

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

На правах рукописи

Марцинкевич Владислав Викторович

**Изучение влияния катионного и протонного
замещения на электротранспортные и
структурные свойства дигидрофосфата цезия**

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук
Пономарева В.Г.**

Новосибирск 2014

Содержание

| | |
|---|----|
| Содержание | 2 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор | 8 |
| 1.1. Протонные твердые электролиты и области их применения | 8 |
| 1.2. Водородные связи | 12 |
| 1.3. Механизмы переноса протона | 18 |
| 1.4. Протонные проводники семейства MH_2PO_4 | 22 |
| 1.4.1. CsH_2PO_4 | 23 |
| 1.4.2. RbH_2PO_4 | 32 |
| 1.4.3. KH_2PO_4 и NaH_2PO_4 | 35 |
| 1.4.4. Родственные кислые фосфаты $Ba(H_2PO_4)_2$, Cs_2HPO_4 и $CsH_5(PO_4)_2$ | 36 |
| 1.5. Смешанные соли семейства MH_2XO_4 | 38 |
| 1.6. Отклонения стехиометрии протонов в соединениях $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ | 40 |
| 1.7. Постановка задачи | 41 |
| Глава 2. Методика эксперимента и обработка результатов..... | 43 |
| 2.1. Синтез смешанных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ | 43 |
| 2.2. Методы исследования свойств полученных соединений | 44 |
| 2.2.1. Химический анализ..... | 44 |
| 2.2.2. Рентгенофазовый анализ | 45 |
| 2.2.3. ИК и КР спектроскопия..... | 46 |
| 2.2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия | 46 |
| 2.2.5. Измерение проводимости | 47 |
| Глава 3. Строение и свойства двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ | 51 |
| 3.1. $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ | 51 |
| 3.1.1. Структурные характеристики $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ | 51 |
| 3.1.2. Термический анализ $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ | 53 |
| 3.1.3. Электропроводность $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ | 56 |
| 3.2. $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ | 58 |
| 3.2.1. Структурные характеристики $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ | 58 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.2. Термический анализ $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 60 |
| 3.2.3. Электропроводность $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 62 |
| 3.3.1. Структурные характеристики $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 65 |
| 3.3.2. Термический анализ $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 71 |
| 3.3.3. Электропроводность $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 73 |
| 3.3.4. ИК- и КР-спектры двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 75 |
| 3.4. Сравнительный анализ свойств двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 79 |
| 3.5. $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 82 |
| 3.5.1. Структурные характеристики $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 82 |
| 3.5.2. ДСК и ТГ $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 83 |
| 3.5.3. Электропроводность $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ | 85 |
| 3.6. Влияние нестехиометрии протонов CsH_2PO_4 на физико-химические свойства | 88 |
| Заключение | 105 |
| Литература..... | 108 |

Основные обозначения, принятые в тексте

$A(n)$ - предэкспоненциальный множитель,

D_i – коэффициент диффузии i -ых частиц,

e – заряд электрона,

E_a – энергия активации,

F – постоянная Фарадея,

σ – удельная проводимость,

ν_o – частота попыток,

k – константа Больцмана,

m – масса иона,

n – заряд носителя тока,

P – давление,

R – омическое сопротивление,

R – размер пор,

RH – относительная влажность,

T – температура,

$T_{\phi n}$ – температура фазового перехода,

T_{nI} – температура плавления,

V – объем элементарной ячейки,

Z^* – комплексный электрический импеданс.

Введение

Актуальность темы. Ионные соединения с высокой подвижностью протона (твёрдые протонные электролиты) занимают особое место среди твёрдых электролитов в силу уникальности носителя тока, а также благодаря широким возможностям их практического использования в качестве мембран электрохимических устройств. Количество материалов, кристаллических и аморфных, органических и неорганических, где протонный транспорт играет ведущую роль, непрерывно растет. Однако известные на сегодняшний день электролиты не в достаточной мере отвечают всему комплексу требований, предъявляемых к материалам новой техники и технологии. Соединения со структурно-разупорядоченными фазами, для которых характерна высокая проводимость при средних температурах, являются наиболее перспективным классом протонных электролитов. К такому классу протонных проводников относятся кислые соли состава $M_nH_m(XO_4)$ (где $M=Cs, Rb, K$ и NH_4^+ , $X=S, Se, P$ и As).

Первые систематические исследования соединений этого семейства начались после открытия сегнетоэлектрических свойств KH_2PO_4 при низких температурах ($T < 120$ K). В настоящее время низкотемпературные свойства этих солей хорошо изучены. Однако изучение высокотемпературных свойств ($T > 100$ °C) данных соединений в качестве протонных электролитов началось лишь после того, как в 1982 году был открыт фазовый переход для ионной соли $CsHSO_4$ в суперионную фазу с аномально высокой протонной проводимостью $\sim 10^{-2}$ См/см. Возможность быстрого протонного переноса в таких системах связывают с высокой симметрией аниона, возможностью вращения тетраэдрических SO_4 анионов и оптимальной энергией сетки водородных связей.

Среди соединений данного семейства наиболее высокие величины суперионной проводимости проявляют $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 , а также смешанные соли на их основе. Эти соединения представляют значительный

интерес с точки зрения фундаментальных исследований для выявления взаимосвязи между строением кристаллической решетки и параметрами протонного транспорта, изучения механизма протонного переноса, что может служить основой для целенаправленного регулирования свойств данных соединений.

Двойные соли на основе CsH_2PO_4 с замещением по катиону ранее не были систематически исследованы. Изучение систем $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, где $\text{M}=\text{Na, K, Rb}$ и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, представляет фундаментальный интерес с точки зрения понимания кристаллохимических факторов, влияющих на суперионный характер проводимости и фазовых переходов, а также может оказаться важным в практическом плане для использования в различного рода электрохимических устройствах.

В то же время незначительные отклонения от стехиометрического состава, как при избытке $\text{Cs}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$, так и недостатке $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ протонов в кристаллах, очевидно, могут оказывать существенное влияние на транспортные свойства. Проблема изучения физико-химических свойств вблизи стехиометрического по протонам состава солей для кислых солей щелочных металлов типа MH_2PO_4 практически не исследована.

Целью работы является синтез двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (где $\text{M}=\text{Na, K, Rb}$), $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ и изучение влияния катионного замещения на электротранспортные, структурные, термодинамические свойства протонных электролитов и исследование физико-химических свойств CsH_2PO_4 либо $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ вблизи стехиометрического состава по протонам.

Научная новизна работы

1. Впервые синтезированы соединения $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, где $\text{M}=\text{Na, K, Rb}$ и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ и установлена их структура, исследованы электротранспортные свойства.
2. Показано существование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ со структурой CsH_2PO_4 ($\text{P}2_1/\text{m}$) с уменьшением параметров элементарной ячейки при комнатной температуре. Твердые растворы

$\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с замещением $\text{M}=\text{Rb}$ существуют в широкой области составов, $x=0-0.9$; для $\text{M}=\text{K}$ – при $x=0-0.3$; для $\text{M}=\text{Na}$ – при $x=0-0.2$. Область твердых растворов $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ограничена $x=0-0.1$. В высокотемпературной области показано образование твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0-0.4$, изоструктурных кубической фазе CsH_2PO_4 ($\text{Pm}-3\text{m}$) с уменьшением параметров ячейки.

3. Проведен анализ транспортных и термических свойств двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Выявлена высокая протонная проводимость двойных солей и ее взаимосвязь с долей катионной добавки.
4. Показано существенное влияние незначительных отклонений стехиометрического состава по протонам в CsH_2PO_4 и двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ на транспортные и термические свойства. В соединениях с недостатком кислотных центров обнаружено повышение низкотемпературной проводимости и термической стабильности в высокотемпературной фазе в условиях низкой влажности.

Практическое значение работы

1. Получены новые данные по кристаллическим структурам двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Структурные данные по двойным солям $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.1$ и $x=0.4$ включены в базу данных ICDD.
2. Показано значительное влияние малых отклонений стехиометрии протонов в CsH_2PO_4 и двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ на транспортные и термические свойства, что необходимо учитывать при их использовании в качестве мембранных в электрохимических устройствах.
3. Обнаружена повышенная термическая устойчивость суперионной фазы в условиях низкой влажности для ряда составов, что создает перспективы их использования в качестве протонной мембранных.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Протонные твердые электролиты и области их применения

Протонные твердые электролиты играют значимую роль в ионике твердого тела, и в последнее время интерес к таким системам возрастает в значительной степени в связи с реальными перспективами их практического использования в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов, а также других электрохимических устройств.

Семейство кислых солей щелочных металлов привлекает внимание исследователей с того момента, как Барановым был открыт фазовый переход и резкое увеличение протонной проводимости в солях CsHSO_4 и CsHSeO_4 [1]. На рис. 1 представлены температурные зависимости проводимости ряда соединений данного семейства. Видно, что для данных соединений характерны две области проводимости: низкотемпературная (10^{-8} - 10^{-6} См/см) и высокотемпературная с проводимостью 10^{-3} – $6 \cdot 10^{-2}$ См/см, разница между которыми составляет не менее 2-4 порядков величины. Энергия активации высокотемпературной проводимости составляет 0.2-0.4 эВ, в низкотемпературной области – 0.6-1.5 эВ. Это обусловлено наличием характерных для данного семейства кислых солей низкотемпературной и высокотемпературной суперионной фазы. Как правило, низкотемпературные (НТ) фазы характеризуются моноклинной или ромбоэдрической симметрией, высокотемпературные - более высокосимметричные (тетраэдрические или кубические) фазы. Высокотемпературные (ВТ) суперионные фазы кислых солей характеризуются интенсивной либрацией XO_4 тетраэдров и разупорядочением системы водородных связей. Низкотемпературные фазы – упорядочены, и их протонная проводимость обусловлена дефектами: протонными вакансиями в нормальных узлах и водородными связями в междоузлиях.

Протонные твердые электролиты обладают преимущественным переносом ионов водорода, что делает такие системы перспективными в плане использования их в различных электрохимических устройствах. На принципе селективного транспорта протонов работают электрохимический водородный насос, электролизер для получения водорода, мембранный реактор (де)гидрирования углеводородов [2]. На аноде при пропускании постоянного тока через ячейку водород ионизируется, превращаясь в H^+ , который затем переносится через электролит к катоду, где разряжается, при этом выделяется H_2 . Таким способом водород может быть выделен из смеси газов, из разбавленных газов, что, в принципе, невозможно достигнуть другими способами. Проведение реакций гидрирования углеводородов в электрохимическом реакторе с протонным электролитом происходит с большим выходом, превышающим термодинамически равновесные значения. Протонные твердые электролиты находят также широкое применение в водородных газовых сенсорах [3,4]. Определение и мониторинг водорода исключительно важны для многих производственных процессов, идущих с выделением водорода, таких, как синтез аммиака, метанола и других соединений, очистке нефти, производстве полупроводников и др. Протонные электролиты могут быть использованы для создания электрохромных дисплеев [5]

Одной из основных областей применения твердых протонных электролитов являются топливные элементы. Огромный интерес к исследованиям в области создания топливных элементов обусловлен их потенциальной высокой эффективностью, сравнительно малыми размерами и экологичностью с практически полностью отсутствующим вредным влиянием на окружающую среду. Эти достоинства создают перспективы использования топливных элементов не только в области стационарной энергетики (электростанции мегаваттной мощности), но и автономной

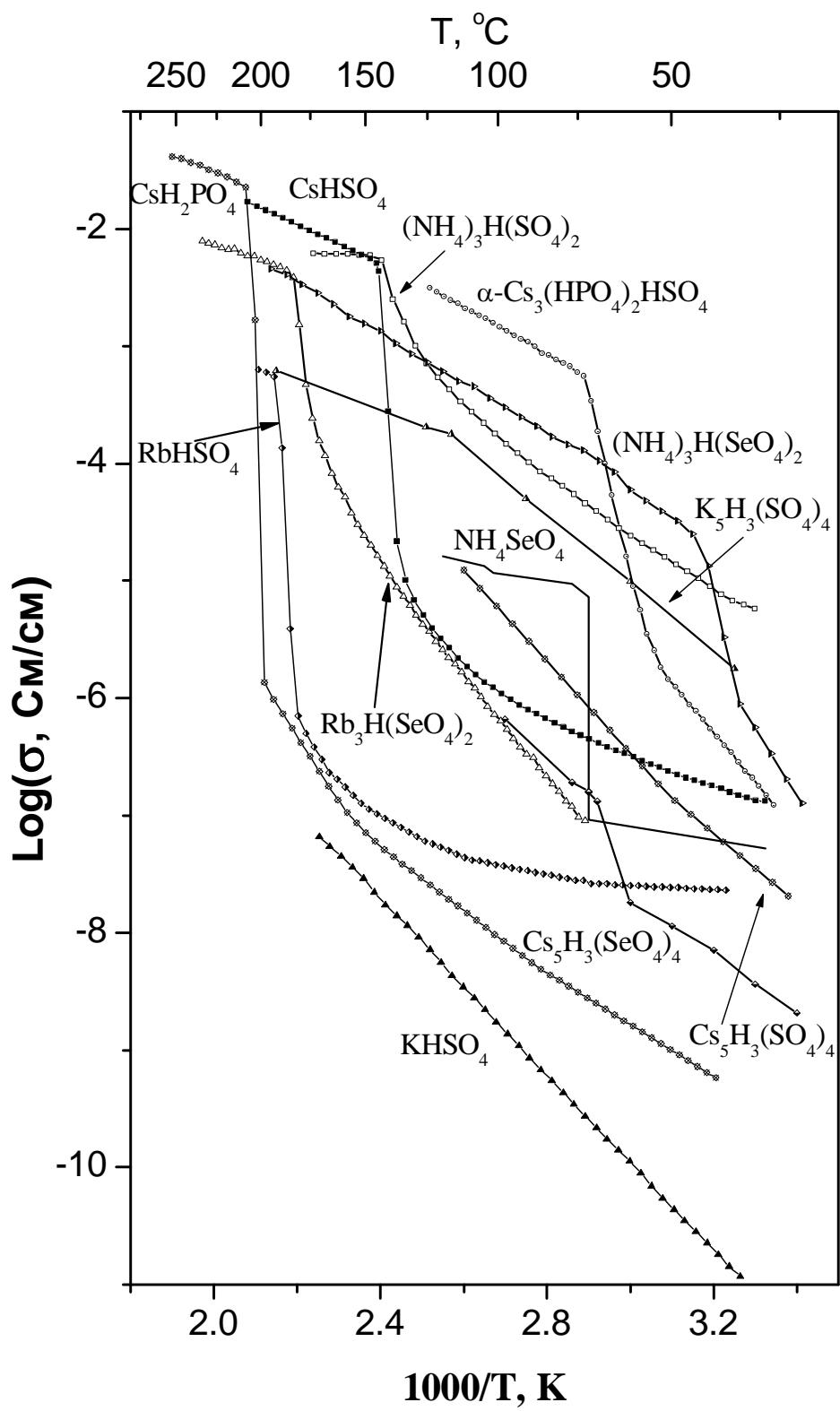
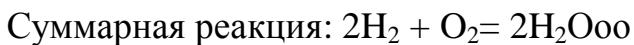


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости семейства кислых солей щелочных металлов [1,6,7,8,9,10,11]

(автотранспорт, компьютерная электроника, мобильная связь, подводные и космические аппараты).

Топливный элемент – это устройство для преобразования химической энергии в электрическую в результате электрохимической реакции различного вида топлива с окислителем. Топливо (например, водород, углеводороды) окисляется на аноде, образуя протоны и электроны. Электролит переносит протоны к катоду, где они реагируют с окислителем (как правило, кислородом), присоединяя электроны. При этом по внешней цепи осуществляется перенос электронов от анода к катоду. Соответствующие реакции можно представить следующим образом[12]:

- На аноде: $2\text{H}_2 = 4\text{H}^+ + 4e$
- На катоде: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$



Электролит, используемый в мембране, должен отвечать целому ряду требований: обладать высокой протонной и низкой электронной проводимостью, низкой газопроницаемостью по отношению к используемому в нем топливу; проявлять высокую химическую стабильность к среде и компонентам топливного элемента (например, электродам); быть механически прочным и сохранять все вышеперечисленные свойства на протяжение длительного срока службы топливного элемента.

Наличие фаз с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей обуславливает высокую подвижность протона в системах на основе кислых солей щелочных металлов, что делает возможным их использование в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов [13,14,15,16,17,18,19]. В настоящее время имеется большое число исследований посвященных топливным элементам протонными мембранными из кислых солей, в частности, CsH_2PO_4 и композитам на его основе, и это направление интенсивно развивается [20,21].

1.2. Водородные связи

Водородная связь - это форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом [22]. Водородная связь по своей природе не является уникальным видом химического взаимодействия – это всего лишь частный случай ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярных взаимодействий, но из-за своей существенной роли она была выделена в отдельную категорию химических связей.

В отличие от ван-дер-ваальсовых сил взаимного притяжения молекул водородная связь отличается направленностью и насыщенностью, т.е. качествами обычных (валентных) химических связей. Водородная связь не сводится к электростатическому притяжению полярных групп A-H и B, а рассматривается как донорно-акцепторная химическая связь. По своим энергиям, обычно 3-8 ккал/моль (0.13-0.35 эВ), водородная связь занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (доли ккал/моль) и типичными химическими связями (десятки ккал/моль) [23].

Несмотря на то, что водородная связь является достаточно слабой в сравнении с другими типами связей (ионными, ковалентными), она существенно влияет на структуру и свойства солей данного типа.

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).

Водородные связи между двумя кислородными атомами могут быть классифицированы по силе взаимодействия, которая характеризуется расстояниями между донором и протоном (O_d -H) и между донором и акцептором (O_d - O_a) (таблица 1). Сила водородной связи увеличивается обратно пропорционально ковалентности связи O_d -H.

Таблица 1. Классификация водородных связей [24,25]

| Сила | Расстояние $O_d\text{-H}$, Å | Расстояние $O_d\text{-O}_a$, Å | Характер |
|---------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 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 кристаллографические эквивалентные позиции, то водородная связь является симметричной; если атомы кислорода не эквивалентны - то асимметричной. На рис. 2 схематически представлены кривые потенциальной энергии водородных связей (E_r) как функции межатомных расстояний. Для сильных симметричных и асимметричных водородных связей протон находится в потенциальной яме и практически не имеется различий в энергиях связи между донором и акцептором(а). 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 (б). Слабые водородные связи обычно асимметричны, и протон находится в потенциальной яме вблизи кислородного донора(в). Слабые симметричные водородные связи, как правило, не наблюдаются.

