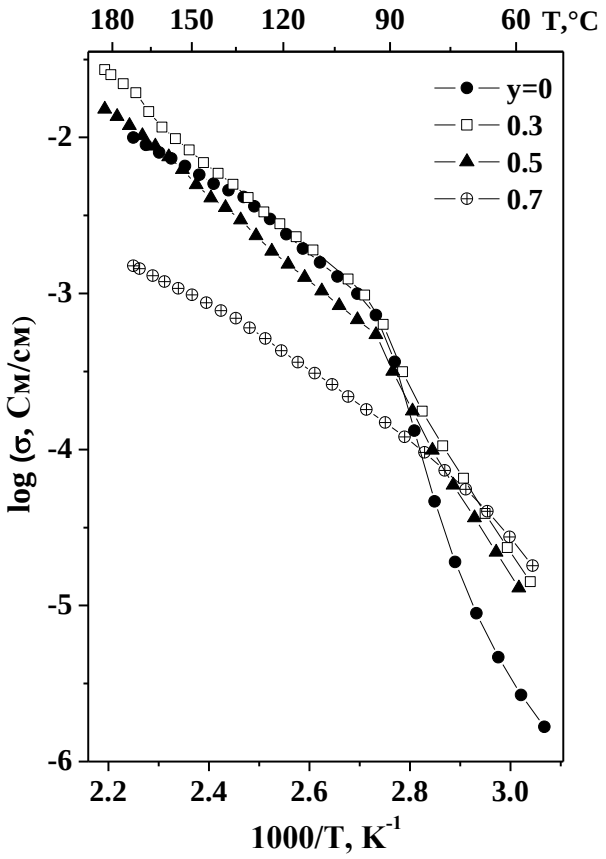


Рис. 44. Температурная зависимость проводимости композитов различных составов (1-y){$K_{0.1}Cs_{0.9}(H_2PO_4)_{0.1}(HSO_4)_{0.9}$}-y$SiO_2$

В композитах наблюдается рост низкотемпературной проводимости в пределах 0.5-1 порядка величины. При росте доли добавки диоксида кремния (x>0.5) происходит снижение высокотемпературной проводимости вследствие эффекта перколяции “проводник- изолятор”, преобладания в составе композита непроводящего компонента. Суперионный фазовый переход в композитах также смещается в область более низких температур, становится еще более размытым и практически исчезает при x>0.7, как это наблюдалось для ряда композиционных систем [90]. Как было показано с помощью данных ДСК, композиты различного состава характеризуются изменением температур фазового перехода и энтальпий плавления: с ростом доли гетерогенного компонента происходит уменьшение температуры и энтальпии фазового перехода, связанной с аморфизацией соли.

Наиболее высокие значения проводимости в широком диапазоне температур наблюдались для состава y=0.3, для которого была показана устойчивость значений в течение длительного времени в изотермическом режиме (рис. 45). Это определило выбор составов композитов с y=0.3 для дальнейшего исследования влияния типа матрицы на транспортные и структурные свойства. Отметим, что составы с x=0.1 и x=0.3 имели близкие транспортные свойства, и для удобства определения структурных характеристик проводилось изучение композитов $0.7(K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7})$-0.3A, где A= TiO_2 и SiO_2 различной пористой структуры.

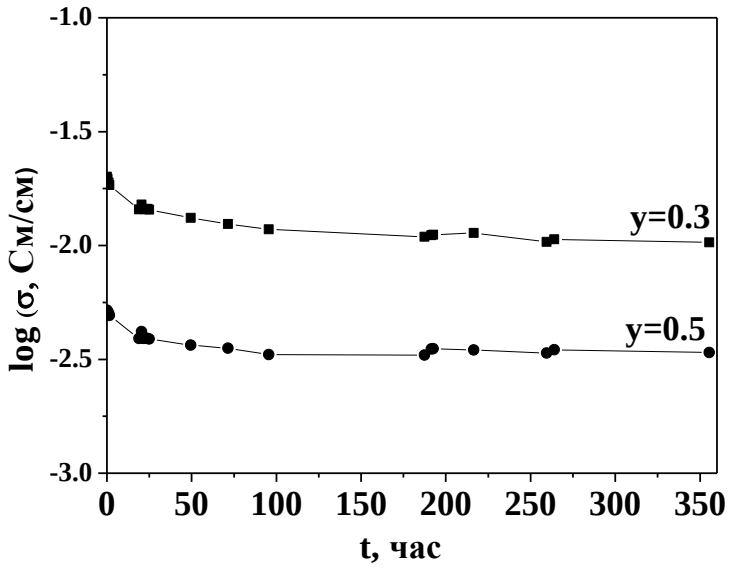


Рис. 45. Зависимость проводимости композитов $(1-y)(K_{0.9}Cs_{0.1}(H_2PO_4)_{0.9}(HSO_4)_{0.1})$-$ySiO_2$ ($S_{уд}$=300 $м^2/г$, $R_{пор.}$=70Å) от времени изотермической выдержки при температуре 180°C

Как видно из рис. 46, введение инертных добавок приводит к незначительному повышению НТ протонной проводимости, что связано с уже реализующейся в данных солях высокой степенью разупорядочения образующейся фазы, изоструктурной $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, и, как следствие, ее высокой проводимостью.