В кристаллической структуре кислых солей водородные связи обычно образуют пространственную организацию, называемую сеткой водородных связей, в которой на один оксоанион XO_4^- может приходиться от одной водородной связи, как это наблюдается в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [26,27], до четырех, когда все атомы кислорода связаны с водородом. Распределение водородных

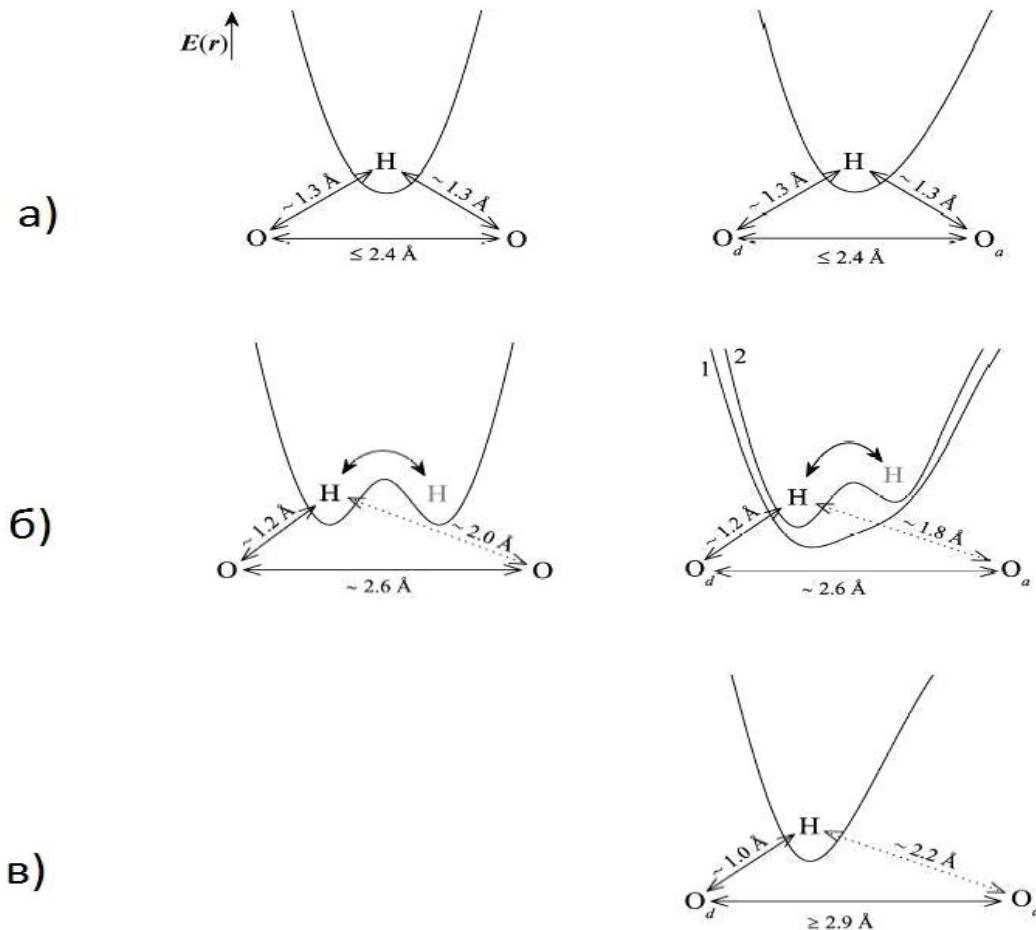


Рис. 2. Схематическое представление симметричных и асимметричных сильных(а), средних(б) и слабых водородных связей(в) [28]

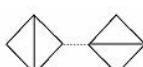
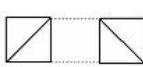
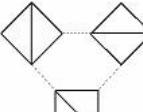
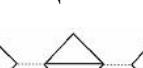
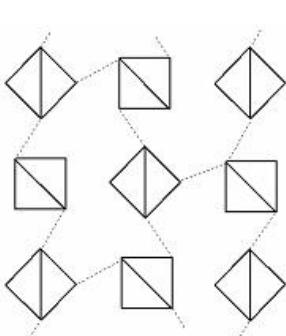
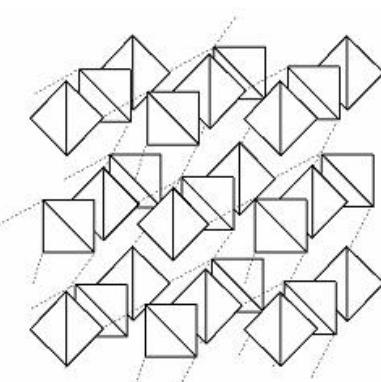
связей может быть представлено 0-, 1-, 2- или 3-мерными сетками в зависимости от плотности водородных связей. За общее правило можно принять, что размерность сетки водородных связей зависит от соотношения протонов и тетраэдрического оксианиона XO_4^- (H^+/XO_4^-). Ноль-мерные сетки водородных связей, в которых только пол атома водорода приходится на оксианион, образуют димеры. Кислые соли с одним атомом водорода на тетраэдр XO_4 могут образовывать одномерные сетки водородных связей и формировать циклические димеры (KHSO_4 [29]), кольца ($\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ [30]) или цепи (CsHSO_4 [31,32,33,34,]). При соотношении 1.5 протона на XO_4 возможно появление двумерных слоев ($\text{Cs}_2(\text{HSeO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [35], $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [36]) И, наконец, тетраэдрические оксианионы XO_4 связаны водородными связями во всех трех измерениях, когда на один оксианион приходит 2 атома

водорода, т.е. все четыре кислорода оксианиона участвуют в образовании водородных связей (KH_2PO_4 [37]). На рис. 3 представлены структуры сеток водородной связи различной размерности и примеры соединений с сеткой водородных связей соответствующей размерности.

Динамическое разупорядочение имеет большое значение для понимания особенностей свойств кислых солей, и, в частности, высокотемпературной протонной проводимости. В большинстве кристаллов протоны, участвующие в образование водородных связей, полностью занимают одну или несколько кристаллографических позиций. Число структурно-эквивалентных узлов решетки, соответствующих суммарной кратности кристаллографических позиций, которые являются энергетически наиболее выгодными для образования водородных связей, равно числу протонов, приходящихся на одну элементарную ячейку. В такой структуре центры водородных связей и их сетка упорядочены.

Концепция динамически разупорядоченной сетки водородных связей была предложена Барановым и Шуваловым [38,39,40,41]. Этот подход заключался в том, что положение центров водородных связей и их ориентация динамически разупорядочены. В кристаллах кислых солей положение протона может не совпадать с центром водородной связи, т.к. водородная связь описывается двухминимумным потенциалом, в котором происходит дополнительное разупорядочение протона локализован в двух не обязательно структурно-эквивалентных позициях. Поэтому важно различать разупорядочение протонов в двухминимумном потенциале водородной связи и разупорядочение положений самих водородных связей. Детальные структурные исследования показали, что разупорядочение сетки водородных связей наблюдается в кристаллах, где число атомов водорода, приходящихся на элементарную ячейку, меньше суммарной кратности позиций, являющихся энергетически выгодными для образования водородной связи (таких, как MH_2XO_4 , MHO_4) [23]. В кристаллах с разупорядоченной подрешеткой атомов водорода наблюдается разупорядочение (позиционное и

Таблица 2. Размерность сеток водородной связи и их представление

| Размерность | Сетка | H/XO ₄ | Пример соединения |
|-------------|---|-------------------|---|
| 0 | Димер  | 0.5 | K ₃ H(SO ₄) ₂ |
| 1 | Циклические димеры  | 1 | KHSO ₄ |
| | Кольца  | | Cs ₂ Na(HSO ₄) ₃ |
| | Цепи  | | CsHSO ₄ |
| 2 | Слои  | 1.5 | Cs ₂ (HSeO ₄)H ₂ PO ₄ Cs ₂ (HSO ₄)H ₂ PO ₄ |
| 3 | Трехмерная сетка  | 2 | KH ₂ PO ₄ |

ориентационное) сетки водородных связей. В случае динамического беспорядка происходит делокализация водородных связей. Суперионный фазовый переход имеет сегнетоэластическую природу. Он сопровождается повышением симметрии кристалла и динамическим разупорядочением системы водородных связей, упорядоченной в низкосимметричных фазах. При нагревании кислых солей усиливаются либрации оксоанионов между эквивалентными кристаллографическими позициями, с одновременным разрывом водородных связей и образованием новых, что приводит к суперионному фазовому переходу. Динамическое разупорядочение оксоанионных тетраэдров в ВТ фазе создает возможность существования нескольких возможных положений тетраэдрических ионов и вызывает разупорядочение сетки водородных связей; при этом число протонов значительно меньше числа возможных свободных мест. На рис. 3 представлены упорядоченная и разупорядоченная сетки водородных связей низко- и ВТ фазы CsH_2PO_4 . Видно, что в плоскости водородных связей в НТ моноклинной фазе на один фосфатный тетраэдр приходится две водородные связи (сплошные линии), тогда как в разупорядоченной кубической на фосфатный тетраэдр приходится 4 водородных связи (при трехмерном представлении на фосфатный тетраэдр придется 6 связей) [28].

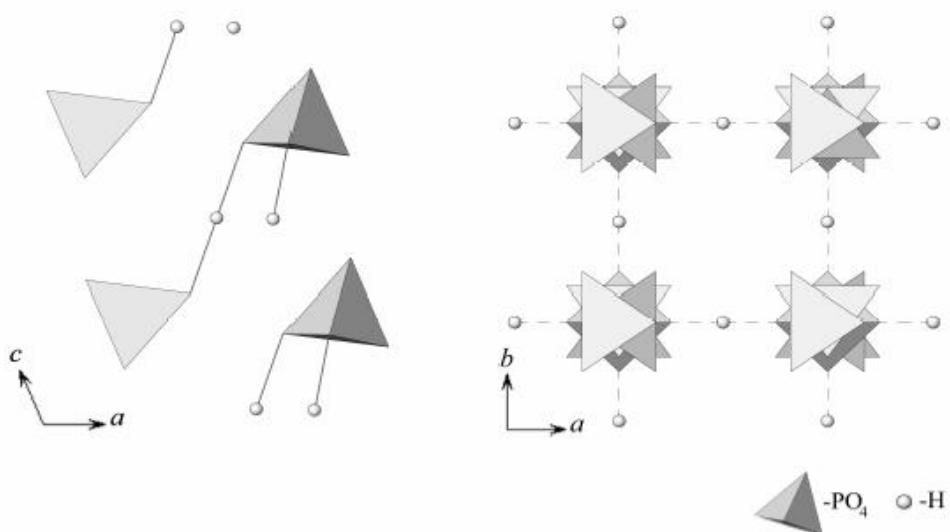


Рис. 3. Схематическое представление структуры CsH_2PO_4 в НТ моноклинной (слева) и ВТ кубической (справа) фазах

1.3. Механизмы переноса протона

В протонных проводниках существуют различные механизмы переноса протона. В качестве основных рассматривают два: экипажный механизм (или, иначе, модель «перевозчика» или «переносчика») и механизм Гротгуса (рис. 4).

Экипажный механизм был предложен Кроером, Рабенау и Веппнером [42]. В данном механизме транспорт протона осуществляется диффузией полиатомных групп, содержащих протон (таких как NH_4^+ , H_3O^+ и др.) по сетке из нейтральных молекул (NH_3 , H_2O) в объеме кристалла в приложенном электрическом поле [43]. При этом происходит и обратная миграция нейтральных экипажных молекул под действием градиента концентрации. Энергия активации в данном случае состоит из энергии движения экипажного иона-носителя и энергии перестройки сетки нейтральных молекул. Это приводит к большим значениям предэкспоненциального множителя σ_0 в уравнении проводимости $\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$. Описанная модель базируется на том, что большое число экспериментальных факторов указывает на высокие значения σ (при комнатной температуре) в соединениях, содержащих на ряду с протонами, молекулы воды и аммиака. Таким образом, диффузия протонного заряда определяется молекулярной диффузией переносчика. Перенос протона по экипажному механизму возможен в случае слабой связи с кристаллическим окружением. Однако это приводит к низкой термической стабильности, т.к. деградация материала происходит при низких температурах.

Экипажный механизм является самым распространенным механизмом транспорта протона и встречается в ряде протонных проводников со слабыми водородными связями, таких как Nafion, в котором ионы H_3O^+ перемещаются вдоль сульфоновых функциональных групп ($-\text{SO}_3^-$) в полимерной матрице.

Для экипажного механизма наличие сильных H-связей служит тормозящим фактором, ибо препятствует свободной миграции полиатомных ионов.

Однако в некоторых системах, несмотря на установленные данные по переносу имеются сомнения относительно реальности экипажного механизма [43]. Так, например, в уранилфосфате время переноса протона не менее 10^{-9} с, в то время как время жизни иона оксония H_3O^+ порядка 10^{-12} с [44]. Наряду с этим можно ожидать стерических затруднений при диффузии таких больших ионов, как, например, ион оксония.

Механизм Гrottгуса или эстафетный механизм аналогичен механизму, предложеному Гrottгусом [45,46] для объяснения протонного переноса в растворах. Этот механизм включает в себя две стадии, иногда выделяемые в отдельные механизмы: реориентация молекулы с разрывом водородных связей между этой молекулой и кристаллической решеткой и перескок протона вдоль водородной связи от одной молекулы к другой вследствие туннелирования или термической активации. Считается, что в суперпротонниках, таких как CsHSO_4 [28] и CsH_2PO_4 [47], транспорт протона в суперионных фазах осуществляется по этому механизму. В них происходит либрация оксоаниона между кристаллографическими эквивалентными позициями, а протон перемещается вдоль водородной связи к другому оксоаниону. Как правило, в этих системах лимитирующей стадией является перенос протона, т.к. было показано, что реориентация происходит с частотой 10^{12} Гц, а перескок протона – 10^9 Гц [48,49,50].

Механизм Гrottгуса требует развитой системы водородных связей для создания непрерывного пути для протона. При этом для осуществления транспорта протона по данному механизму необходимо, чтобы число потенциальных водородных связей было существенно больше числа протонов, присутствующих в системе. Наличие такой системы может служить аргументом в пользу модели Гrottгуса в случае высокой протонной проводимости. Однако наличие сетки водородных связей не является обязательным условием для высокой протонной проводимости, например, кристаллы льда или KH_2PO_4 с развитой сеткой водородных связей не являются суперионными проводниками.

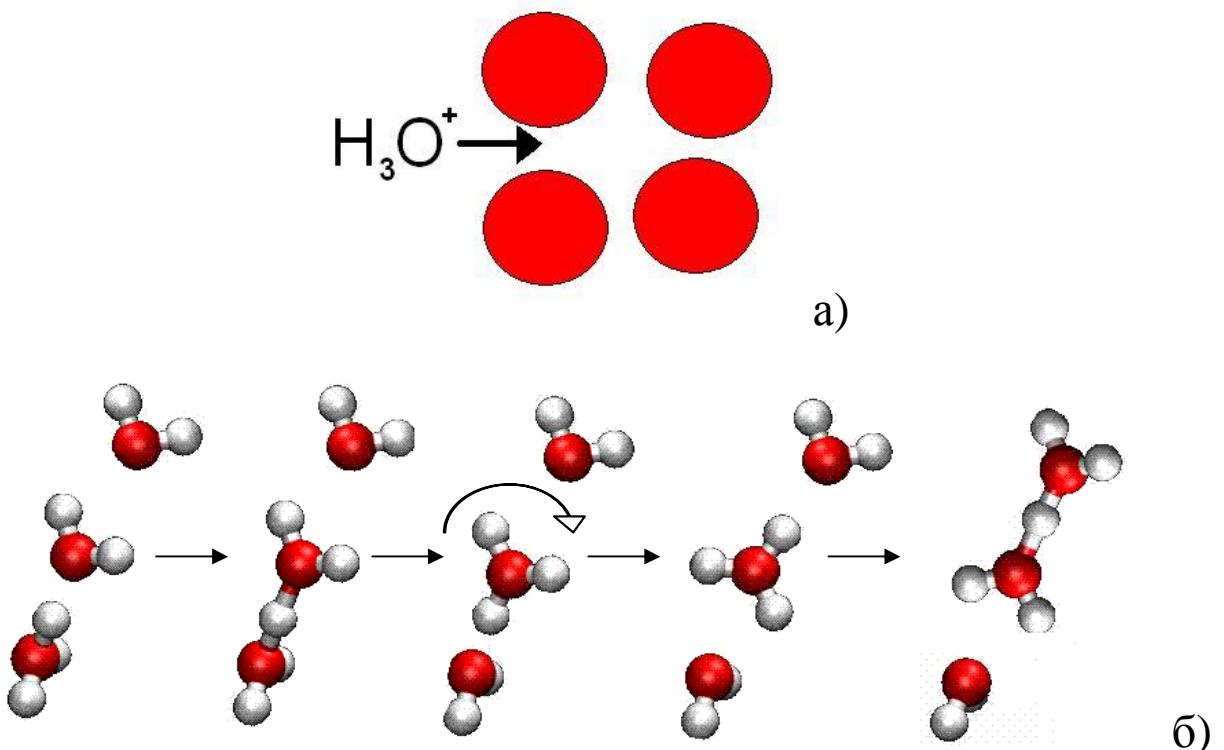


Рис. 4. Основные механизмы переноса протона. Экипажный механизм (а) и механизм Гrottгуса (б)

Существует прямой метод, с помощью которого можно сделать выбор между двумя механизмами проводимости. В случае экипажного механизма замещение ионов оксония на группы NH_4^+ должно приводить к увеличению числа переносчиков вследствие большей стабильности катионов NH_4^+ и увеличению их собственной подвижности вследствие уменьшения силы водородных связей. С другой стороны, данное замещение осложнит протонный перенос по механизму Гrottгуса, поскольку возрастает энергия активации процесса переноса протона от аммониевого катиона к аниону. Примерами соединений, в которых экспериментально был показан перенос протона по механизму Гrottгуса, являются $\text{D}_3\text{OZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{OM}(\text{SO}_4)_2$ (где $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$) [43,51]

Однако до настоящего времени вопрос о механизме протонного транспорта во многих соединениях остается дискуссионным. Кроме того, механизм переноса даже в одном соединении может изменяться под

действием внешних сил, как это было найдено для $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [52], в котором при увеличении давления экипажный механизм сменяется эстафетным.

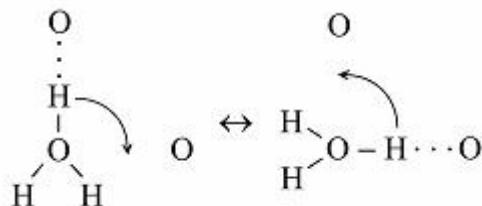
Для протонного транспорта в суперионных фазах кислых солей необходим перенос протонов вдоль водородных связей и разрыв этих связей, поэтому симметричные водородные связи средней силы и большей длины являются предпочтительнее сильных и слабых.

Кроме двух основных механизмов переноса протона, можно отметить еще несколько.

- Перескок протона от одной молекулы или структурной группы к другой вдоль водородной связи из одного минимума двойной потенциальной ямы в другой. Этот механизм был предложен для высокотемпературных протонных проводников – транспорта в H_3O^+ и NH_4^+ - β -глиноземах [53,54,55]. Этот же механизм широко распространен в кислых солях, таких как KH_2PO_4 , которые и определяют его сегнетоэлектрическую природу [28].



- Молекулярная реориентация или дипольная реориентация, при которой транспорт протона осуществляется от одной молекулы за счет ее либрации или поворота к другой. Такая модель переноса была изначально предложена для льда, однако также наблюдается и в кислых солях [28].



- Туннелирование протона от одной молекулы воды к другой и т.п. Как известно, вероятность туннелирования повышается для более легких частиц, и для протона такой механизм вполне реален. Считается, что именно так переносится протон в большинстве биоактивных молекул.

Такой же механизм был предложен для кристаллов CsHSO_4 [56,57], однако последующие работы этого не подтвердили [58].

Механизм переноса протона в низкотемпературной фазе дигидрофосфата цезия также до конца не ясен. Вероятно, свой вклад в транспорт протона в разной степени вносят как механизм Гrottгуса, так и его отдельные составляющие: перескок протона и реориентация оксоаниона. [47,59,60]

1.4. Протонные проводники семейства MH_2PO_4

Семейство соединений с общей формулой $\text{M}_m\text{H}_n(\text{PO}_4)_p$ представляет собой большой класс кислых солей, многие из которых относятся к суперпротонным проводникам благодаря обнаруженным у них фазовым переходам в высокотемпературную фазу с высокой протонной проводимостью. Благодаря высокой протонной проводимости большинство этих соединений в последнее время активно исследуется как протонные электролиты для мембран водородных топливных элементов.

За последние 20 лет в литературе появилась большое количество работ по изучению свойств кислых солей $\text{M}_m\text{H}_n(\text{PO}_4)_p$. Наиболее исследованным остается семейство MHXO_4 . после того, как Барановым с сотрудниками была открыта высокая протонная проводимость солей данного семейства [61]. В то же время значительный интерес проявляется и к другим семействам, таким как $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$, $\text{M}_5\text{H}_3(\text{XO}_4)_4$ и др. Мы рассмотрим подробнее семейство MH_2PO_4 и другие кислые соли, исследованные в работе.

Сегнетоэлектрические свойства кислых фосфатов и арсенатов изучались достаточно давно. Эти материалы стабильны при температурах до 500К и зачастую даже выше. Водородные связи играют определяющую роль в образовании сегнетоэлектрической фазы, т.к. в этих соединениях наблюдается большой изотопный эффект температуры фазового перехода в паразелектрическую фазу ($\sim 100\text{K}$) при замене атомов водорода на дейтерий.

При переходе из сегнетоэлектрической фазы в паразелектрическую протоны перестают быть упорядоченными и становятся статистически распределены в двухминимумном потенциале водородной связи относительно ее центра (о чем было подробнее рассказано выше).

Водородные связи в кислых солях данного семейства обычно имеют длину 2.4-2.6 Å, т.е. достаточно сильные. Они могут быть эквивалентными, как в KH_2PO_4 , или отличаться друг от друга, как в CsH_2PO_4 , где присутствует короткая разупорядоченная связь длиной 2.47 Å и более длинная упорядоченная – 2.54 Å [62]. Проводимость кислых солей данного семейства при обычных условиях порядка 10^{-8} См/см, энергии активации составляют 0.41 и 0.9 эВ в высокотемпературных фазах, соответственно.

1.4.1. CsH_2PO_4

В семействе дигидрофосфатов щелочных металлов соли CsH_2PO_4 и RbH_2PO_4 обладают суперионными фазами, причем CsH_2PO_4 проявляет одну из самых высоких величин проводимости в высокотемпературной (ВТ) фазе ($6 \cdot 10^{-2}$ См/см). CsH_2PO_4 характеризуется наличием 2-х моноклинных фаз (см. таблица 2).

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению высокотемпературного поведения CsH_2PO_4 , долгое время в литературе не было единого мнения о суперионных фазовых переходах в этом соединении и о его физико-химических свойствах. Было показано, что соединение достаточно чувствительно к относительной влажности атмосферы, условиям приготовления, хранения и проведения экспериментов, размеру частиц, наличию микропримесей и адсорбированной воды на поверхности CsH_2PO_4 . В этой связи и данные по проводимости разных авторов существенно отличались, а порой противоречили друг другу. Все авторы сходились во мнении, что при температуре 230°C проводимость дигидрофосфата цезия резко возрастает, однако причины роста электропроводности

рассматривались неоднозначным образом (рис. 5). Так, наличие суперионного перехода в CsH_2PO_4 при измерении проводимости монокристаллов было предложено А.И. Барановым с сотрудниками [38]. Однако ряд авторов, включая и недавние работы, связывало увеличение проводимости не с фазовым переходом, а с потерей воды вследствие термического разложения.

Первоначально данные термического анализа в работах также сильно отличались между собой. На рис. 6. приведены в качестве примера данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) некоторых авторов. Так, Рашкович сообщала о существовании двух структурных фазовых переходов при 230 и 256°C до температуры разложения, которое начинается при 300°C [63]. По данным Нирши [64] тепловые эффекты при 220 и 255°C соответствуют ступенчатому разложению до $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (175-225°C), а затем до CsPO_3 (235-285°C).

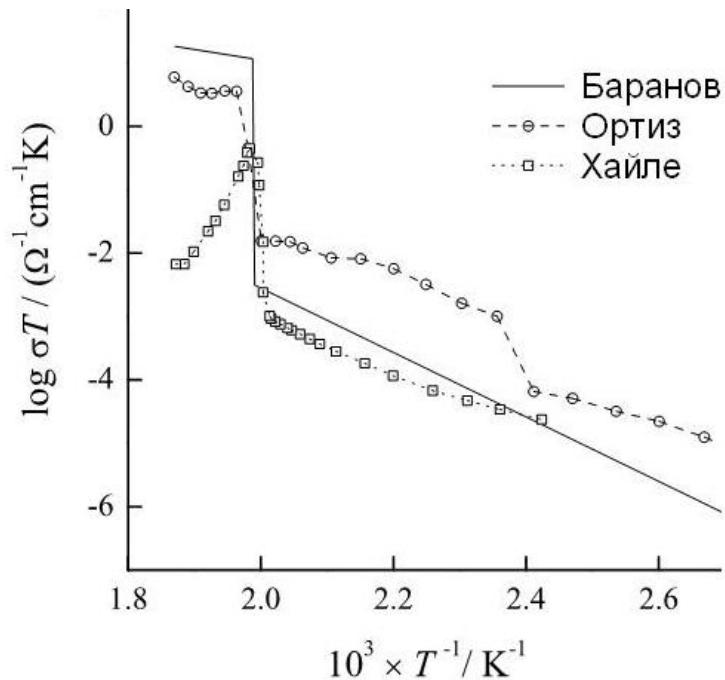


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости CsH_2PO_4 по данным ранних работ Баранова [38], Ортиз [66] и Хайлे [65].

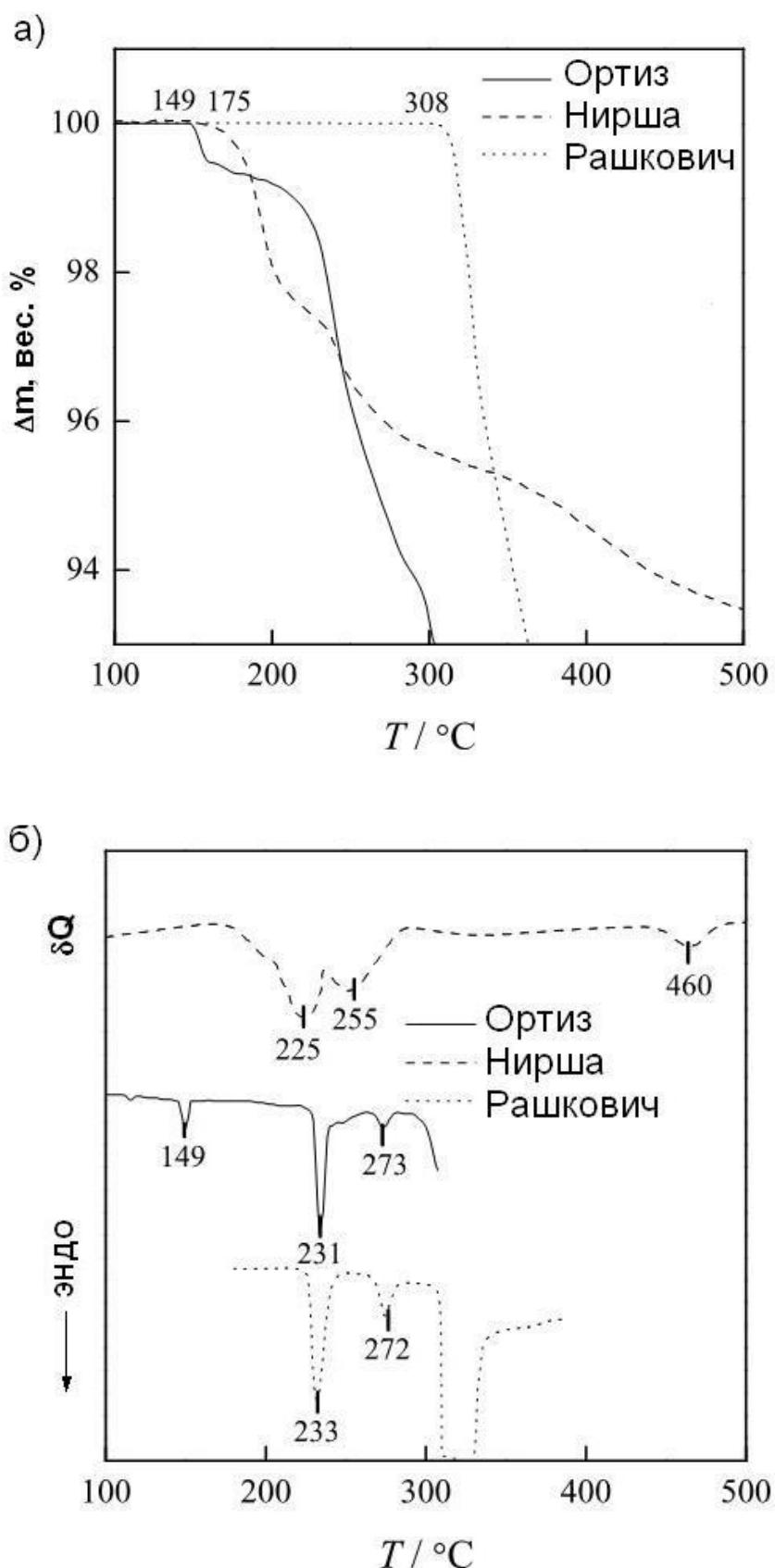


Рис. 6. ТГ(а) и ДСК(б) CsH_2PO_4 по данным ранних работ Ortiz [66], Нирши [64] и Рашкович [63].

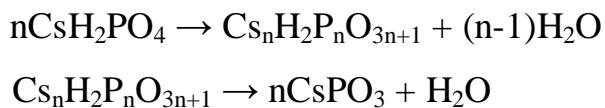
В работе Ортиз [66] говорится, что в относительно сухой атмосфере не наблюдается суперионного фазового перехода, но имеет место процесс дегидратации соли, и при длительной выдержке при 260°C - значительное падение проводимости. Некоторые исследования ДСК указывают на наличие двух полиморфных переходов при 149°C (квази-необратимый) и 230°C (обратимый), с разложением при температуре выше 250°C [67], что хорошо согласуется с данными Рашкович. Это различие свойств в работе [68] объясняется тем, что происходящая в сухой атмосфере дегидратация CsH₂PO₄ при T>230°C приводит к образованию ди-, три- и полимеров и снижению проводимости.

Кроме различия в данных ДСК, на основе анализа результатов импедансной спектроскопии дигидрофосфата цезия, предложенного Парком [69], был также сделан недостаточно обоснованный вывод об отсутствии суперионного фазового перехода. Однако данные исследования комплексного импеданса проводились на относительно низких частотах (1 Гц - 3 МГц), при которых объемную проводимость можно было лишь оценить экстраполяцией в область высоких частот. Не достаточно корректно были оценены и данные высокотемпературного рентгенофазового анализа [70], где самый интенсивный пик был интерпретирован как рефлекс продукта дегидратации – Cs₂H₂P₂O₇ из-за близости данного рефлекса с наиболее интенсивным пиком высокотемпературной фазы дигидрофосфата цезия.

В настоящее время после многочисленных исследований различными методами (ДСК, РФА, оптической микроскопии и импедансной спектроскопии) [68, 28, 71] надежно установлено, что CsH₂PO₄ имеет суперионный фазовый переход в высокопроводящую кубическую фазу. Одним из наиболее очевидных доказательств существования фазового перехода является прямое наблюдение методом оптической микроскопии (рис. 7). При комнатной температуре (до нагревания) видна оптически анизотропная моноклинная низкотемпературная (НТ) фаза дигидрофосфата цезия (рис. 7 а) [67]. При нагревании до 245°C (рис. 7 б – д) появляется новая,

оптически изотропная (и поэтому черная на фотографиях) кубическая фаза. После охлаждения до комнатной температуры (рис. 7. e) наблюдается обратный переход в оптически анизотропную моноклинную фазу, с небольшими следами повреждения монокристалла в виде незначительного растрескивания. Обратимая природа наблюдавшихся переходов является убедительным доказательством полиморфного фазового перехода. При суперионном фазовом переходе происходит резкое увеличение проводимости на 4 порядка (10^{-6} - $2 \cdot 10^{-2}$ См/см), энталпия фазового перехода составляет 11.6 ± 0.6 кДж/моль, энтропия 22.5 ± 1.1 кДж/моль·К [71].

Процесс разложения CsH_2PO_4 , как правило, протекает в две стадии. На первой стадии (235°C) идет образование димера $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а на второй (260°C) - полимеризация и разложение до CsPO_3 :



В работе [68] обнаружено, что в условиях повышенной влажности (30 моль% H_2O) фазовый переход в суперионную фазу является обратимым. Суперионная фаза неустойчива в условиях пониженной влажности и проводимость соли резко, на порядки величин снижается при температурах выше 230°C , в то время как во влажной атмосфере (30 мол% в аргоне) она не разлагается до 250 - 300°C . Очевидно, ограниченная термическая стабильность связана со структурными особенностями. Высокая протонная диффузия стимулирует химические реакции в твердом теле и образование внутренних комплексов дефектов, которые могут приводить к разложению.

Наличие суперионной фазы с проводимостью $> 2 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ и относительно высокой температуры плавления ($\sim 345^\circ\text{C}$) в сравнении с другими солями данного семейства создает перспективы использования CsH_2PO_4 в различных электрохимических устройствах, в частности, среднетемпературных топливных элементах.

В соответствии с литературными данными рентгеноструктурных исследований CsH_2PO_4 при $T=154\text{K}$ происходит фазовый переход из

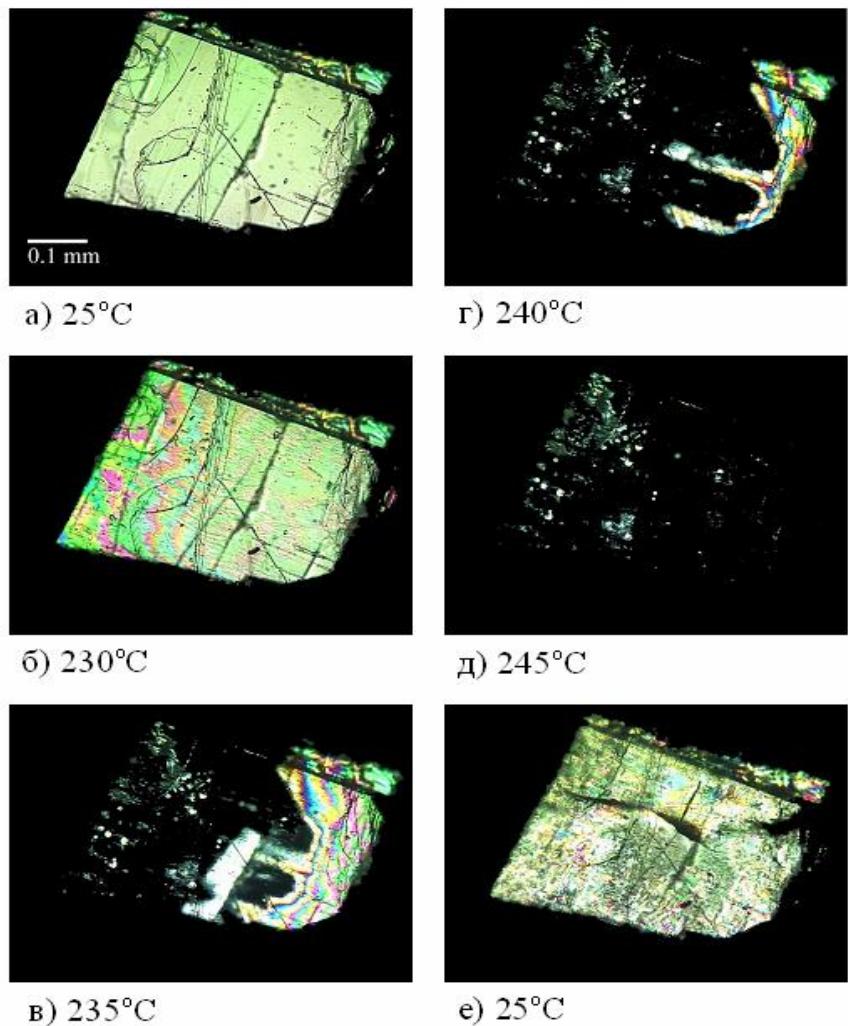
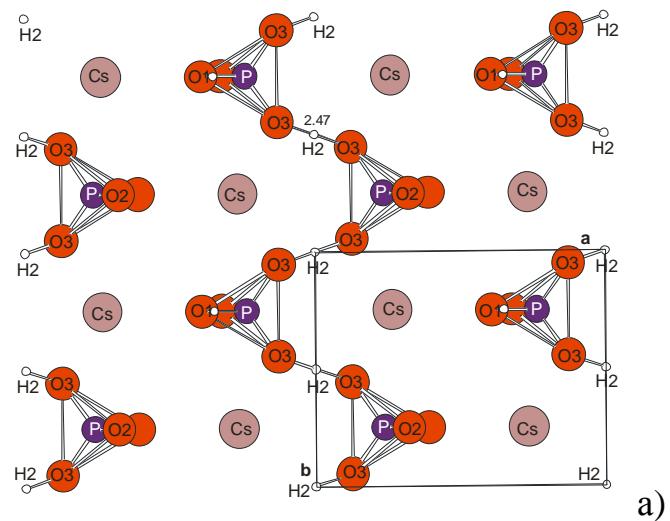


Рис. 7. Фотографии в поляризованном свете монокристалла CsH_2PO_4 , снятые последовательно при температурах: а) 25°C , б) 230°C , в) 235°C , г) 240°C , д) 245°C [68]

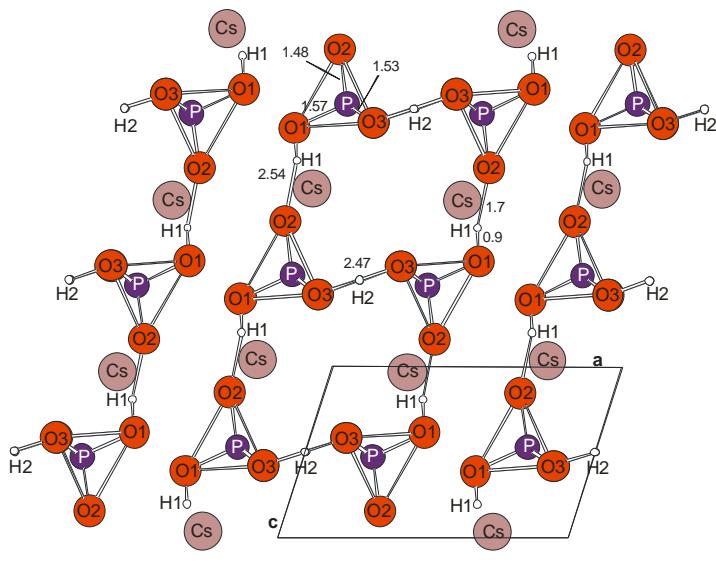
сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. При комнатной температуре CsH_2PO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии $\text{P}2_1/\text{m}$ с параметрами $a=7.912(2)$ Å, $b=6.383(1)$ Å, $c=4.880(8)$ Å, $\beta=107.73(2)^\circ$, $V=234.8$ Å³, $Z=2$ [72] (рис. 8). Фаза имеет двумерную сетку водородных связей. PO_4 -тетраэдры связаны как асимметричными, с одним минимумом водородными связями, так и симметричными, с двумя минимумами, связями. Фосфатные тетраэдры соединены в цепи короткими водородными связями, длина которых 2.47 Å, а цепи соединяются в слои более длинными водородными связями 2.54 Å. Протонный транспорт осуществляется по более коротким водородным связям.