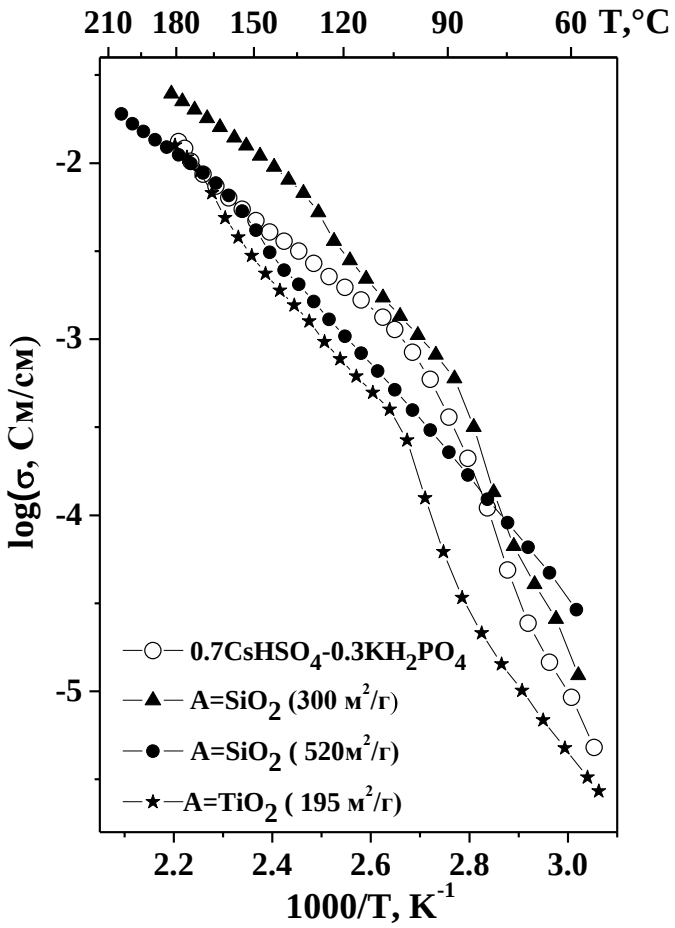


Рис. 46. Температурная зависимость проводимости композитов $0.7(K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7})$-0.3A, A-различные матрицы

Проводимость композитов с TiO_2 снижается, вероятно, вследствие меньшей адгезии соли и оксида. В то же время влияние гетерогенного компонента сопоставимо для систем на основе диоксидов кремния с различным распределением пор. Это существенно отличается от исходных солей $CsHSO_4$ и KH_2PO_4, для которых введение инертных добавок приводит к росту протонной проводимости на несколько порядков величины [28, 29, 85].

Морфологию композиционных протонных проводников исследовали методом электронной микроскопии высокого разрешения. Данный метод позволяет исследовать микроструктуру композита, оценить равномерность распределения компонентов, размер и форму кристаллитов ионной соли, степень заполнения порового пространства инертной матрицы. По данным электронной микроскопии образцов $0.7(K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7})$-0.3A (рис. 47), видно, что нанесенная соль входит в канальную структуру пор, создавая

непрерывные пути для транспорта протона. Имеется некоторая неоднородность в распределении частиц в порах мезопористой матрицы SiO_2, имеются и крупные агрегаты на ее поверхности, поскольку изучаемые составы соответствуют большей объемной доле вводимой соли, чем объем порового пространства мезопористой матрицы. По-видимому, смешанная соль существует как в аморфном, так и кристаллическом состоянии.

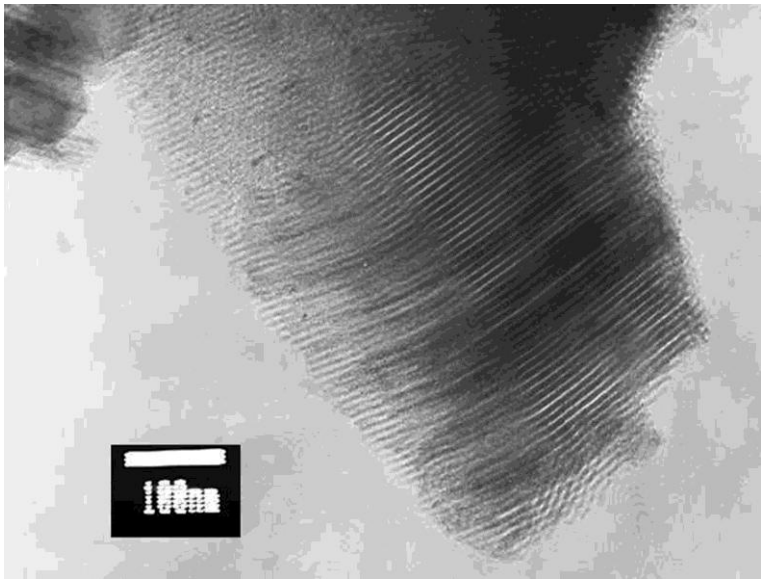


Рис. 47. Электронно-микроскопические снимки для композита состава $0.7(K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7})$-$0.3SiO_2$ ($S_{уд}$=520 м^2/г, $R_{пор.}$=75 Å)

Состояние и размер частиц соли в порах матрицы, исследованные с помощью электронной микроскопии, коррелируют с изменением протонной проводимости в композитах данного состава.

Термическое поведение композитов наряду с высокой протонной проводимостью, является основной характеристикой, определяющей возможность их использования в различных электрохимических устройствах. Введение инертного высокодисперсного оксида в кислую соль приводит к изменению температуры и энтальпии суперионного фазового перехода и разложения. Было исследовано термическое поведение композитов на основе $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ при y=0.3 и различных инертных матриц. Наибольшее смещение температуры фазового перехода в область более низких температур (на 10°C) происходит в композитах на основе SiO_2 с удельной

поверхностью 300 м^2/г (рис. 48). Для композитов данного состава характерно значительное уменьшение энтальпии фазового перехода по сравнению с исходной солью. Эндоэффекты, связанные с процессом дегидратации смешанных солей, наблюдаются в области температур ~ 180°С.

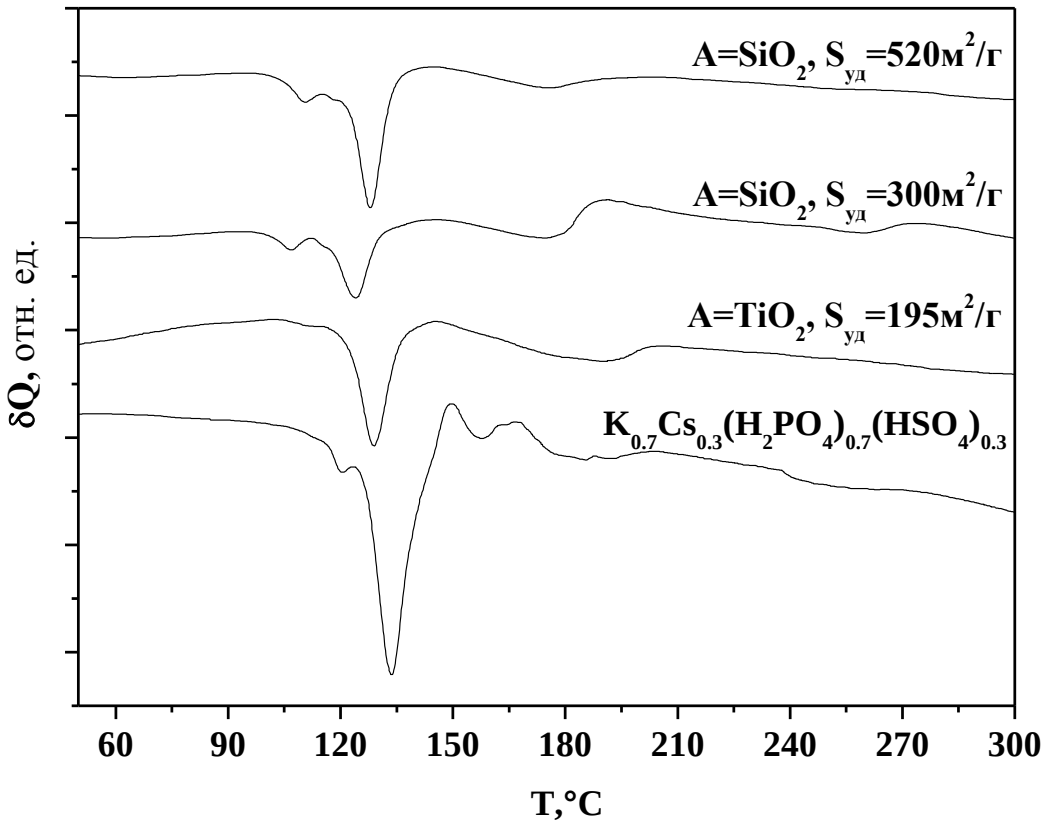


Рис. 48. Данные ДСК для композитов состава $0.7\{K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}\}$-0.3A, где A-различные инертные матрицы

Таким образом, был исследован ряд композиционных систем на основе смешанных солей и диоксидов кремния с различным характером распределения пор. Выделены составы, обладающие высокой протонной проводимостью 10^{-2}-10^{-4} См/см при температурах 80-200°С, механической прочностью и повышенной термической стабильностью при 180-190°С. Данные характеристики делают их перспективными для использования в среднетемпературных электрохимических устройствах, в том числе в топливных элементах.

Выводы

1. Исследованы соединения на основе кислых солей щелочных металлов $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95); определен их фазовый состав и электротранспортные характеристики.
2. Впервые для систем $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x<0.1) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x<0.05) выявлено существенное влияние малых добавок на транспортные свойства CsH_2PO_4, KH_2PO_4 и обнаружен значительный рост низкотемпературной протонной проводимости при сохранении кристаллической структуры исходной фазы, связанный с незначительным ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов.
3. Впервые установлены особенности структурных изменений смешанной соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.15-0.3. Обнаружен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), вплоть до комнатной температуры. Показано существенное влияние влажности на кинетику релаксации высокотемпературной фазы при низких температурах.
4. Показано, что частичное замещение $H_2PO_4^-$ на HSO_4^- в CsH_2PO_4 в области составов x=0.01-0.3 приводит к росту низкотемпературной проводимости на 1-4 порядка величины и исчезновению суперионного фазового перехода при x≥0.15. Показана стабильность высоких значений проводимости (10^{-2} См/см) при 200°C в длительных испытаниях при низкой влажности.
5. Показано, что в системе $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.05-0.5 формируются композиты сложного состава с различным содержанием образующейся фазы $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$), которая определяет их электротранспортные и термические свойства.
6. Показано, что система $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.5-0.95 существует в виде разупорядоченной высокопроводящей калий-содержащей фазы, изоструктурной β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c).