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки различных фаз MH_2PO_4 , температуры ($T_{\phi\pi}$) и энтропии ($\Delta S_{\phi\pi}$) фазовых переходов [28,73]

| Соединение фаза | $T_{\phi\pi}$ К | $\Delta S_{\phi\pi}$ Дж/ моль· К | Кристалличес- кая система | Пространст- венная группа | Параметры решетки | | | | | | | |
|---|--------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------|-------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------------|---|
| | | | | | a, Å | b, Å | c, Å | $\alpha, {}^\circ$ | $\beta, {}^\circ$ | $\gamma, {}^\circ$ | $V, \text{Å}^3$ | Z |
| CsH_2PO_4 | | | | | | | | | | | | |
| IV сегнетоэлектрическая | 154 | 1.05 | монохлинная | P2 ₁ | 7.870 | 6.320 | 4.890 | 90.0 | 108.3 | 90.0 | 230.9 | 2 |
| III параэлектрическая | - | - | монохлинная | P2 ₁ /m | 7.912 | 6.383 | 4.880 | 90.0 | 107.7 | 90.0 | 234.8 | 2 |
| II | 380 | 1.18 | | | | | | | | | | |
| I суперпротонная | 503 | 22.2 | кубическая | Pm3m | 4.961 | 4.961 | 4.961 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 122.1 | 1 |
| расплав | 619 | 25.2 | | | | | | | | | | |
| RbH_2PO_4 | | | | | | | | | | | | |
| IV сегнетоэлектрическая | 77 | 2.86 | орторомбичес- кая | Fdd2 | 10.800 | 10.672 | 7.242 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 834.7 | 8 |
| III параэлектрическая | - | - | тетрагональная | I42d | 7.607 | 7.607 | 7.299 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 422.4 | 4 |
| II | 352 | 1.5 | монохлинная | P2 ₁ /a | 9.606 | 6.236 | 7.738 | 90.0 | 109.1 | 90.0 | 438.1 | 4 |
| I суперпротонная | 553 | 21.3 | кубическая | | | | | | | | | |
| расплав | 563 | 22.7 | | | | | | | | | | |
| KH_2PO_4 | | | | | | | | | | | | |
| III сегнетоэлектрическая | 122 | 2.89 | орторомбичес- кая | Fdd2 | 10.530 | 10.440 | 6.900 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 758.5 | 8 |
| II параэлектрическая | - | - | тетрагональная | I42d | 7.452 | 7.452 | 6.974 | 90.C | 90.0 | 90.0 | 385.2 | 4 |
| II' | 453 | - | триклиновая | P1 | 7.438 | 7.393 | 7.200 | 88.5 | 86.9 | 87.8 | 394.9 | 4 |
| I | 506 | - | монохлинная | P2 ₁ /c | 6.141 | 4.499 | 8.966 | 90.0 | 91.6 | 90.0 | 394.2 | 4 |
| расплав | 532 | - | | | | | | | | | | |
| NaH_2PO_4 | | | | | | | | | | | | |
| I | - | - | монохлинная | P2 ₁ /c | 6.808 | 13.491 | 7.331 | 90.0 | 92.9 | 90.0 | 672.4 | 8 |



a)



б)

Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры НТ фазы CsH_2PO_4 в проекции на плоскость: а) (ab) б) (ac) (длины связей указаны в \AA)

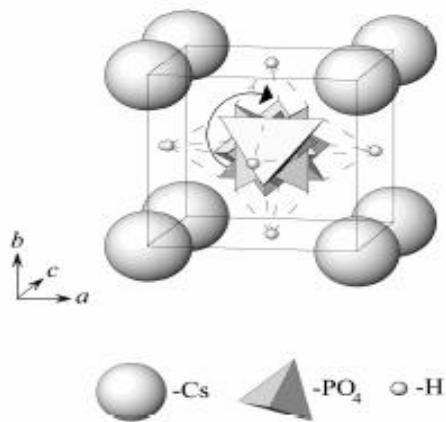


Рис. 9. Схематическое представление CsH_2PO_4 в ВТ фазе

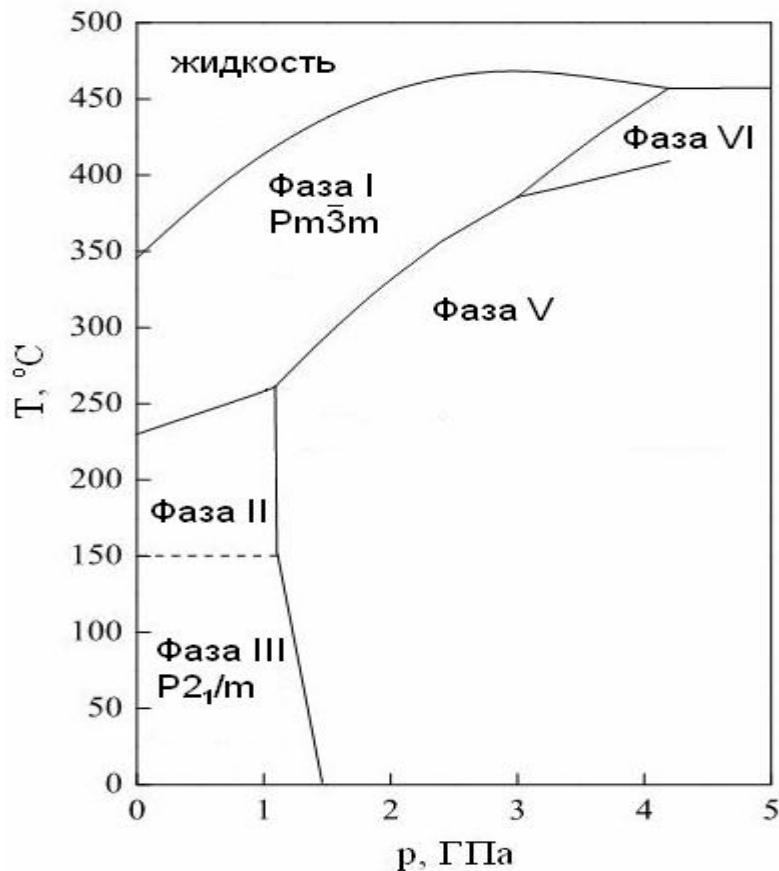


Рис 10. Фазовая диаграмма CsH_2PO_4 [74]

Высокотемпературная фаза кристаллизуется в кубической сингонии $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ с параметрами ячейки: $a=4.961(3)$ Å, $V=122.1$ Å³, $Z=1$ [64]. Идеальный PO_4 тетраэдр расположен в центре элементарной ячейки и разупорядочен по шести равновероятным позициям. Соответственно, водородные связи могут быть реализованы по шести направлениям. Атомы цезия расположены в узлах элементарной ячейки (рис. 9). Подробные данные о кристаллических структурах и фазовых переходах представлены в табл. 3. Фазовая диаграмма для CsH_2PO_4 представлена на рис. 10.

1.4.2. RbH_2PO_4

RbH_2PO_4 при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной сингонии I42d. При охлаждении до 145 К происходит переход в орторомбическую сегнетоэлектрическую фазу (Fdd2) [75]. При нагревании дигидрофосфат рубидия претерпевает серию фазовых переходов, которые, как и в случае дигидрофосфата цезия, вызывают некоторые дебаты в литературе. При $T \sim 79^\circ C$ происходит квази-необратимый фазовый переход в моноклинную фазу $P2_1/c$, подобную низкотемпературной фазе CsH_2PO_4 [76]. Наличие фазового перехода подтверждается различными методами, в том числе термическим анализом [67,77] и высокотемпературным рентгеноструктурным анализом [78]. При $T=280^\circ C$ в RbH_2PO_4 имеет место переход в высокотемпературную кубическую фазу, однако интервал ее существования составляет всего 10 градусов и при $T=290^\circ C$ происходит плавление соли [74,79].

В то же время, несмотря на очевидные доказательства существования высокотемпературных фазовых переходов в RbH_2PO_4 , Парк с сотрудниками утверждает, что в солях MH_2PO_4 при нагревании фазовые переходы не происходят вплоть до разложения, который включает в себя дегидратацию и частичную полимеризацию [80,81]. Однако согласно большинству авторов считается, что процесс дегидратации при атмосферном давлении происходит при температурах близких к температуре фазового перехода дигидрофосфата рубидия, что усложняет характеризацию суперионной фазы [82]. Как видно из фазовой диаграммы, при повышении давления интервал существования высокотемпературной фазы увеличивается (рис. 11). В соответствии с этим, для характеристики высокотемпературной фазы Бойсен [28] использовал высокотемпературную импедансметрию при давлении 1 ГПа (рис. 12), что позволило однозначно установить суперионную природу фазы.

Существование обратимого суперионного фазового перехода дигидрофосфата рубидия также подтверждается в работе [83] измерениями

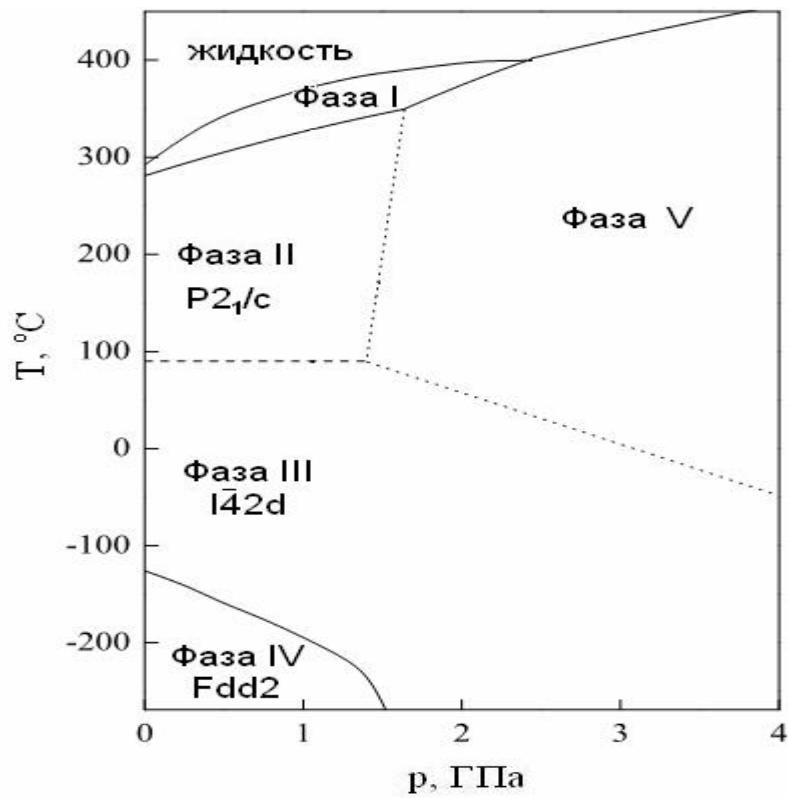


Рис 11. Фазовая диаграмма RbH_2PO_4 [74]

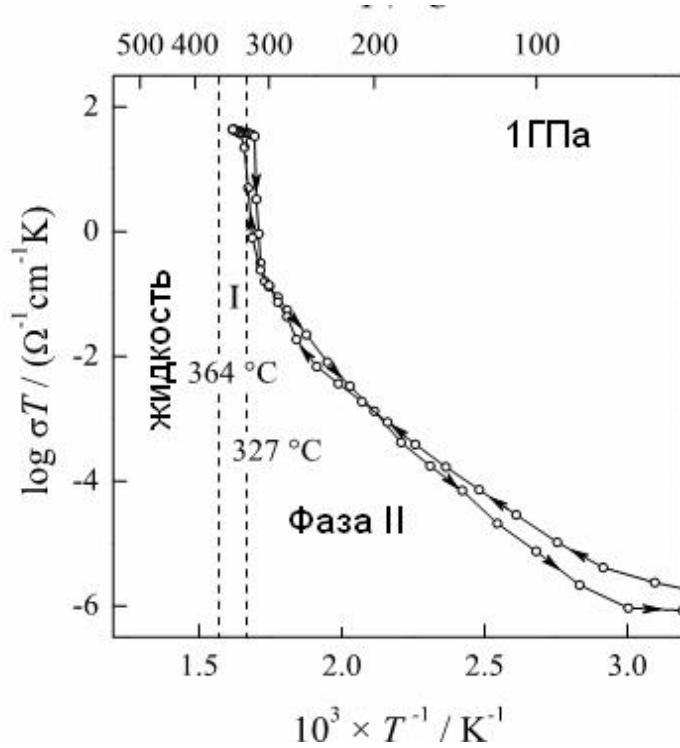


Рис 12. Температурные зависимости проводимости RbH_2PO_4 ; кривые нагрева и охлаждения (направления указаны стрелками), 1 Гпа. Пунктиром показана граница существования фаз [26]

проводимости в условиях повышенной влажности ($p_{H_2O} \sim 0.56$ атм), при которых высокотемпературная фаза рубидия остается стабильной вплоть до температуры плавления. На основе данных высокотемпературного рентгенофазового и термического анализа авторы [83] делают вывод, что при нагревании на поверхности кристаллов дигидрофосфата рубидия происходит дегидратация и частичная полимеризация с образованием поверхностного слоя $Rb_2H_2P_2O_7$, который сдерживает дальнейшую дегидратацию, тогда как в объеме кристалла сохраняется моноклинная фаза, которая претерпевает фазовый переход в суперионную фазу (рис. 13).

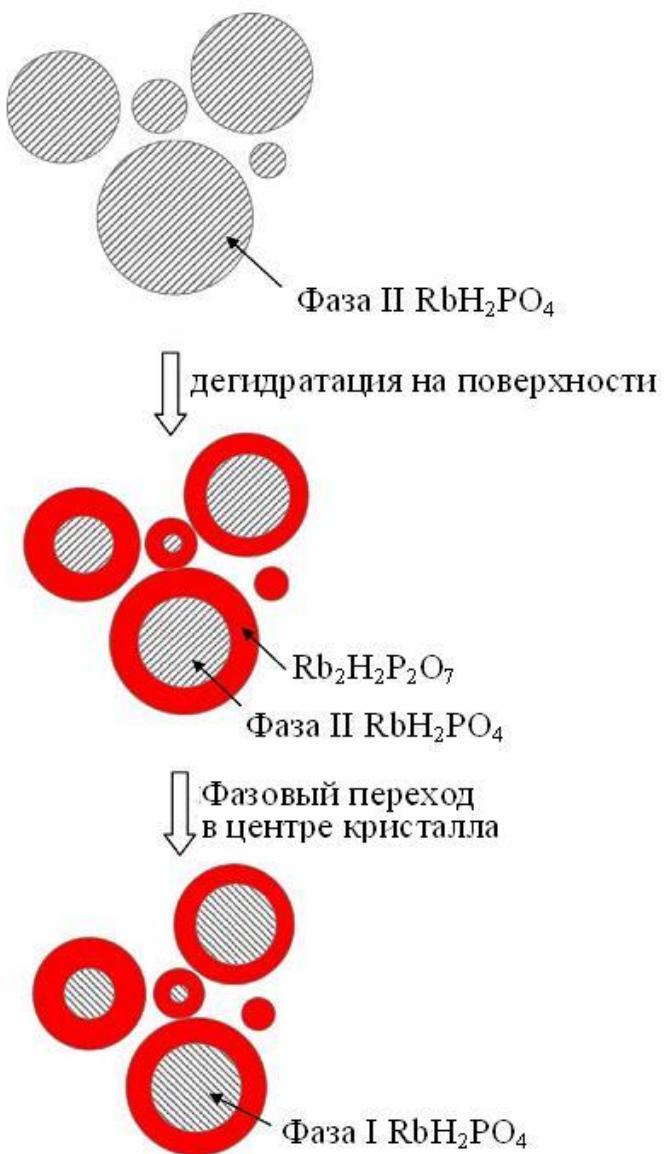


Рис. 13. Схематическое представление изменений в кристалле RbH_2PO_4 при нагревании 235-285°C [83].

1.4.3. KH_2PO_4 и NaH_2PO_4

При температуре $-151^{\circ}C$ KH_2PO_4 существует в ферроэлектрической фазе Fdd2, в образовании которой определяющую роль играет упорядочение протонов [84]. При комнатной температуре KH_2PO_4 имеет близкую RbH_2PO_4 тетрагональную структуру (I42d) с параметрами решетки $a=7.4521$ Å, $c=6.9740$ Å, $Z=4$ [73]. При повышении температуры в KH_2PO_4 происходит фазовый переход в триclinную фазу P1 ($T=180^{\circ}C$) с полностью упорядоченными фосфатными группами [85]. Также, как и в других солях семейства MH_2PO_4 , природа высокотемпературной фазы KH_2PO_4 долгое время оставалась спорной, т.к. дегидратация соли мешала точному определению свойств при высоких температурах. Однако, впоследствии авторы пришли к единому мнению, что высокотемпературная кубическая фаза, характерная для выше описанных солей семейства, отсутствует, и при $T=233^{\circ}C$ KH_2PO_4 переходит в моноклинную фазу P2₁/c [86]. В работе [28] приводятся данные термического анализа, подтверждающие, что при обычных условиях дегидратация предшествует высокотемпературному фазовому переходу и мешает правильному определению его параметров, однако исследования при высоком давлении подтвердили отсутствие высокопроводящей фазы. При $T=259^{\circ}C$ происходит плавление KH_2PO_4 . Фазовая диаграмма представлена на рис. 14 [87]. Параметры кристаллических решеток представлены в таблице 3.

NaH_2PO_4 при комнатной температуре имеет моноклинную структуру P2₁/c с параметрами решетки $a=6.808(2)$ Å, $b=13.491(3)$ Å, $c=7.331(2)$ Å, $\beta=92.88(3)$, $Z=8$ [88]. Фосфатные тетраэдры связаны 4 разными асимметричными водородными связями, образуя, как и в CsH_2PO_4 , двойные слои [89]. NaH_2PO_4 плавится при $T=190^{\circ}C$ и медленно дегидратирует при $T=190-200^{\circ}C$ [90].

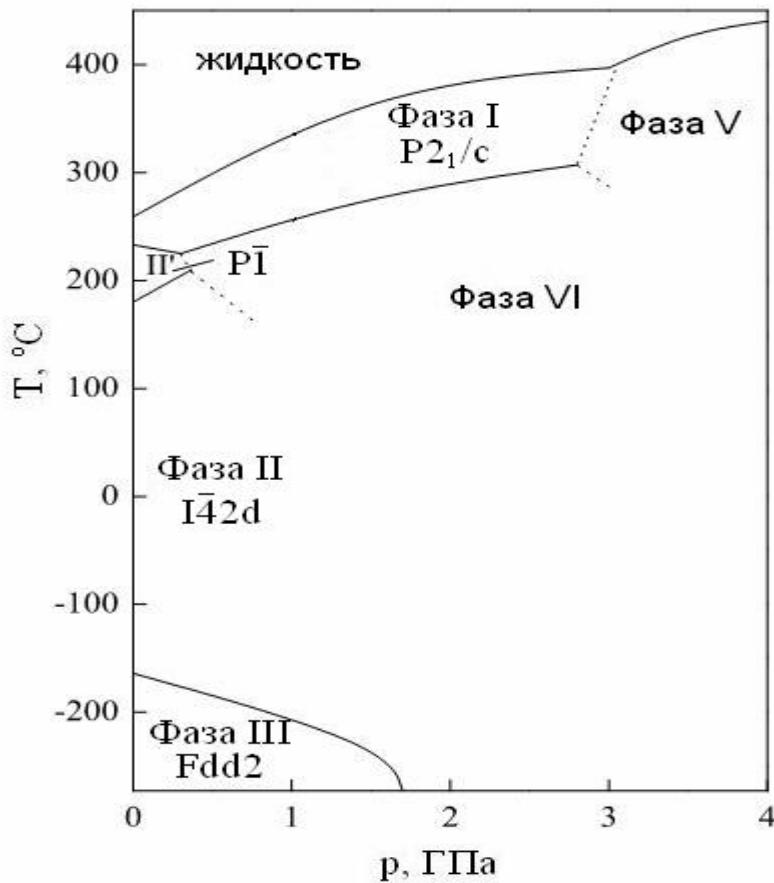


Рис. 14. Фазовая диаграмма $\text{KН}_2\text{PO}_4$ [87]

1.4.4. Родственные кислые фосфаты $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Cs_2HPO_4 и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$

При замещении однозарядного катиона цезия на двухзарядный в структуре CsH_2PO_4 будут появляться вакантные катионные позиции, что в результате может приводить к разупорядочению структуры и аморфизации соли, а также усилению протонного транспорта. Поэтому наряду с солями семейства MH_2PO_4 , рассмотрим и кислую однозамещенную соль $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, с помощью которой проводилось катионное замещение.

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ кристаллизуется при комнатной температуре в стабильной орторомбической Pccn фазе с параметрами ячейки $a=10.273 \text{ \AA}$, $b=7.803 \text{ \AA}$, $c=8.566 \text{ \AA}$, $Z=4$ [91] и метастабильной триклинической $\text{P}-1$ [92] фазе. В орторомбической фазе тетраэдры PO_4 соединены асимметричными водородными связями в волнистые цепочки, параллельными оси « c ».

Рассмотрим также некоторые родственные по своей химической природе кислые фосфаты, с которыми было связано исследование при возникающих изменениях в стехиометрии по протонам. Это Cs_2HPO_4 и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о структуре Cs_2HPO_4 . В работе [93] имеются рентгенографические данные для $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации, однако нет данных о пространственной группе и параметрах решетки. Исследованы лишь превращения при нагревании на воздухе до 700°C и предложена возможная схема разложения соединения, основываясь на данных термогравиметрического анализа (рис. 15). Так, $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании теряет кристаллизационную воду и превращается в безводный Cs_2HPO_4 при $T \sim 175^\circ\text{C}$, который при дальнейшем нагревании превращается в пирофосфат цезия, $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

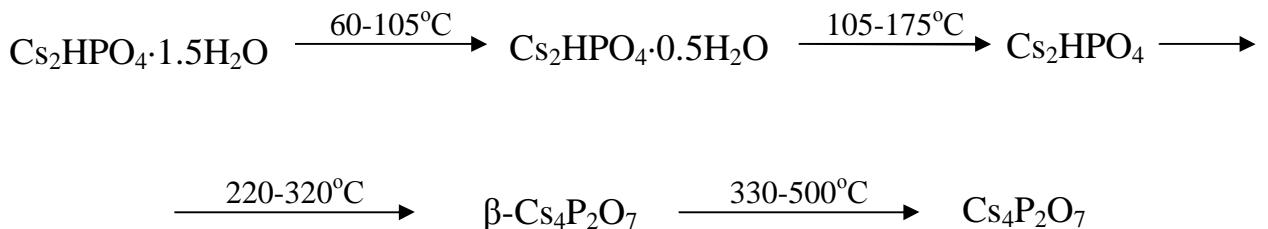


Рис. 15. Схема термических превращений $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

При комнатной температуре $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ существует в моноклинной $\text{P}2_1/\text{c}$ фазе с параметрами ячейки $a=10.879$, $b=7.768$, $c=9.526$, $\beta=96.60^\circ$, $Z=4$ [94]. $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ обладает трехмерной сеткой сильных водородных связей: фосфатные тетраэдры образуют слои посредством четырех практически равноценных несимметричных водородных связей; слои связаны между собой более короткими симметричными водородными связями. Вероятно, данная соль также имеет суперионную фазу, однако из-за вероятной близости температур суперионного фазового перехода и плавления ($T_{\text{пл}}=151.6^\circ\text{C}$) надежно установить наличие суперионной фазы пока не удалось [95,96].

1.5. Смешанные соли семейства MH_2XO_4

Катионное и анионное гомогенное замещение является одним из наиболее распространенных способов изменения и улучшения транспортных и термических свойств твердых электролитов.

При катионном замещении Cs^+ в CsH_2PO_4 ионами NH_4^+ ($x=0-1$) не наблюдалось ни аморфизации исходной соли, ни образования новых фаз, а происходит образование смешанных соединений типа $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [97,98]. В двойной соли $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ наблюдается две области существования твердых растворов: на основе моноклинной низкотемпературной фазы CsH_2PO_4 (III), при $0 \leq x < 0.1$, и на основе тетрагональной низкотемпературной фазы $NH_4H_2PO_4$, при $0.4 < x \leq 1$, что обусловлено различием кристаллических структур чистых солей. В области промежуточных составов, $0.1 < x < 0.4$ не наблюдается образования твердых растворов. Кроме того, было обнаружено, что катионное замещение влияет на фазовый переход и химическую стабильность CsH_2PO_4 в суперионном состоянии. Моноклинная претерпевает фазовый переход в кубическую суперионную фазу, температура которого снижается на $10^\circ C$ при нагреве и $37^\circ C$ при охлаждении с ростом концентрации NH_4^+ , а тетрагональная фаза ($x > 0.4$), также как и исходная соль $NH_4H_2PO_4$, не переходит в суперионную фазу вплоть до температуры плавления. Механизм такого влияния катионного замещения на протонную проводимость, суперионный фазовый переход и термическую устойчивость отдельных составов остается до конца не ясным. Вероятно, выше указанные изменения могут быть связаны с отличием геометрии катионов, наличием дополнительных водородных связей в ионе аммония, а рост термической стабильности связывается с вероятным образованием пленки HPO_3 на поверхности кристаллов, замедляющей процесс выхода воды при дегидратации соли.

На момент окончания исследований по данной работе в литературе начали появляться статьи по изучению физико-химических свойств двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ [99,100, 101]. В работе [101] наблюдалось увеличение

температуры суперионного фазового перехода в данных системах составов $x=0.25$; 0.5 и 0.75 . В работе [102] были исследованы двойные соли состава $\text{Ba}_{3-x}\text{K}_x\text{H}_x(\text{PO}_4)_2$, однако увеличения проводимости или улучшения термической стабильности относительно других солей данного семейства обнаружено не было.

Что касается физико-химических свойств дигидрофосфатов при частичном замещении катионов цезия катионами калия, натрия или бария, данные в литературе отсутствуют.

Ранее было показано, что гомофазное допирование ионной соли CsHSO_4 как катионами (Li , K , Rb) [103,104,105], так и анионами, приводит к появлению для отдельных составов разупорядоченного состояния и, как следствие, повышению низкотемпературной проводимости, сглаживанию скачка проводимости при фазовом переходе. В ряде кислых солей введение другого сорта катиона или аниона в исходное соединение приводит к образованию индивидуальных фаз с другими кристаллическими структурами. Наиболее вероятно, это связано с различием размером замещаемых ионов. Исследование солей смешанных кислых сульфатов CsHSO_4 и NaHSO_4 с различным соотношением катионов щелочных металлов позволило установить образование новых протон проводящих индивидуальных соединений $\text{CsNa}_2(\text{HSO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ [106]. По данным ЯМР для обеих структур характерно наличие кристаллографически различающихся асимметричных водородных связей и присутствие трехчленных сульфатных $(\text{HSO}_4)_3$ колец, что является уникальным среди кислых сульфатов.

Показано, что при частичном анионном замещении в CsHSO_4 гидрофосфат-ионом образуются индивидуальные соединения типа $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [107, 108, 109, 110] и $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ [111, 112, 113, 114, 115, 116], с различными кристаллическими структурами, имеющими в целом более низкие температуры суперионного фазового перехода и более высокие значения низкотемпературной проводимости.

1.6. Отклонения стехиометрии протонов в соединениях $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$

Невысокие значения проводимости CsH_2PO_4 в низкотемпературной фазе связаны с наличием сетки сильных водородных связей при локализации протонов, где лишь незначительная доля протонов участвует в процессе переноса. Протонная проводимость обусловлена наличием протонных дефектов, вакансий в нормальных узлах или дефектов в междоузлиях. При незначительном отклонении от стехиометрического количества протонов возможно нарушение сетки водородных связей и появление менее или более связанных протонов, что может существенно влиять на протонную проводимость. Этот вопрос остается практически не рассмотренным и не изученным в научной литературе для семейства кислых солей щелочных металлов, но представляется весьма актуальным, и необходимы детальные исследования возможных изменений характеристик соединений.

Нужно отметить, что литературные данные по проводимости CsH_2PO_4 существенно различались в ряде исследований [38,66] и, как правило, отличия связывают с размерами частиц [68]. Не исключено, что различия транспортных свойств могут быть связаны с незначительными отклонениями от состава, слабо фиксируемыми структурными методами анализа, поскольку соединения синтезируются непосредственно из водных растворов и при росте кристаллов возможны изменения стехиометрического состава, вследствие локального изменения концентраций компонентов и сдвига равновесия реакций диссоциации CsH_2PO_4 и гидролиза в растворе. Соответственно, при недостатке и избытке протонов в CsH_2PO_4 либо в двойной соли возможно образование незначительных количеств примесных фаз типа Cs_2HPO_4 и $CsH_5(PO_4)_2$. Процесс формирования кристаллов может зависеть от ряда факторов: наличия незначительного температурного градиента при росте кристаллов, возникновения дефектов роста, вхождения маточного раствора, содержащего фосфорную кислоту, распределенную в кристаллах и т.д. В условиях не достаточно идеального режима роста

кристаллов, вследствие различия скорости роста в объеме и стенках сосуда, может иметь место неоднородность и незначительное различие в фазовом составе солей. Так, имеются данные по неоднородности состава при росте кристаллов хорошо охарактеризованных фаз смешанных гидрофосфатов щелочных металлов [107]. При росте кристаллов $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ было также обнаружено вхождение дополнительного количества воды, а при синтезе смешанных солей $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ отмечено образование примеси Cs_2SO_4 , что говорит о сложности получения индивидуальных смешанных солей определенного стехиометрического состава [111, 117]. Изучению физико-химических свойств CsH_2PO_4 либо $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ вблизи стехиометрического по протонам состава и была посвящена часть работы.

1.7. Постановка задачи

Анализ литературных данных показал, что кислые соли семейства MH_2PO_4 являются достаточно перспективными для использования в качестве протонных мембран в электрохимических устройствах. Дигидрофосфаты цезия и рубидия обладают суперионной протонной проводимостью в высокотемпературной фазе, при этом величина проводимости CsH_2PO_4 является одной из самых высоких среди всех протонных электролитов.

Однако малый интервал существования ВТ фазы, резкое снижение проводимости при температурах ниже температуры фазового перехода, необходимость подавления дегидратации при высоких температурах (например, поддержанием высокой влажности) делает использование данных солей в качестве протонных мембран низкоэффективным и дорогостоящим, и накладывает ограничения на компактность электрохимических устройств на их основе.

Обзор литературы показал огромный интерес к модификации свойств кислых солей, и в частности, CsH_2PO_4 , при помощи катионного и анионного замещения. Стоит отметить, что, если смешанные соли состава (1-

x) $\text{CsHSO}_4 \cdot x\text{CsH}_2\text{PO}_4$ были достаточно широко изучены в большой области составов, то систематических исследований влияния катионного замещения в CsH_2PO_4 на транспортные, структурные и термодинамические свойства не проводились. В то же время показано, что гомогенное замещение близкими по размеру и природе катионами и анионами может приводить к образованию, как твердых растворов, так и новых соединений с существенно отличающимися свойствами.

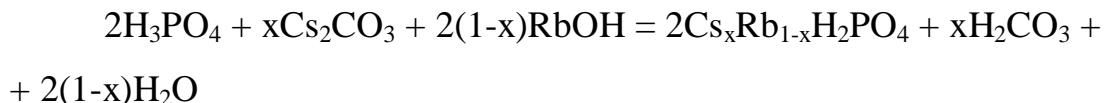
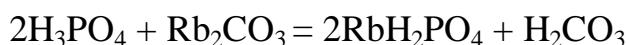
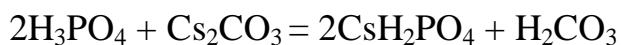
Проблема незначительных отклонений стехиометрии протонов в CsH_2PO_4 , при которой возможны существенные изменения свойств, не рассматривалась в научной литературе.

В связи с этим была поставлена задача синтеза двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (где $\text{M}=\text{Na, K, Rb}$) и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ и изучения влияния катионного замещения, а также малых отклонений стехиометрии протонов в MH_2PO_4 ($\text{M}=\text{Cs, Rb}$) на транспортные, структурные и термодинамические свойства этих протонных электролитов.

Глава 2. Методика эксперимента и обработка результатов.

2.1. Синтез смешанных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$

В качестве исходных реагентов для синтеза двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ были использованы карбонаты цезия и рубидия, гидроксид рубидия, дигидрофосфат калия и натрия марки ч.д.а.; концентрированная фосфорная кислота, ч.д.а ($\rho=1.68$ г/мл). Моноокристаллы двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=K$, $x=0.1; 0.3$; $M=Rb$, $x=0.03; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.6; 0.8; 0.9$) были выращены изотермическим испарением из водных растворов, содержащих фосфорную кислоту и карбонаты цезия, рубидия либо гидроокись рубидия, дигидрофосфаты калия и натрия, взятых в стехиометрических соотношениях, соответствующих следующим реакциям:

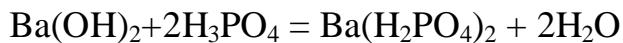


(где $M=Na, K, Rb$)

Кристаллы были промыты ацетоном и прогреты в течение 2-х часов при $150^{\circ}C$ для удаления остаточной воды.

Кроме того, двойные соли $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=Na, K, Rb$) были получены тщательным механическим смешением индивидуальных солей с последующим прогревом при $T=180^{\circ}C$ в течение 2 часов и при $T=235^{\circ}C$ в течение $\sim 10\text{-}20$ минут. Дополнительно двойные соли были получены перекристаллизацией CsH_2PO_4 и $M_xH_2PO_4$ ($M=K, Na$) из водных растворов, содержащих стехиометрическое количество индивидуальных солей, с последующим осаждением и кристаллизацией в ацетоне при дальнейшем прогреве при $T=140^{\circ}C$ в течение 2-3 часов для удаления остаточной влаги.

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ был получен добавлением $\text{Ba}(\text{OH})_2$ к концентрированной фосфорной кислоте в эквимолярном соотношении. Полученная смесь прогревалась при $T=160^\circ\text{C}$ в течение суток, промывалась ацетоном и дополнительно прогревалась при $T=100^\circ\text{C}$ в течение суток для удаления остаточной влаги. Двойные соли $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ были получены механическим смешением синтезированных $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CsH_2PO_4 с последующим прогревом при $T=210^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.



Индивидуальные соли Cs_2HPO_4 , $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$, а также соли с отклонениями от стехиометрического состава с избытком и недостатком протонов были получены изотермическим испарением из водных растворов, содержащих фосфорную кислоту и карбонаты цезия марки ч.д.а., взятых в соответствующих соотношениях. Кислые соли с отклонением стехиометрического состава по протонам были также получены механическим смешением индивидуальных солей с последующим прогревом при $T=180^\circ\text{C}$ в течение 2 часов и при $T=235^\circ\text{C}$ в течение ~ 10 минут.

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 ($\lambda=852.1$ нм) [118], содержание H_2PO_4^- - дифференциальным фотоколориметрическим методом в виде желтого ванадатно-молибденового комплекса [119]. Исходя из данных РФА, фотоколориметрического и химического анализа, точность определения составов соединений, полученных методом изотермического испарения из растворов, составляла 4 вес.%, и для простоты обозначений в работе используются значения мольных долей добавок, равными вводимым при синтезе.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ

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

При анализе дифрактограмм используют уравнение Вульфа-Брегга, связывающее угол θ падения или отражения на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны λ и величиной межплоскостного расстояния в кристалле d :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

где n – целое число (1, 2, 3 и т.д.), называемое порядком спектра или порядком отражения. 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 [120].

Дифрактограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-3 (CuK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda=1.5418$) и D8 Bruker с детектором GADDS (CuK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda=1.5418$). Расчет параметров ячейки проводился с помощью программ IK и TOPAS (по полному профилю). Погрешность определения параметров ячейки составила 0.2%. Определение структуры солей при 235°C выполнено на станции «Дифракционное кино» Сибирского центра СИ. Дифрагированное излучение с $\lambda=1.525$ Å регистрировалось однокоординатным детектором ОД-3 в диапазоне углов $2\theta=23\div54$. Нагрев образцов проводили в камере XRK900 фирмы Anton Paar со скоростью 10 К/мин. РФА при высоких температурах проводили на порошковом дифрактометре Stoe MP (Cu - излучение, $\lambda = 1.5406$, изогнутый германиевый

монохроматор, линейный детектор PSD) с высокотемпературной приставкой (съемка на просвет в капилляре 0.5 мм).

2.2.3. ИК и КР спектроскопия

Для исследования ближнего порядка (локального окружения ионов) применяли методы ИК и КР спектроскопии. В основе метода лежит взаимодействие ИК и КР излучения с исследуемой молекулой. Число линий в ИК и КР 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. В КР спектрах проявляются колебания, при которых меняется поляризумость молекулы. ИК и КР спектры представляют собой графики зависимости интенсивности поглощенного (ИК) или рассеянного (КР) излучения от частоты или волнового числа. При помощи варьирования частоты излучения получают данные по интенсивности проходящих или поглощенных лучей.

ИК спектры отражения порошков (предварительно прогретых 10 часов при температуре ~140-150°C) регистрировали на спектрометре Digilab Excalibur 3100 с (ZnSe) в диапазоне частот 580-4000 см⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния снимались на спектрометре BRUKER RFS100 в области частот от 100 до 3600 см⁻¹, для возбуждения рассеяния использовалась линия 1.06 мкм Nd-YAG лазера мощностью 100 мВт.

2.2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термогравиметрического анализа получены с помощью дериватографа NETZSCH STA 449S в диапазоне температур 20-400°C со скоростью нагрева 10°C/мин в аргоне при скорости подачи газа 30 мл/мин. Часть данных ДСК и ДТГ для смешанных солей Cs_{1-x}M_xH₂PO₄ (M=Na, K)

получены на дериватографе Shimatzu DTG-60H со скоростью нагрева 10°C/мин на воздухе и на дериватографе NETZSCH STA 449 F1 (с масс-спектрометром QMS403 CF AEOLOS) со скоростью нагрева 3°C/мин в аргоне.

2.2.5. 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, этот метод 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. 16).

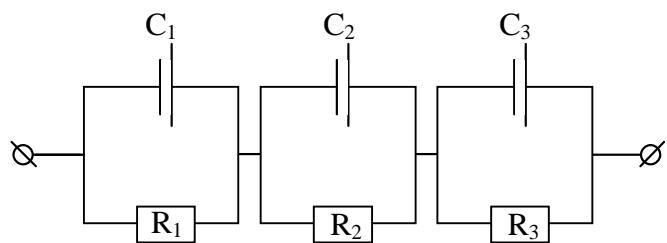


Рис. 16. Схема RC-цепочек

Существо 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, межзеренной границы и границы электрод/электролит:

$Z^* = Z_1^* + Z_2^* + Z_3^*$, где

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

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:

$$\sigma = nqu,$$

где n – концентрация подвижных частиц, u – подвижность, q – заряд.

Подвижность носителей заряда связана с частотой скачков v из одной позиции в другую:

$$v = v_0 \exp(-U/kT),$$

где v_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 будет

$$u = (v_0 l^2 q / kT) \exp(-U/kT)$$

где l – расстояние между кристаллографическими позициями.

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

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

где g – энергия образования дефекта.

Тогда проводимость будет описываться следующим выражением:

$$\sigma = [\gamma n v_0 l^2 q^2 / kT] (1 - n/N) \exp(-U/kT) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$$

Следует отметить, что в уравнении Аррениуса-Френкеля $\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$ конкретный вид параметра A определяется выбором модели проводимости [121].

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

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

можно вычислить энергию активации переноса протонов. Для этого данные представляют в линеаризованном виде в координатах $\lg \sigma - 1000/T$.

Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Insteek LCR-821 в интервале частот 12 Гц - 200 кГц. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 17. Проводимость поликристаллических образцов определяли на прессованных таблетках (давление прессования 500 МПа) диаметром 6 мм и толщиной 2-4 мм, с относительной плотностью $\rho \approx 90-95\%$. В качестве электродов использовали впрессованное мелкодисперсное серебро либо пасту из мелкодисперсного палладия. Измерения проводили в изотермическом режиме при фиксированной температуре или при охлаждении со скоростью 1-2 К/мин и в отдельных случаях со скоростью 0.1-0.2 К/мин на воздухе с относительной влажностью при комнатной температуре $\sim 15-20\%$. Погрешность измерения проводимости составляла не более 3%.