Низкотемпературная протонная проводимость соединений превышает исходные соли $CsHSO_4$, KH_2PO_4 и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ до 2-3 порядков величины и зависит от состава, с максимумом при x=0.7. Определены параметры элементарной ячейки нового соединения состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7).

7. Определены наиболее высокопроводящие составы композиционных электролитов на основе диоксида кремния и системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.7-0.9. Показана стабильность значений проводимости 10^{-2} См/см в условиях длительной изотермической выдержки композитов при 180°C при низкой влажности атмосферы, что создает перспективу для их практического применения.

Список литературы

1. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. В 2 т. Т.2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун.-та, 2010. – 1000 с.
2. Colomban, Ph. Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices- Cambridge / Ph. Colomban // Cambridge Univ. Press, 1992. – 581 p.
3. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, A.N. Khodan et. al // Solid State Ionics. – 2005. –V. 176. - №39–40. - P. 2871–2874.
4. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization / D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Science. - 2004. - V. 303(5654). - P. 68–70.
5. Баранов, А.И. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ / А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина // Письма в ЖЭТФ. - 1982. - Т. 36. - № 11. - С. 381–384.
6. Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications / K.-D. Kreuer // Chem. Mater. - 1996. - V.8. – P. 610-641.
7. Баранов, А. И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость / А. И. Баранов // Кристаллография. – 2003. - Т. 48. - №6. – С. 1081-1107.
8. Solid acids as fuel cell electrolytes / S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I Chisholm, R.B. Merle// Nature. – 2001. - V. 410 (6831). – P. 910–913.
9. Frequency Dielectric Dispersion in the Ferroelectric and Superionic Phases of CsH_2PO_4 / A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics. - 1988. - V. 81. - P. 1147–1150.
10. Mhiri, T. Defect-Induced Smoothing of the Superionic Phase Transition in $Cs_{1-x}M_xHSO_4$ Protonic Conductors: I. Potassium Substitution / T. Mhiri, Ph. Colomban // Solid State Ionics. - 1991. - V. 44. - P. 215–225.
11. Martsinkevich, V.V. Double salts $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Na, K, Rb) as proton conductors / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. - V. 225. - P. 236-240.

12. Preparation of proton conducting ionic glasses in the systems $CsHSO_4$–$MHSO_4$ (M=Na, K, Rb) / K. Tadanaga, Y. Yamashita, A. Hayashi, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 187–189.
13. Characterization of proton conducting $CsHSO_4$–CsH_2PO_4 ionic glasses prepared by the melt-quenching method / T. Sugahara, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. - P. 190–192.
14. Haile, S.M. Structure of $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ – a New Compound with a Superprotonic Phase Transition / S.M. Haile, K.-D. Kreuer, J. Maier // Acta Cryst.- 1995. - V. B51. - P. 680-687.
15. Superprotonic conductivity in $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ / S.M. Haile, G. Lentz, K.D. Kreuer, J. Maier // Solid State Ionics. - 1995. - V. 77. - P. 128-134.
16. Haile, S.M. Single-crystal neutron diffraction study of β-$Cs_3(HSO_4)_2[H_{2-2x}(P_{1-2x}, S_x)O_4]$ (x~0.5) at 15 K / S.M. Haile, W.T. Klooster // Acta Cryst.-1999. - V. B55. - P.285-296.
17. Haile, S.M. Superprotonic conductivity in β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_x(P,S)O_4)$ / S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen // Solid State Ionics. - 1997. - V. 97. - P.145–151.
18. Chisholm, C.R.I. Structure and thermal behavior of the new superprotonic conductor $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Acta Cryst. – 1999. - V. B55. - P. 937-946.
19. Chisholm, C.R.I. Superprotonic behavior of $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ – a new solid acid in the $CsHSO_4$–CsH_2PO_4 system / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Solid State Ionics. - 2000. - V. 136–137. - P. 229–241.
20. Haile, S.M. X-ray diffraction study of $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$, a new solid acid with a unique hydrogen-bond network / S.M. Haile, P.M. Calkins // J. Solid State Chemistry. – 1998. – V. 140. – P. 251-265.
21. Averbuch-Pouchot, M. T. Crystal Structure of $KHSO_4$•KH_2PO_4 / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif // Mat. Res. Bull. – 1980. - V. 15 - P. 427-430.
22. Synthesis and Structure Determination of $Rb_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ and $Rb_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ by X-Ray Single Crystal and Neutron Powder Diffraction /

A. Stiewe, R. Sonntag, S. I. Troyanov et al. // J. Solid State Chem. – 2000. - V. 149. - P. 9-15.

23. Уваров, Н. Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров, В. Г. Пономарёва, Г. В. Лаврова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. - № 7. - С. 772–784.

24. Ярославцев, А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2009. - Т. 78. - №11. – С. 1094-1112.

25. Ярославцев, А.Б. Ионный транспорт в нанокомпозитах / А.Б. Ярославцев // Ж. российского химического общества. – 2009. - Т.53. - №2. - С. 131-141.