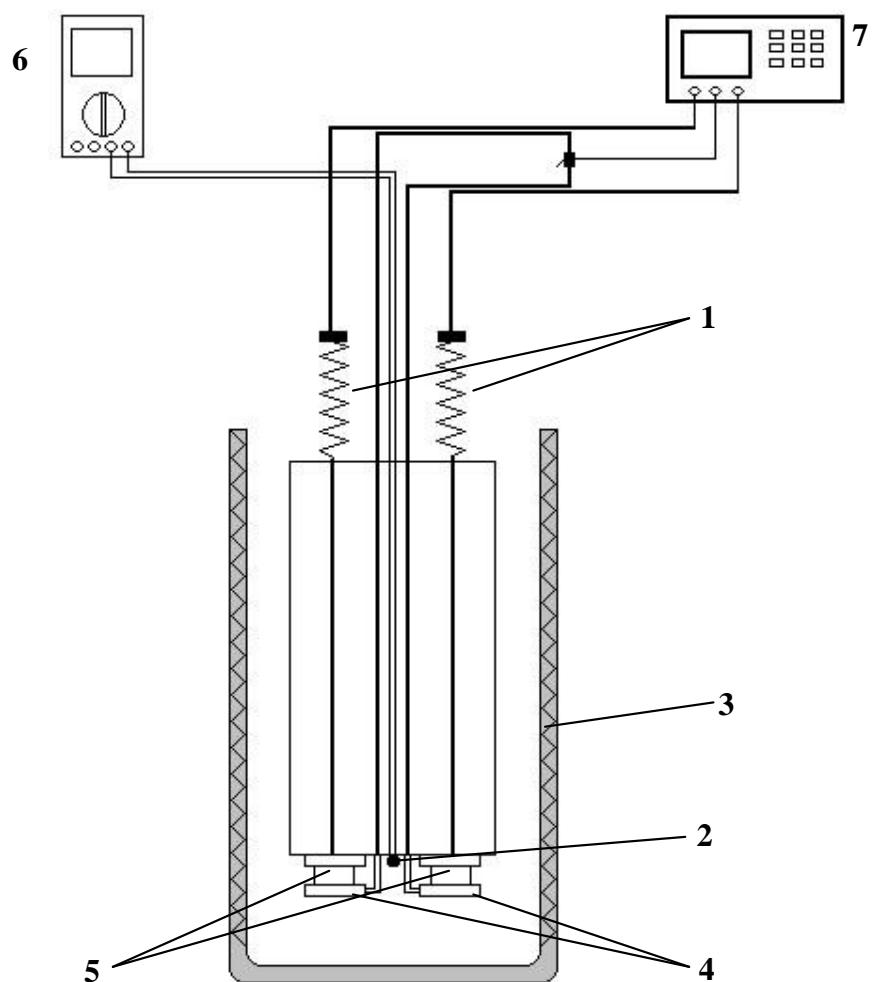


Рис. 17. Схематическое представление установки для измерения электропроводности:

1 – пружинный прижим электрода; 2 – термопара; 3 – нагревательный элемент печи; 4 – прижимные электроды; 5 – исследуемые образцы; 6 – мультиметр; 7 – импедансметр.

Глава 3. Строение и свойства двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$

3.1. $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$

3.1.1. Структурные характеристики $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$

Был проведен рентгенофазовый анализ синтезированных соединений; рентгенограммы для двойных солей $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ представлены на рис. 18. Рентгенограммы исходной соли NaH_2PO_4 (рис. 18, кривая 7) соответствуют литературным данным, структуре $P2_1/c$ [88]. Структура низкотемпературной фазы синтезированного CsH_2PO_4 – моноклинная, $P2_1/m$, с параметрами решетки $a=7.9109(2)$, $b=6.3898(2)$, $c=4.8805(2)$, $\beta=107.713(2)^\circ$, $V=235.01(2)$ Å (рис. 18, кривая 1), что с хорошей точностью совпадает с данными работы [72]. Видно, что при введении добавки в данных системах при комнатной температуре образуется смешанная фаза со структурой дигидрофосфата цезия ($P2_1/m$) с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки вплоть до $x=0.2$. При $x=0.3$ наблюдается рефлекс фазы NaH_2PO_4 ($P2_1/c$), отмеченный на рентгенограмме «звездочкой». При дальнейшем росте мольной доли введенного катиона, x , наблюдается дополнительные рефлексы, преимущественно индивидуальной фазы NaH_2PO_4 ($P2_1/c$).

Параметры ячейки двойных солей $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ различных составов ($x=0-0.2$), рассчитанные с помощью программ TOPAS и IK, приведены в таблице 4. Точность определения параметров составляла не менее 0.2%.

Таблица 4. Параметры ячейки низкотемпературной фазы $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ различных составов

| Соединение | a , Å | b , Å | c , Å | β , ° | V , Å ³ |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------------------|
| CsH_2PO_4 | 7.9109(2) | 6.3898(2) | 4.8805(2) | 107.713(2) | 235.01(2) |
| $Cs_{0.9}Na_{0.1}H_2PO_4$ | 7.8712(1) | 6.3709(2) | 4.8651(1) | 107.653(3) | 232.48 |
| $Cs_{0.8}Na_{0.2}H_2PO_4$ | 7.8114(2) | 6.3244(1) | 4.8497(2) | 107.69(2) | 228.25 |

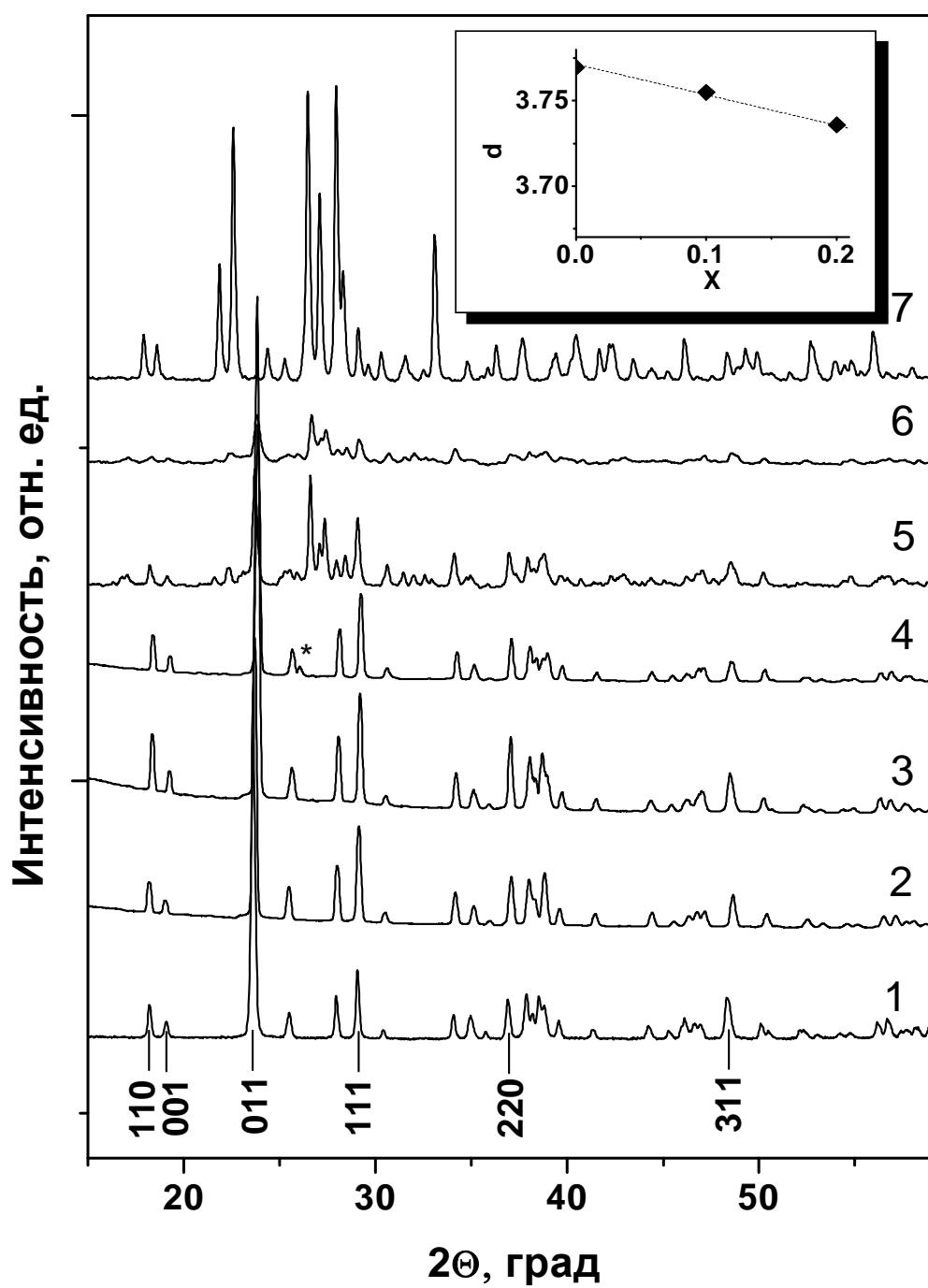


Рис. 18. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при x : $x=0.1$ (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.6 (6) и NaH_2PO_4 (7) На вставке: Зависимость межплоскостного расстояния d (для семейства плоскостей 011) от состава в $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Видно, что с увеличением доли Na^+ в образцах уменьшаются параметры элементарной ячейки и ее объем. Межплоскостное расстояние (вставка на рис 18.) изменяется линейно с увеличением мольной доли введенного Na^+ , что соответствует правилу Вегарда. Таким образом, в данных системах образуются твердые растворы со структурой CsH_2PO_4 ($\text{P}2_1/\text{m}$), однако область существования их ограничена и составляет $x=0-0.2$.

3.1.2. Термический анализ $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Данные ДСК и ТГ (на воздухе, кривые нагрева со скоростью 10 град/мин) образцов $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ представлены на рис. 19 (а,б). Суммарные потери веса для индивидуальных солей составляют 15.0% для NaH_2PO_4 и 7.8% для CsH_2PO_4 , что соответствует теоретически возможным значениям стадий дегидратации с образованием метафосфатов. Для индивидуальных солей характерна двустадийность потери веса, обусловленная двумя стадиями дегидратации с образованием дигидропирофосфата и фосфата щелочного металла.

Для CsH_2PO_4 температуры суперионного фазового перехода и начала дегидратации близки ($\sim 230^\circ\text{C}$). Это создает определенные трудности в выделении и оценке температур соответствующих процессов; и для их корректного разделения проводят эксперименты при повышенной влажности (как правило, более 30 мол.% H_2O), при этом температура дегидратации повышается, а температура фазового перехода остается практически неизменной [100, 122]. Аналогичные ситуации имеют место и в других дигидрофосфатах щелочных металлов.

Чтобы попытаться более точно определить температуры дегидратации и фазового перехода, были сняты кривые ДСК и ДТГ порошка CsH_2PO_4 с более медленной скоростью нагрева на воздухе (рис. 20). Из них видно, что начинающийся при 200°C размытый эндоэффект совпадает с началом потери

веса, что соответствует началу процесса дегидратации. Первый максимум потери веса на кривой ДТГ наблюдается при $T=222^{\circ}\text{C}$, что, очевидно, соответствует первой стадии дегидратации, тогда как эндоэффект на кривой ДСК с началом при $T=228^{\circ}\text{C}$ и максимумом при $T=232^{\circ}\text{C}$ – фазовому переходу. Температура второй стадии дегидратации CsH_2PO_4 – 272°C .

Следует отметить, что несоответствие данных температур первой и второй стадии дегидратации с данными, представленными на рис. 19 (б), можно объяснить различием в размере частиц, с которых осуществлялась съемка ДСК-ТГ. Так, по данным работы [65], в образцах с размером частиц 400 мкм дегидратация замедляется кинетически и потеря веса продолжается до температуры плавления и даже выше (до 375°C), тогда как в порошке (0-50 мкм) она заканчивается уже при $T=275^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, фазовый переход в CsH_2PO_4 начинается при $T=228^{\circ}\text{C}$, а температуры первой и второй стадии дегидратации составляют ~ 222 и 272°C соответственно. Эндоэффект при 345°C соответствует плавлению.

Для NaN_2PO_4 также характерно наличие двух стадий дегидратации, но при сравнительно более низких температурах, чем в CsH_2PO_4 : $\sim 204^{\circ}\text{C}$ и 270°C и соответствующих им эндоэффектов. Одновременно с первой стадией дегидратации происходит плавление. При введении добавок в двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ кривая потери веса теряет ярко выраженную двустадийность и соответствует несколько более медленной кинетике. Так, потеря веса для $x=0.2$ составляет 6.7% вместо теоретически возможных 8.65%. Эндоэффект, связанный с дегидратацией двойной соли $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ смещается в область более низких температур (190°C) и предшествует суперионному фазовому переходу в исходной CsH_2PO_4 .

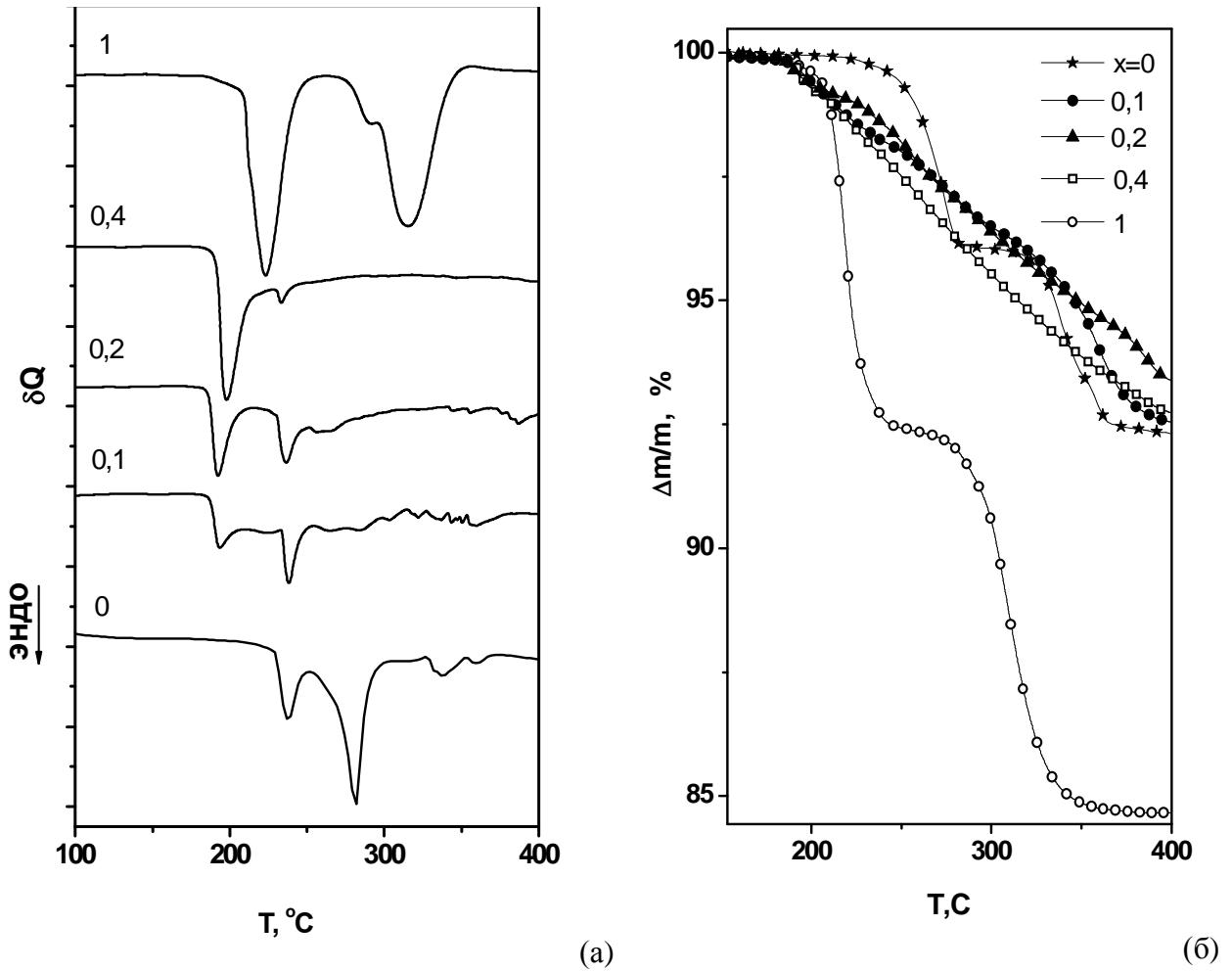


Рис. 19. ДСК (а) и ТГ (б) $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x (воздух, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

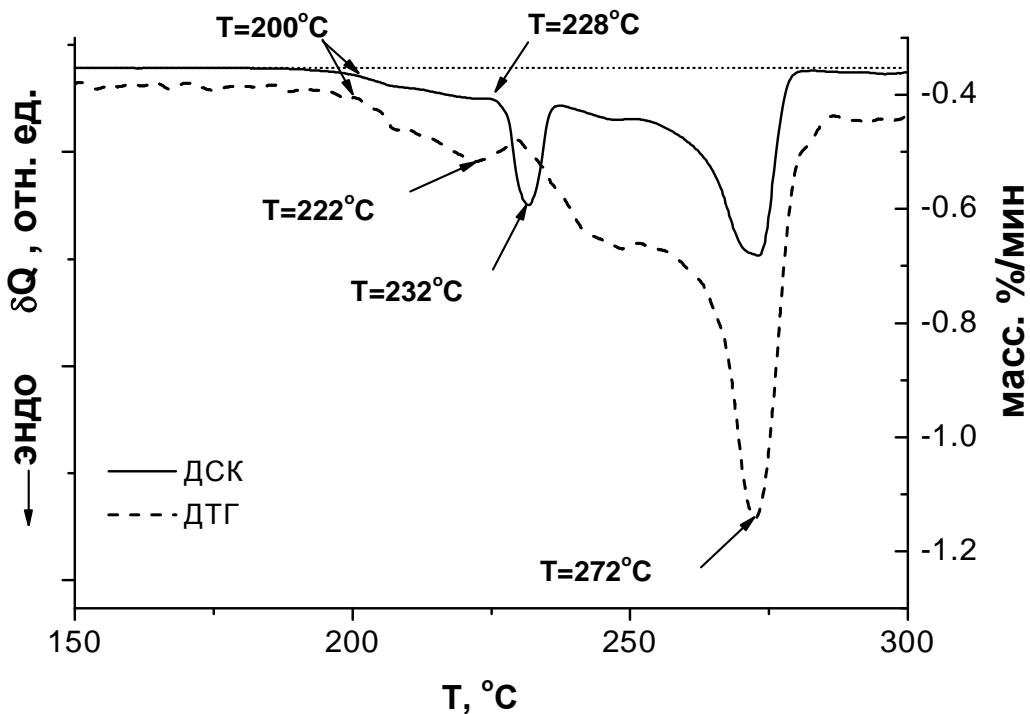


Рис. 20. ДСК и ДТГ CsH_2PO_4 (аргон, $3^\circ\text{C}/\text{мин}$)

3.1.3. Электропроводность $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$

На рис. 21 представлена температурная зависимость проводимости двойных солей $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$. В низкотемпературной области проводимость $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ возрастает в пределах 2 порядков величины с увеличением доли катионов натрия до $x=0.2$. При дальнейшем росте x проводимость снижается, по-видимому, вследствие сосуществования двух фаз: двойной соли $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ и NaH_2PO_4 . Энергия активации проводимости натрийсодержащих солей выше, чем CsH_2PO_4 и составляет 1.15 эВ при температурах ниже 160°C. Системы с более высоким содержанием добавки ($x=0.4$) имеют более низкие энергии активации проводимости (0.65 эВ) и образуют, скорее, своего рода композиционную систему с некоторой долей аморфизации, что, действительно, подтверждают данные РФА, где интенсивность рефлексов состава с $x=0.4$ существенно снижена в сравнении с индивидуальной NaH_2PO_4 и $Cs_{0.7}Na_{0.3}H_2PO_4$.

На рис. 21 (б,в) представлены годографы импеданса для CsH_2PO_4 . Типичные зависимости импеданса в низкотемпературной области для индивидуальной соли представляют собой полуокружность (рис. 21б), и правая отсечка на оси абсцисс связана с импедансом электролита. В области высоких температур не наблюдается выраженной полуокружности вследствие быстрого протекания процессов переноса протона и недостаточного диапазона частот аппаратуры с имеющимися анализаторами. Часть полуокружности (рис. 21в) отражает процессы диффузии протона на интерфейсе между электродом и электролитом и электродные процессы. Для всех двойных солей были зафиксированы соответствующие характерные зависимости импеданса.