26. Пономарева, В.Г. Неорганические среднетемпературные мембраны с протонной проводимостью. Мембраны и мембранные технологии // Под ред. Ярославцева А.Б. - М. Научный мир. - 2013. - С. 169-218.

27. Ponomareva, V.G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on $MeHSO_4$ (Me = Rb, Cs, K) / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova // Solid State Ionics. - 2001. - V. 145. - P. 197-204.

28. Effect of Dispersed Al_2O_3 on the Phase Transitions and Ionic Conductivity of KH_2PO_4 / L.M. Peréz, M. E. Fernández, J.E. Diosa, R. A. Vargas // Revista Colombiana de Fisica. – 2005. - V. 37. - № 1. – P. 86-89.

29. Ramos, J. Study of the phase behavior of KH_2PO_4 with Fe_2O_3 nanopowder / J. Ramos, R. Castillo, R.A. Vargas // Revista Mexicana de Fisica. – 2007. - V. S 53. - P. 229–231.

30. Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres / J. Otomo, N. Minagawa, C. J. Wen et al. // Solid State Ionics. - 2003. - V. 156. - P. 357-369.

31 .Lavrova, G.V. Intermediate-temperature composite proton electrolyte $CsH_5(PO_4)_2/SiO_2$: Transport properties versus oxide characteristic / G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. - 2008. - V. 179. – P. 1170–1173.

32. Пономарева, В.Г. Транспортные свойства протонных электролитов на основе смешанного гидросульфата - фосфата цезия / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова, А. А. Матвиенко // Неорг. материалы. - 2004. - Т. 40. - №7.- С. 721-728.

33. Piao, J. A novel cesium hydrogen sulfate–zeolite inorganic composite electrolyte membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell application / J. Piao, S. Liao, Z. Liang // Journal of Power Sources. – 2009. - V. 193. - P. 483–487.

34. Medium temperature operation of fuel cells using thermally stable proton-conducting composite sheets composed of phosphosilicate gel and polyimide / N. Nakamoto, A. Matsuda, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago // J. Power Sources. - 2004. – V. 138. - № 1-2. – P. 51-55.

35. Chisholm, C. R. I. Superprotonic Phase Transitions in Solid Acids: Parameters affecting the presence and stability of superprotonic transitions in the MH_nXO_4 family of compounds (X=S, Se, P, As; M=Li, Na, K, NH4, Rb, Cs): Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / Chisholm C. R. I. - California Institute of Technology, 2003. – 272 p.

36. Sinitsyn, V. V. Proton-conductivity anisotropy in $CsHSO_4$, and $CsDSO_4$, crystals and its response to hydrostatic pressure / V. V. Sinitsyn, E. G. Ponyatovski'i, A. I. Baranov et al. // Sov. Phys. JETP. – 1991. - V. 73. - №2. – P. 386-393.

37. Phase transitions in superionic protonic conductors $CsHSO_4$ and $CsHSeO_4$ / M. Pham-Thi, Ph. Colomban, A. Novak, R. Blink // Solid State Commun. - 1985. – V. 55. - N.4 – P.265-270.

38. Haile, S. M. Fuel cell materials and components / S. M. Haile // Acta Materialia. – 2003. – V.51. – P. 5981–6000.

39. Yang, B. Stability of the dry proton conductor $CsHSO_4$ in hydrogen atmosphere / B. Yang, A.M. Kannan, A. Manthiram // Mater. Res. Bull. – 2003. - V. 38. - № 4. - P. 691–698.

40. Instability of sulfate and selenate solid acids in fuel cell environments / R.B. Merle, C.R.I. Chisholm, D.A. Boysen, S.M. Haile // Energy Fuels. – 2003. - V. 17. - P. 210–215.

41. Ponomareva, V. Factors affecting the hydrogen reduction kinetics of $CsHSO_4$ / V. Ponomareva, G. Lavrova // Inorg. Mater. – 2009. – V. 45. - №1. - P. 85–89.

42. Effect of water vapor on proton conduction of cesium dihydrogen phosphate and application to intermediate temperature fuel cells / J. Otomo, T. Tamaki, S. Nishida et al. // J. Appl. Electrochem. – 2005. - V. 35. - №9. – P. 865–870.

43 .Dehydration behavior of the superprotonic conductor CsH_2PO_4 at moderate temperatures: 230–260 degrC / Y.K. Taninouchi, T. Uda, Y. Awakura et al. // J. Mater. Chem. – 2007. - V. 17. - №30. - P. 3182–3189.

44. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes / S.M. Haile, C.R.I. Chisholm, K. Sasaki et al. // Faraday Discuss. – 2007. - V. 134. – P. 17–39.

45. Fuel Cells Bulletin. - September 2012. - P.10.

46. Uda, T. Thin-Membrane Solid-Acid Fuel Cell / T. Uda, S. M. Haile // Electrochem. Solid-State Lett. – 2005. - V. 8. - №5. - P. A245–A246.

47. Phase Transition and analysis of AC conductivity data of the $(Cs)_{0.26}(Rb)_{0.74}H(SO_4)_{0.89}(SeO_4)_{0.11}$ / S. Kamoun, M. Gargouri, T. Mhiri, A. Doud // J. Phys. Chem. Solids. - 2003. - V. 64. – P. 161-169.

48. Friezel, M. Bulk phase transitions of cesium hydrogen sulphate initiated by surface processes, grinding or external pressure / M. Friezel, A. Lundén, B. Baranowski // Solid State Ionics. – 1989. – V. 35. – P. 91-98.

49. Baranowski, B. Preparation of different solid $CsHSO_4$ phases by means of sample treatment / B. Baranowski, M. Friezel, A. Lundén // Z. Naturforsch. – 1986. – V. 41A. – P. 733-736.

50. Baranowski, B. On the Phase Transitions of Cesium Hydrogen Sulfate ($CsHSO_4$)/ B. Baranowski, J. Lipkowski, A. Lunden // J. Solid State Chem. – 1995. - V. - 117. - P. 412-413.

51. Boysen, D.A. Superprotonic solid acids: Structure, Properties and Applications: Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / Boysen, D.A. - California Institute of Technology, 2004. – 172 p.
52. Belushkin, A.V. High-resolution neutron powder diffraction studies of the structure of $CsDSO_4$ / A.V. Belushkin, W.I.F. David, R.M. Ibberson, L.A. Shuvalov // Acta Cryst. B. – 1991. – V. 47. – P. 161-166.
53. Москвич, Ю.Н. Исследование ионных движений в гидроселенате цезия методом ЯМР / Ю.Н. Москвич, А.М. Поляков, А.А. Суховский // Физика твердого тела. – 1988. – Т. 30. - №1. – С. 45-54.
54. Colomban, Ph. Influence of thermal and mechanical treatment and of water on structural phase-transitions in $CsHSO_4$ / Ph. Colomban, M. Pham-Thi, A. Novak // Solid State Ionics. – 1987. – V.24. – P.193-198.
55. Фазовая pT-диаграмма протонного суперионного проводника $CsHSO_4$ / Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин, В.В. Синицын и др. // Письма в ЖЭТФ – 1985. – Т. 41. - №3. - С. 114-116.
56. Itoh, K. Structure of Cesium Hydrogensulfate / K. Itoh, T. Ozaki, E. Nakamura // Acta Crystallogr. – 1981. – B37. – P. 1908 – 1910.
57. Chisholm, C.R.I. X-ray structure refinement of $CsHSO_4$ in phase II / C.R.I. Chisholm, S. M. Haile // Materials Research Bulletin. – 2000. V. 35. - 999–1005.
58. Boysen, D.A. High-Temperature Behavior of CsH_2PO_4 under Both Ambient and High Pressure Conditions / D.A. Boysen, S.M. Haile // Chem. Mater. – 2003. – V.15 – P.727-736.
59. Conductivity of Potassium and Rubidium Dihydrogen Phosphates at High Temperature and Pressure / D.A. Boysen, S.M. Haile, L. Hongjian, R. A. Secco // Chem. Mater. - 2004. - V.16. - 693-697.
60. Ramos, J. Study of the phase behavior of chemically doped KH_2PO_4 / J. Ramos, R. A. Vargas // Phys. Stat. Sol. (c) 2. – 2005. - № 10. - P. 3722–3725.
61. Charge dynamics in KH_2PO_4 systematically modified by proton irradiation / J.J. Kweon, K. W. Lee, K.-S. Lee et al. // J. Appl. Phys. – 2011. - V. 110. - 044101

62. O'Keeffe, M. Proton Conductivity in Pure and Doped KH_2PO_4 / M. O'Keeffe, C. T. Perrino // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. - № 28. – P. 211-218.

63. Zouari, N. Structural, vibrational study and superprotonic behavior of a new mixed dipotassium hydrogenselenate dihydrogenphosphate $K_2(HSeO_4)_{1.5}(H_2PO_4)_{0.5}$ / N. Zouari, K. Jaouadi, T. Mhiri // Solid State Ionics – 2006. - V.177. – P. 237 – 244.

64. Jurado, J.F. Raman and structural studies on the high-temperature regime of the KH_2PO_4-$NH_4H_2PO_4$ system / J.F. Jurado, C. Vargas-Hernandez, R.A. Vargas // Revista Mexicana de Fısica. -2012. - V.58. – P. 411–416.

65. Jurado, J.F. High-temperature phase transition in $K_{1-x}(NH_4)_x$ H_2PO_4 / J.F. Jurado, A. Garcia, R.A. Vargas // Solid State Ionics. - 2000. - V.136–137. – P. 985–989.

66. F. D'Yvoire, R. Diament, M. Mariee, and J. Martin, C. R. Acad. Sc. Paris, 257, 1094-1096 (1963).

67. Park, J.-H. High-temperature transformation in KH_2PO_4 and RbH_2PO_4 crystals / J.-H. Park, K.-S. Lee, B.-C Choi // J. Phys.: Condens. Matter. - 2001. - V. 13. - P. 9411–9419.

68. Li, Z. High-temperature thermal behaviors of XH_2PO_4 (X = Cs, Rb, K, Na) and LiH_2PO_3 / Z. Li, T. Tang // Thermochimica Acta. - 2010. - V. 501. - P.59–64.

69. Preparation et Determination Structurale de la Forme Haute Temperature de KH_2PO_4 / C. Falah, L. Smiri-Dogguy, A. Driss, T. Jouini // J. Solid State Chem. – 1998. - V. 141. - P. 486-491.