Повышение проводимости в низкотемпературной области, очевидно, связано со структурным разупорядочением двойной соли вследствие различия в размерах катионов цезия и натрия (табл. 5). В Na - замещенных солях возможны большие локальные разупорядочения кристаллической

решетки и изменения водородных связей. При замене Cs^+ катионом меньшего радиуса, образуется свободный объем для либрации фосфатных тетраэдров. Отличие радиусов катионов Cs^+ и Na^+ заметно больше, чем у Cs^+ и NH_4^+ , однако интервал существования двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, изоструктурных дигидрофосфату цезия больше, чем для $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, что, по-видимому, связано с различием природы катионов щелочных металлов и аммония. Аналогично, катион Tl^+ по значению ионного радиуса находится между Cs^+ и Rb^+ (Cs^+ - 1.74, Tl^+ 1.70, Rb^+ – 1.61 Å), однако, соль TlH_2PO_4 не обладает суперионной фазой и плавится уже при $T=180^\circ\text{C}$ [28].

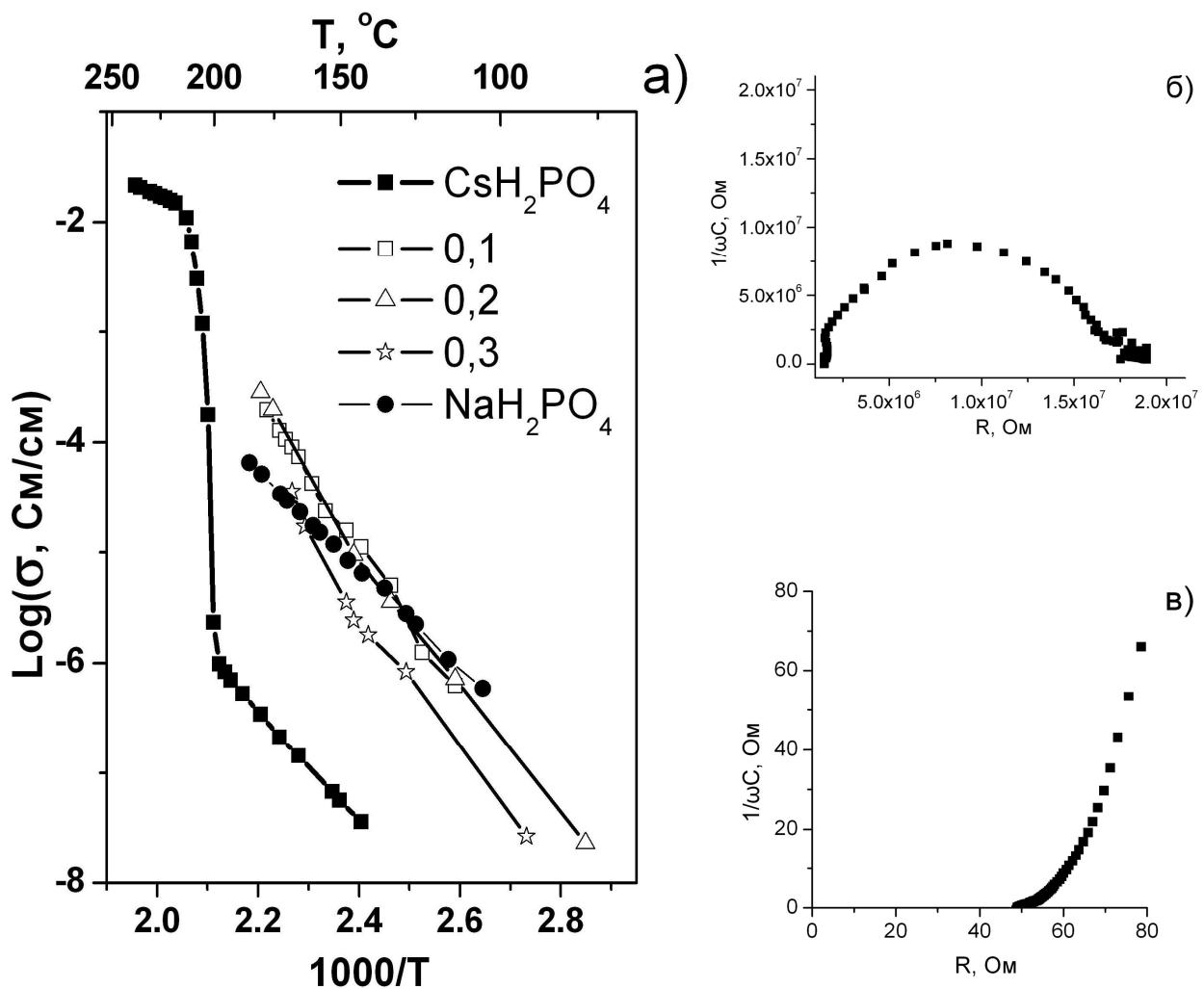


Рис. 21. Температурные зависимости проводимости $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$; кривые охлаждения, 1-2 град/мин; воздух (а). Годограф импеданса CsH_2PO_4 при $T=110^\circ\text{C}$ (б) и $T=240^\circ\text{C}$ (в)

Таблица 5. Ионные радиусы ряда катионов* [123]

| M | R, Å | M | R, Å |
|---------------|------|------------------|------|
| Cs^+ | 1.74 | Ba^{2+} | 1.39 |
| Na^+ | 1.18 | NH_4^+ | 1.42 |
| K^+ | 1.51 | Tl^+ | 1.70 |
| Rb^+ | 1.61 | | |

(*данные приведены для координационного числа 8 по шкале Шеннона)

Причина различия в электронной структуре, в том, что катион таллия имеет меньший эффективный заряд, чем катионы щелочных металлов, и менее ионную решетку.

3.2. $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

3.2.1. Структурные характеристики $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Рентгенограммы двойных солей исследованных составов $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ представлены на рис. 22. Рентгенограммы исходной соли KH_2PO_4 (рис. 22, кривая 8) соответствуют литературным данным [73]. В данных системах при введении добавки так же, как и в двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, реализуется моноклинная ($\text{P}2_1/\text{m}$) структура дигидрофосфата цезия при комнатной температуре с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки вплоть до $x=0.3$. При дальнейшем росте мольной доли введенного катиона x , наблюдается дополнительные рефлексы индивидуальной фазы KH_2PO_4 ($\text{I}42\text{d}$), отмеченные на рентгенограмме «звездочками *».

Известно, что структура KH_2PO_4 при комнатной температуре тетрагональная [16]. В то же время недавние высокотемпературные синхротронные X-ray исследования подтвердили переход при 190°C в моноклинную фазу ($\text{P}2_1\text{m}$), изоструктурную CsH_2PO_4 при комнатных

Таблица 6. Параметры ячейки низкотемпературной фазы $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ различных составов

| | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | V, Å ³ |
|--|-----------|-----------|------------|-------------|-------------------|
| CsH_2PO_4 | 7.9109(2) | 6.3898(2) | 4.8805(2) | 107.713(2) | 235.01 |
| $\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8796(2) | 6.3725(2) | 4.8744(2) | 107.695(2) | 233.18 |
| $\text{Cs}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8471(1) | 6.3313(2) | 4.8558 (2) | 107.72(2) | 229.80 |
| $\text{Cs}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8221(6) | 6.2423(4) | 4.8272(4) | 107.90(4) | 224.30 |

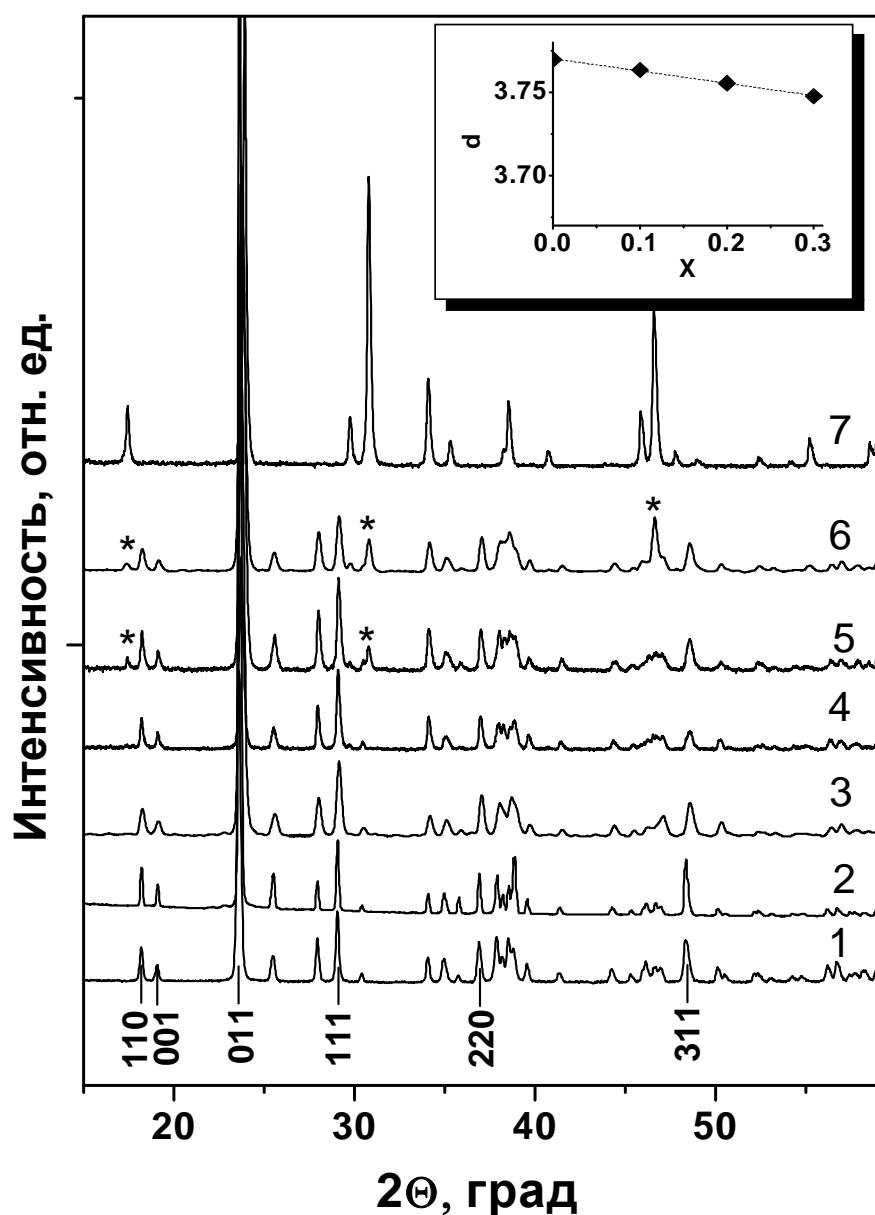


Рис. 22. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных x : 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.6 (6) и KH_2PO_4 (7) На вставке: Зависимость межплоскостного расстояния d (для семейства плоскостей 0 1 1) от состава в $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

температурах [124]. Это и создает возможности образования твердых растворов, изоструктурных CsH_2PO_4 .

Параметры ячейки двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ различных составов были рассчитаны с помощью программ TOPAS и IK и для составов $x=0-0.3$ приведены в таблице 6. Точность определения параметров составляла не менее 0.2%.

Так же, как и в системах с Na^+ , в двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с увеличением доли K^+ уменьшаются объем и параметры ячейки, а угол β растет. С ростом доли введенного катиона межплоскостное расстояние изменяется линейно (вставка на рис. 22), что соответствует правилу Вегарда. Область существования твердых растворов в солях с K^+ также ограничена и составляет $x=0-0.3$.

3.2.2. Термический анализ $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Данные ДСК, ТГ и ДТГ (кривые нагрева, на воздухе, 10 град/мин) образцов $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ представлены на рис. 23(а,б). Суммарная потеря веса для индивидуальной соли KH_2PO_4 составляет 13.0%, что согласуется с теоретически возможным значением. Так же, как и для других дигидрофосфатов семейства MH_2PO_4 , для KH_2PO_4 характерна двустадийность потери веса, обусловленная двумя стадиями дегидратации с образованием дигидропирофосфата и фосфата щелочного металла. При введении добавок в двойных солях меняется характер и температура фазового перехода и дегидратации, и практически для всех составов изменение потери веса теряет ярко выраженную двустадийность. Для KH_2PO_4 на кривых ДСК при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ наблюдается эндоэффект, который соответствует полиморфному фазовому переходу в моноклинную $\text{P}2_1/\text{c}$ фазу. Вероятно, из-за относительно быстрой скорости нагрева (10 град/мин) не удается зафиксировать эндоэффект фазового перехода из тетрагональной в триclinную фазу, который по литературным данным происходит при $T=180^\circ\text{C}$, и эндоэффекты двух фазовых переходов сливаются

в один, что было отмечено в работе [125], где фазовый переход в моноклинную фазу был также отмечен при $T=200^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем нагреве начинается процесс дегидратации соли, которому соответствует уширенный пик эндоэффекта с началом при $T\sim 220^{\circ}\text{C}$ и максимумом при 280°C . При температуре 259°C происходит плавление соли.

Следует отметить, что в двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ оба процесса (дегидратация и фазовый переход) идут при практически одних и тех же температурах, и сделать вывод об изменении температуры фазового перехода можно только по смещению максимума пика эндоэффекта, ему соответствующего, в область более низких температур. Так, для $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0.1-0.3$) эндоэффект, связанный с дегидратацией смещается в область

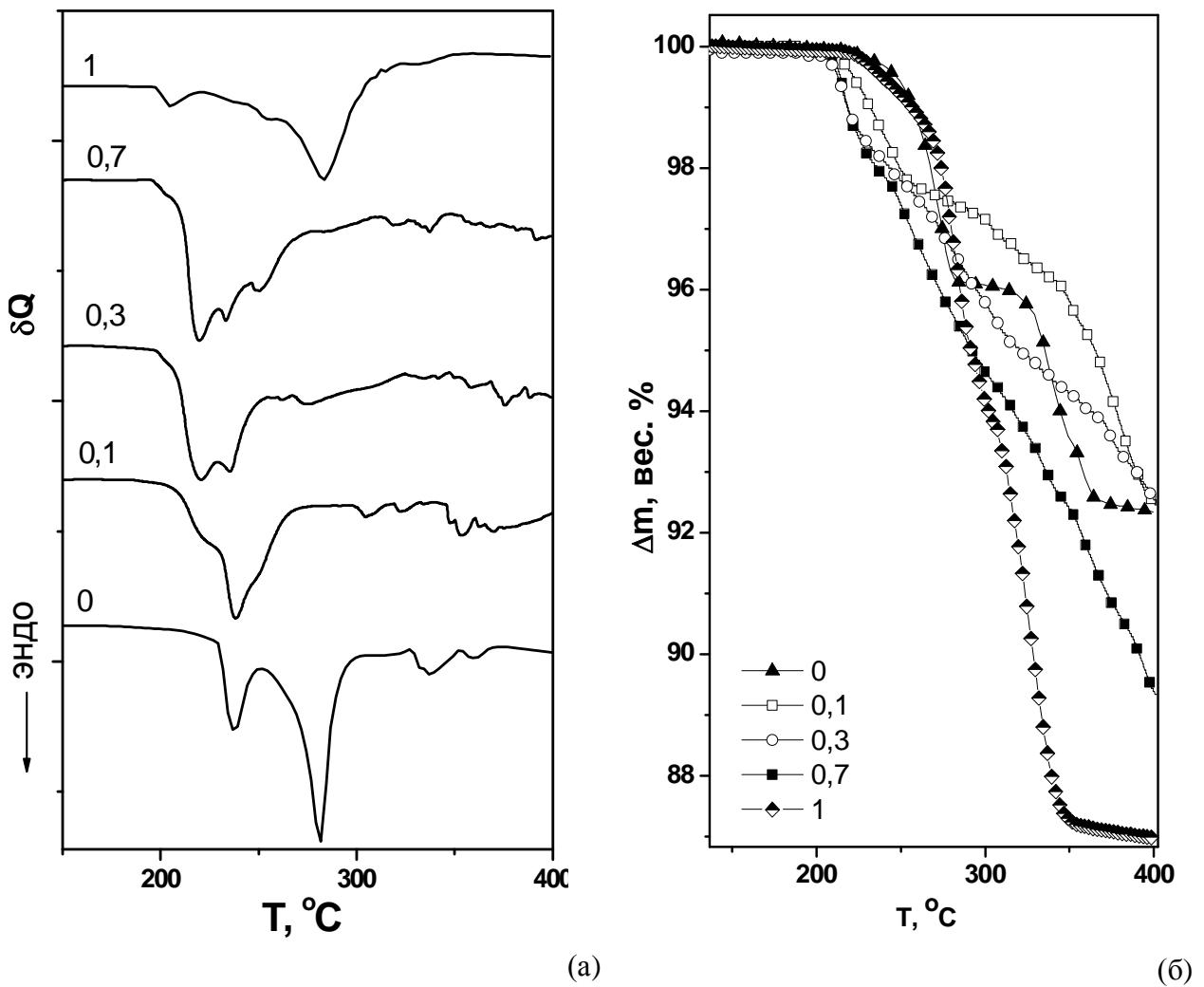


Рис. 23. ДСК (а) и ТГ (б) $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x (воздух, $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

более низких температур ($200\text{-}210^{\circ}\text{C}$) и предшествует суперионному фазовому переходу CsH_2PO_4 . Температура суперионного фазового перехода $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ также незначительно смещается в область более низких температур, и для состава $x=0.3$ составляет $\sim 225^{\circ}\text{C}$ (на 6°C ниже, чем у CsH_2PO_4). Таким образом, для $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ наблюдается сдвиг диапазона стабильности кубической фазы в область более низких температур с ростом доли катионов калия и более узкий интервал ее стабильности. Суммарная потеря веса при дегидратации до метаfosфата для двойных солей немного меньше теоретической. Так, например, для состава $x=0.3$ потеря веса составила 7.5%, вместо 9.36%. Это может быть связано с разупорядочением соединений.

3.2.3. Электропроводность $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Температурная зависимость проводимости двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ представлена на рис. 24(а). В двойных солях $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ протонная проводимость в низкотемпературной области также возрастает вплоть до $x=0.3$. При введении 10 моль% KH_2PO_4 значения проводимости становятся на порядок выше, чем CsH_2PO_4 , а при $x=0.2\text{-}0.3$ – превышают на 2-3 порядка величины. Проводимость в высокотемпературной фазе изменяется незначительно, снижаясь с ростом x от 0 до 0.3 в 1.5 раза. Энергии активации низкотемпературной проводимости в двойных солях составляют 1.12 эВ для $x=0.1$ и 0.2 и 0.88 эВ для $x=0.3$.

Известно, что для соединений семейства $\text{M}_n\text{H}_m\text{XO}_4$ характерно наличие значительного гистерезиса фазового перехода [39]. По данным ДСК при нагревании со скоростью 10 град/мин на воздухе температура фазового перехода $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.2$ составляет $\sim 225^{\circ}\text{C}$, для индивидуального CsH_2PO_4 – 231°C . По данным проводимости в режиме нагревания со скоростью 2 град/мин (рис. 24(б)) температура фазового перехода $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ составила 220°C и 222°C , соответственно, для $x=0.2$ и $x=0$. Различия в зафиксированных температурах фазового перехода объясняются

не различием методов, а более низкой скоростью нагрева при измерении проводимости. По данным измерения проводимости при охлаждении со скоростью 2 град/мин температура фазового перехода в CsH_2PO_4 составляет $T=210^\circ\text{C}$, а для смешанной соли $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.2$ – $T=219^\circ\text{C}$. Гистерезис температуры фазового перехода при нагреве и охлаждении для индивидуального CsH_2PO_4 составил около 12°C , тогда как для смешанной соли $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.2$ всего 1°C , то есть практически отсутствовал. Таким образом, для двойных калий - содержащих солей гистерезис температуры фазового перехода намного меньше, чем для индивидуальной соли и это приводит к некоторому отличию температур суперионного фазового перехода в данных ДСК и проводимости.