70. Bronowska, W. High-temperature phenomena in RbD_2PO_4 and CsH_2PO_4 Polymeric transformations or polymorphic phase transitions? / W. Bronowska // Materials Science-Poland. – 2006. - V. 24. - №1. – 229-236.

71. Ortiz, E. On the high-temperature phase transitions of CsH_2PO_4: A polymorphic transition? A transition to a superprotonic conducting phase? /E. Ortiz, R. A. Vargas, B.-E. Mellander // J. Chem. Phys. - 1999. – V. 110. №10. – P. 4847-4853.

72. Lee, K. S. Hidden nature of the high-temperature phase transitions in crystals of KH_2PO_4-type: Is it a physical change? / K. S. Lee // J. Phys. Chem. Solids. – 1996. – V. 57. - №3 – P. 333–342

73. Rapoport, E. High-pressure phase relations of RbH_2PO_4, CsH_2PO_4, and KD_2PO_4 / E. Rapoport, J.B. Clark, P.W. Richter // J. Solid State Chem. – 1978. – V. 24 - №3-4. – P. 423–433.

74. Matsunaga, H. X-ray Structure Study of ferroelectric cesium hydrogen phosphate at room temperature / H. Matsunaga, K. Itoh // J. Physical Society of Japan. - 1980. - V. 486. - P. 2011-2014.

75. Preisinger, A. The phase transition of CsH_2PO_4 (CDP*)* at 505K / A. Preisinger, K. Mereiter, W. Bronowska // Materials Science Forum. - 1994. - V. 166-169. - P. 511-516.

76. Superprotonic Conductor CsH_2PO_4 Studied by ^1H, ^{31}P NMR and X-ray Diffraction / K. Yamada, T. Sagara, Y. Yamane et. al // Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. – P. 557−562.

77. Proton dynamics of CsH_2PO_4 studied by quasielastic neutron scattering and PFG-NMR / A. Ishikawa, H. Maekawa, T. Yamamura et al. // Solid State Ionics. – 2008. - V.179. - №40. – P. 2345–2349.

78. Haile, S.M. Structure and Vibrational Spectrum of β-$Cs_3(HSO_4)_2[H_{2-2x}(P_{1-2x}, S_x)O_4]$ (x~0.5), a New Superprotonic Conductor, and a Comparison with α - $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ / S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen // J. Solid State Chem. - 1998. - V. 139. - P. 373-387.

79. Omi, H. Proton dynamics in the room-temperature phase of $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ studied by ^1H MAS NMR / H.Omi, K. Suzuki, S. Hayashi // Solid State Ionics. - 2007. - V. 178 – P. 1493-1498.

80. Hayashi, S. Proton dynamics in $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ studied by ^1H NMR / S. Hayashi, M. Mizuno // Solid State Ionics. - 2005. - V. 176. P. 745–754.

81. Phase transition in a superprotonic conductor $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ induced by water vapor / S. Takeya, S. Hayashi, H. Fujihisa, K. Honda // Solid State Ionics. - 2006. – V. 177 – P. 1275–1279.

82. Коморников, В.А. Суперпротонная проводимость в монокристалле $Cs_5(HSO_4)_2(H_2PO4)_3$ / В.А. Коморников, В.А. Сандлер, Е.Д. Якушкин // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54. - №11. – С. 2146-2148.

83. Yamane, Y. Superprotonic solid solutions between $CsHSO_4$ and CsH_2PO_4 / Y. Yamane, K.Yamada, K. Inoue // Solid State Ionics. - 2008. – V. 179. - P 483-488.

84. Structure and proton conductivity of mechanochemically treated $50CsHSO_4$•$50CsH_2PO_4$ / A. Matsuda, T. Kikuchi, K. Katagiri et al. // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. - P. 2421–2424.

85. Composite protonic solid electrolytes in $CsHSO_4$-SiO_2 system / V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov // Solid State Ionics. - 1996. - V. 90. - P. 161-166.

86. Ponomareva, V.G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of protonic solid electrolyte in the $CsHSO_4$-SiO_2 system / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // Solid State Ionics.- 1999. - V.118- P. 317-323.

87. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. - 258с.

88. Пономарева, В.Г.Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова // Электрохимия. - 2007. - Т. 43. - С. 547-553.

89. Ponomareva V.G., Shutova E.S./ High-temperature behavior of CsH_2PO_4 and CsH_2PO4–SiO_2 composites / V.G. Ponomareva, E.S Shutova // Solid State Ionics. - 2007. - V. 178. - P. 729-734

90. Ponomareva, V.G. Effect of SiO_2 morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // Solid State Ionics. – 1999. - V. 119. - P.295-299.

91. Ponomareva, V. Controlling the proton transport properties of solid acids via structural and microstructural modification / V. Ponomareva, G. Lavrova // J. Solid State Electrochemistry. - 2011. - V.15. - P. 213-221.

92. Ponomareva, V.G. Influence of dispersed TiO_2 on protonic conductivity of $CsHSO_4$ / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova // Solid State Ionics. - 1998. - V.106. - P. 137-141.

93. Ponomareva, V.G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of the protonic solid electrolyte in the $CsHSO_4$ -SiO_2 system / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // Solid State Ionics. - 1999. - V.118. - P.317-323.

94. Preparation of proton conductive composites with $CsHSO_4$/CsH_2PO_4 and phosphosilicate gel / T. Tezuka, K. Tadanaga, Y. Yamashita et al. // Solid State Ionics. - 2006. - V. 177 - P. 2463-2466.

95. Boysen, D.A. Polymer Solid Acid Composite Membranes for Fuel-Cell Applications / D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile et al. // J. Electrochem. Soc. - 2000. – V. 147. - №10. - P. 3610-3613.

96 Бургина, Е.Б. Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости $CsHSO_4$ и композитов $CsHSO_4$/SiO_2 / Е.Б. Бургина, В.Г. Пономарева, В.П. Балтахинов, В.Г. Костровский // Журнал Структурной химии. - 2005. – Т. 46. - № 4 С. - 630 – 640.

97. Столярова, И.А. Атомно - адсорбционная спектрометрия / И.А. Столярова, М.Ф. Филатова. – Ленинград: Недра, 1981. - 152 с.

98. Огнина, В.А. Методы химического анализа фосфатных руд/ В.А. Огнина. - М. Госхимиздат, - 1961. - 142 с.

99. Вест, А. Химия твердого тела. В 2 т. Т.1. / А. Вест.- М.: Мир, 1988.- 558с.

100. Цыбуля, С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб.пособие / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск: изд-во НГУ, 2008. – 92 с.

101. Соловьева, Л.П. Поликристалл - система программ для структурных расчетов / Л.П. Соловьева, С.В. Цыбуля, В.А. Заболотный. Новосибирск: изд-во ИК СО РАН, 1988. - 122 с.

102. Смит, А. Прикладная ИК-спектрокопия / А. Смит. - М.: Мир, 1982. - 328 с.

103. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. В 2 т. Т. 1. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун.-та, 2000. – 616 с.

104. Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперионной проводимостью в системе CsH_2PO_4-$CsHSO_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. - № 2. – С. 231-238.

105. Краткий справочник по химии / И.Т.Гороновский [и др.]. - 5-е изд., исправл. и доп. – Киев: Наукова думка, 1987. – 829 с.

106. Печковский, В. В. Атлас ИК спектров фосфатов. Ортофосфаты / В. В. Печковский. - М.:Наука. 1981. - 248 с.

107. Marchon, B. Vibrational Study of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 Single Crystals / B. Marchon, A. Novak // J. Chem. Phys. - 1983. - V. 78. - № 5. - P. 2105–2120.

108. Defects, Phase Transitions and Dynamical Disorder in Superionic Protonic Conductors $H_3OUO_2PO_4$•$3H_2O$ and $CsHSO_4$ / Ph. Colomban, J.C. Badot, M. Pham-Thi, A. Novak // Phase Transitions. - 1989. - V. 14. - P. 55–68.

109. Understanding the Conduction Mechanism of the Protonic Conductor CsH_2PO_4 by Solid-State NMR Spectroscopy / G. Kim, F. Blanc, Y.-Y. Hu, C. P. Grey // J. Phys. Chem. C. - 2013. – V. 117. – P. 6504−6515.

110. Yesinowski, J.P. Characterization of Hydrous Species in Minerals by High-speed Proton MAS-NMR / J.P. Yesinowski, H. Eckert, G.R. Rossman // J. Am. Chem. Soc. - 1988. - V. 110. - P. 1367–1375.

111. Philippot, E. The crystal structure of $KH_5(PO_4)_2$ / E. Philippot, O. Lindqvist // Acta Chem. Scand. – 1971. – V. 25. - P.512.

112. О неравноценности Н-атомов в кристаллах $CsH_5(PO_4)_2$ / В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И. Мацичек и др.// Ж. Неорг. хим. - 1981. - Т. 26. - С. 3213 - 3216.

113. Лаврова, Г.В. Поверхностная и объемная проводимость и термодинамические свойства ионной соли $CsH_5(PO_4)_2$ / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2007. - Т. 43. - № 4. - С. 479-486.

114. The hydrogen dynamics of $CsH_5(PO_4)_2$ studied by means of nuclear magnetic resonance / A. Gradisek, B. Dimnik, S. Vrtnik et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V. 23. - № 8.- P.85901-85907

115. Bulk and surface properties of ionic salt $CsH_5(PO_4)_2$ / G.V. Lavrova, E.B. Burgina, A.A. Matvienko, V.G Ponomareva // Solid State Ionics. – 2006. - V. 177. - P.1117-1122.

116. Багрянцева, И.Н. Особенности структурных и транспортных свойств соединений в системе $CsHSO_4$-KH_2PO_4 с высоким содержанием дигидрофосфата калия / И.Н. Багрянцева, Л.А. Дунюшкина, В.Г. Пономарева // Электрохимия. - 2013. Т. 49. - № 1.С. - 57-63.

117. Багрянцева, И.Н. Транспортные и структурные свойства соединений состава (1–x)$CsHSO_4$–xKH_2PO_4 / И. Н. Багрянцева, В. Г. Пономарева // Электрохимия. - 2011. – Т. 47. - № 5. - С. 654–660.

118. Bagryantseva, I.N. Transport and structural properties of (1-x)$CsHSO_4$–xKH_2PO_4 mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. - V. 225. - P. 250–254.