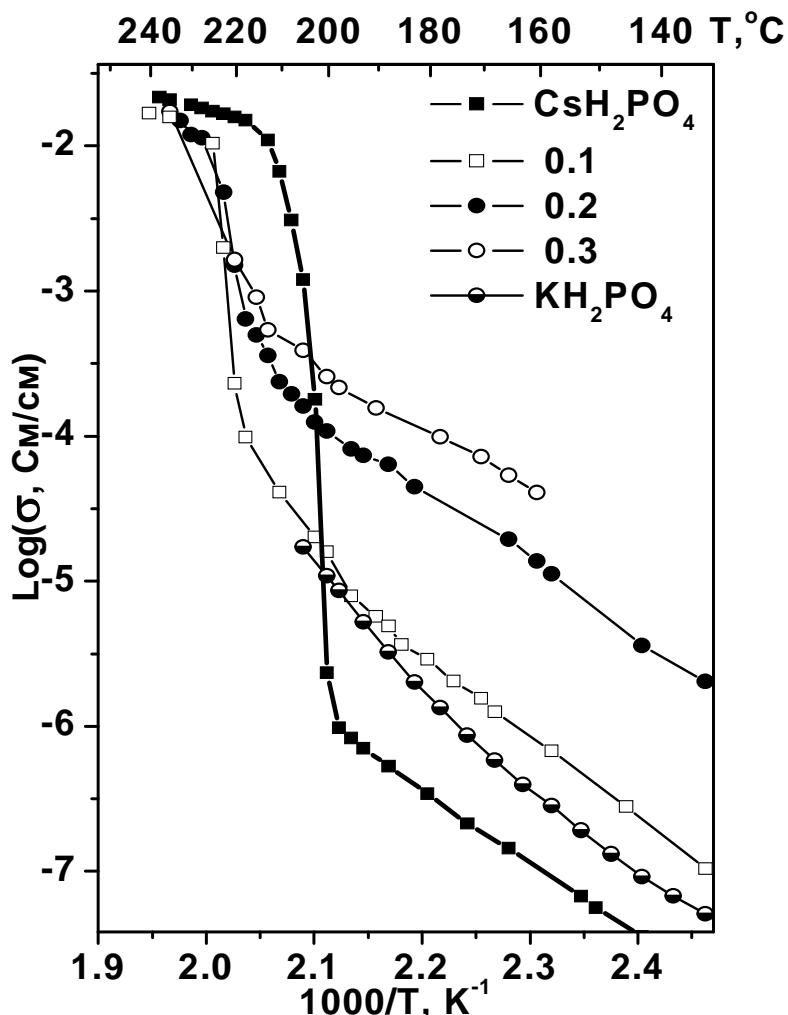


Рис. 24(а). Температурные зависимости проводимости $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$; кривые охлаждения, 1-2 град/мин; воздух.

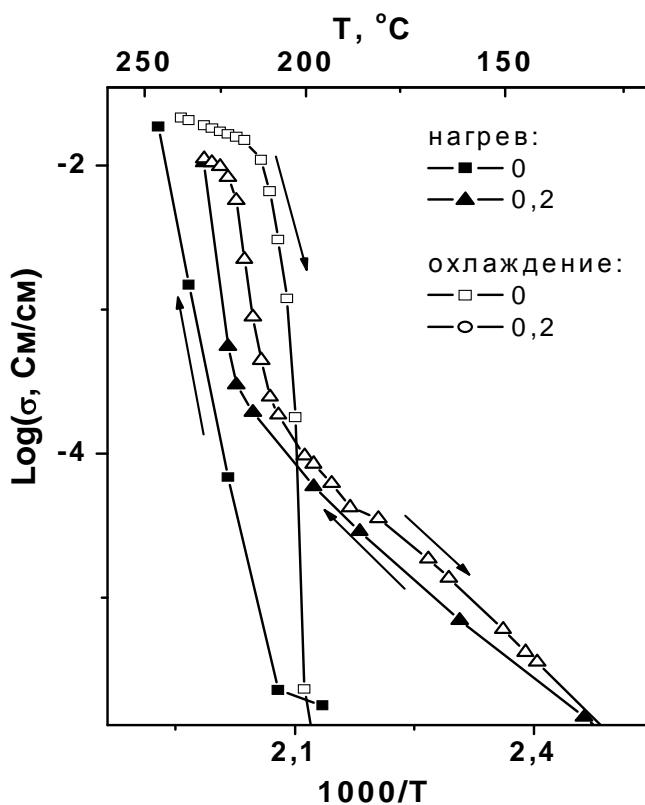


Рис. 24(б). Температурные зависимости проводимости $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$; кривые охлаждения и нагрева, 1-2 град/мин; воздух.

Таким образом, для двойных натрий и калий - содержащих двойных солей установлено существование твердых растворов на основе CsH_2PO_4 ($\text{P}2/1\text{m}$) в ограниченном диапазоне составов $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $x=0-0.3$ для $\text{M}=\text{K}$ и $x=0-0.2$ для $\text{M}=\text{Na}$ при уменьшении параметров элементарной ячейки с ростом модифицирующей добавки. Для калий-замещенных аналогов установлено незначительно снижение температуры суперионного перехода с ростом x и температуры дегидратации. Проводимость двойных натрий- и калий-содержащих солей в низкотемпературной фазе выше исходной CsH_2PO_4 на 2-3 порядка величины в зависимости от степени замещения. Проводимость $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в высокотемпературной фазе изменяется незначительно, снижаясь с ростом x в 1.5 раза. Для двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ фазовому переходу в ВТ фазу предшествует процесс дегидратации соли.

3.3. $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$

3.3.1. Структурные характеристики $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$

Был проведен рентгенофазовый анализ синтезированных двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ (рис. 25). Рентгенограмма индивидуальной соли RbH_2PO_4 с хорошей точностью соответствуют литературным данным [76]. Структура низкотемпературной фазы синтезированного RbH_2PO_4 - тетрагональная $I4_2d$ с параметрами решетки $a=7.611(1)$, $c=7.301(3)$ (рис. 25, кривая 8). Данные РФА двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ показывают, что анализируемые соединения изоструктурны НТ фазе CsH_2PO_4 ($P2_1m$), и структура сохраняется вплоть до $x=0.9$, при незначительном смещении рефлексов в сторону больших углов. Это свидетельствует об образовании твердого раствора на основе CsH_2PO_4 с уменьшенными параметрами элементарной ячейки [126]. Параметры ячейки $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ рассчитаны с помощью программы IK по 11 независимым рефлексам (таблица 7). Точность определения параметров составляла не менее 0.2%.

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ ($P2_1/m$) различных составов

| Доля Rb^+ | a , Å | b , Å | c , Å | β , ° | V , Å ³ |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------------------|
| 0 | 7.9109(2) | 6.3898(3) | 4.8805(2) | 107.713(2) | 235.01 |
| 0.03 | 7.9056(8) | 6.3794(2) | 4.8795(2) | 107.72(2) | 234.41 |
| 0.1 | 7.8921(3) | 6.3785(2) | 4.8776(1) | 107.84(1) | 233.73 |
| 0.3 | 7.8373(3) | 6.3334(2) | 4.8541(1) | 108.02(2) | 229.12 |
| 0.6 | 7.824(2) | 6.320(4) | 4.831(7) | 108.05(5) | 227.13 |
| 0.8 | 7.730(7) | 6.246(6) | 4.798(8) | 108.58(3) | 219.58 |
| 0.9 | 7.62(3) | 6.23(1) | 4.75(2) | 108.2(3) | 214.56 |

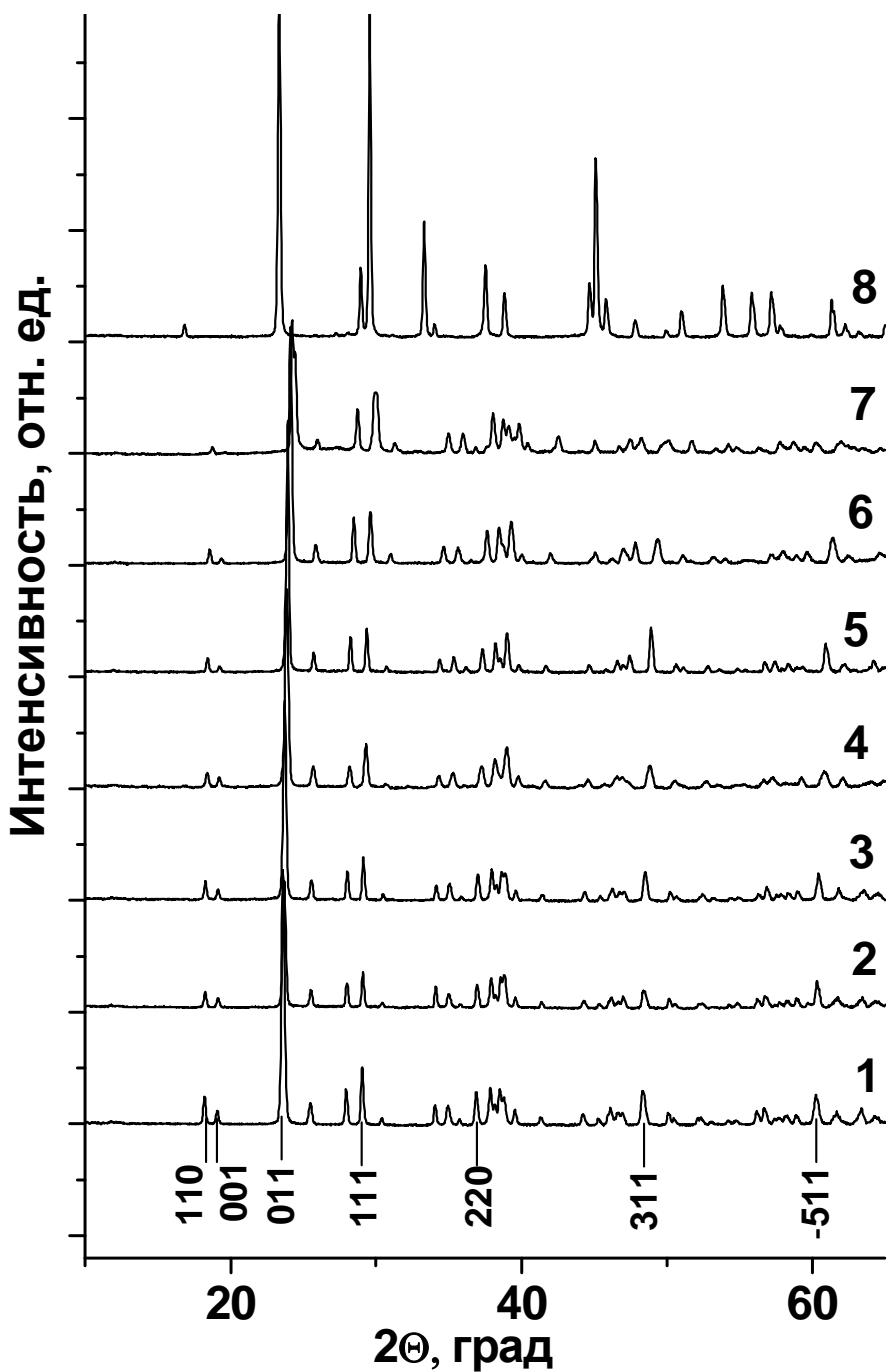


Рис. 25. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x: x=0.03$ (2); 0.1 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.6 (6); 0.9 (7) и RbH_2PO_4 (8)

Структурные данные по двойным солям $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.1$ и $x=0.4$, рассчитанные по полному профилю, включены в базу данных ICDD. Видно, что с увеличением доли Rb в образцах уменьшаются объем и параметры ячейки, а угол β растет, причем изменение параметра c несколько меньше изменения параметров a и b (см. рис. 26.). При таком характере наблюдаемых изменений различия в длине водородных связей (вдоль оси a и

вдоль оси *c* уменьшаются. Из рис. 27. видно, что межплоскостное расстояние изменяется линейно с мольной долей введенного Rb^+ , что соответствует правилу Вегарда. Образование твердых растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, изоструктурных CsH_2PO_4 с уменьшением параметров решетки совпадает с данными работы [101], однако значения наших параметров несколько ниже.

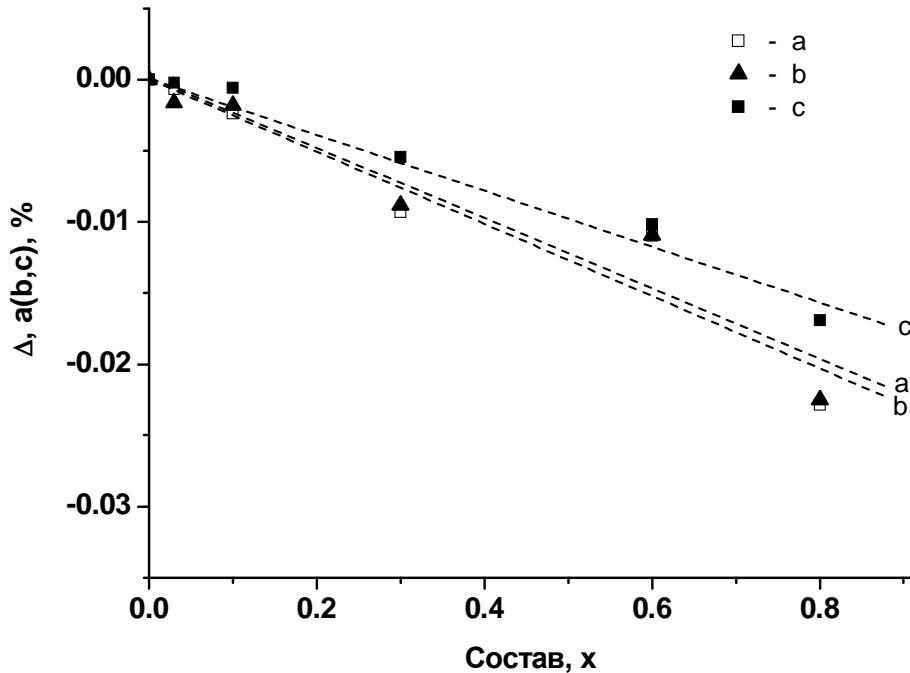


Рис. 26. Относительное изменение параметров ячейки (*a* (1); *b* (2); *c* (3)) в $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ от состава

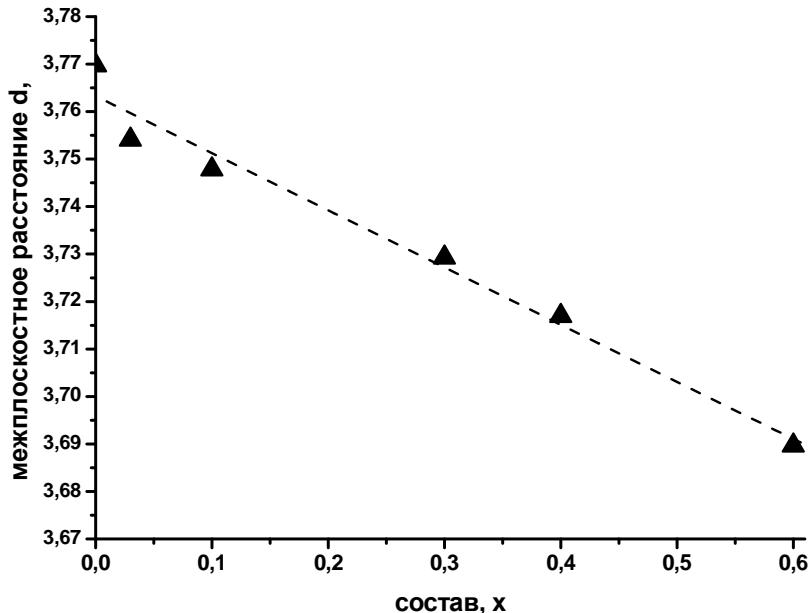


Рис. 27. Зависимость межплоскостного расстояния *d* (для семейства плоскостей 110) от составов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Таким образом, в данных системах образуются твердые растворы изоструктурные CsH_2PO_4 ($\text{P}2_1/\text{m}$) во всем исследованном диапазоне составов, вплоть до $x=0.9$. (рис. 25). При этом образование твердых растворов наблюдалось при различных способах получения двойных солей: как при соосаждении из водных растворов, так и при механическом смешении с последующим прогревом до $T=200^\circ\text{C}$. Однако точность определения параметров ячейки из данных РФА при $x=0.9$ значительно ниже, чем для выше рассмотренных составов, вероятно, вследствие большей гигроскопичности образца и частичной аморфизации, что приводило к уширению рефлексов и меньшей их интенсивности.

Как известно, изоморфизм структур возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях - при тождественной конфигурации связей [120]. Степень совершенства (при данной температуре и давлении) изоморфизма определяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов. Если радиусы замещающих катионов различаются значительно, то структура смешанных кристаллов кислых солей, как правило, существенно отличается от структур исходных солей [36,103,106]. Хотя при комнатных температурах CsH_2PO_4 и RbH_2PO_4 имеют различные структуры, $\text{P}2_1/\text{m}$ и $\text{I}42\text{d}$, что должно ограничивать возможность их полного растворения, существованию твердых растворов в столь широкой области составов, вероятно, способствует наличие у дигидрофосфата рубидия фазового перехода при $T \sim 79^\circ\text{C}$ в моноклинную фазу ($\text{P}2_1/\text{a}$), изоструктурную низкотемпературной фазе CsH_2PO_4 ($\text{P}2_1\text{m}$) [76], а также не слишком большое уменьшение ионных радиусов вводимых ионов ($\text{Cs}^+ - 1.74 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ - 1.61 \text{ \AA}$). Кроме того, показано, что в RbH_2PO_4 при высоком давлении существует моноклинная и кубическая фаза, изоструктурная CsH_2PO_4 [78].

Определенные трудности при определении параметров элементарной ячейки в области существования суперионной фазы связаны с возможной дегидратацией соли. В двойной соли при $x \leq 0.4$ переход в

высокотемпературную суперионную фазу и дегидратация наблюдается в области температур 230°C-240 °C [127]. Поскольку полиморфный фазовый переход не зависит от давления паров воды, а дегидратация имеет существенную зависимость, то создаются специальные камеры для рентгеновской установки для работы в условиях повышенной влажности с целью подавления процесса дегидратации. Так, в 2014 г. появилась работа, в которой системы исследовались с помощью РФА, ДСК и импедансной спектроскопии при контроле влажности “*in situ*” [128]. Тем не менее, как показал эксперимент, наши данные для $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ полностью согласуются с работами [100, 101, 128].

Нами был проведен высокотемпературный рентгенофазовый анализ $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при 240°C с использованием синхротронного излучения на станции «Дифракционное кино» Сибирского центра СИ [129], а также на порошковом дифрактометре Stoe MP с высокотемпературной приставкой в капилляре 0.5 мм и были получены сопоставимые данные. При съемке в изотермическом режиме в капилляре (240°C) не наблюдалось продуктов дегидратации CsH_2PO_4 , и получены наиболее значимые результаты. Так, при $x = 0.1; 0.2; 0.4$ в суперионной фазе при 240°C показано наличие твердых растворов на основе высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 ($Pm\text{-}3m$) с постепенным уменьшением параметра a (рис. 28(а,б)) и объема элементарной ячейки. Рентгенограммы исследуемых составов проявляют некоторое уширение рефлексов вследствие суперионной фазы, а наблюданное гало связано с частичной аморфизацией соли. Данные по параметрам элементарной ячейки представлены в табл. 8.

Образование твердых растворов в системе $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ со структурой дигидрофосфата цезия ($Pm\text{-}3m$) с уменьшением параметров решетки с хорошей точностью совпадает с данными работы А. Икеда 2014 года [128], полученных ‘*in situ*’ в условиях повышенного давления паров воды.

Таблица 8. Параметры ячейки высокотемпературной фазы $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ различных составов при $T=240^\circ\text{C}$

| Доля Rb^+ | $a, \text{\AA}$ | $V, \text{\AA}^3$ |
|--------------------|-----------------|-------------------|
| 0 | 4.961 | 122.10 |
| 0.1 | 4.9561(1) | 121.74 |
| 0.2 | 4.952(2) | 121.43 |
| 0.4 | 4.946(8) | 120.96 |

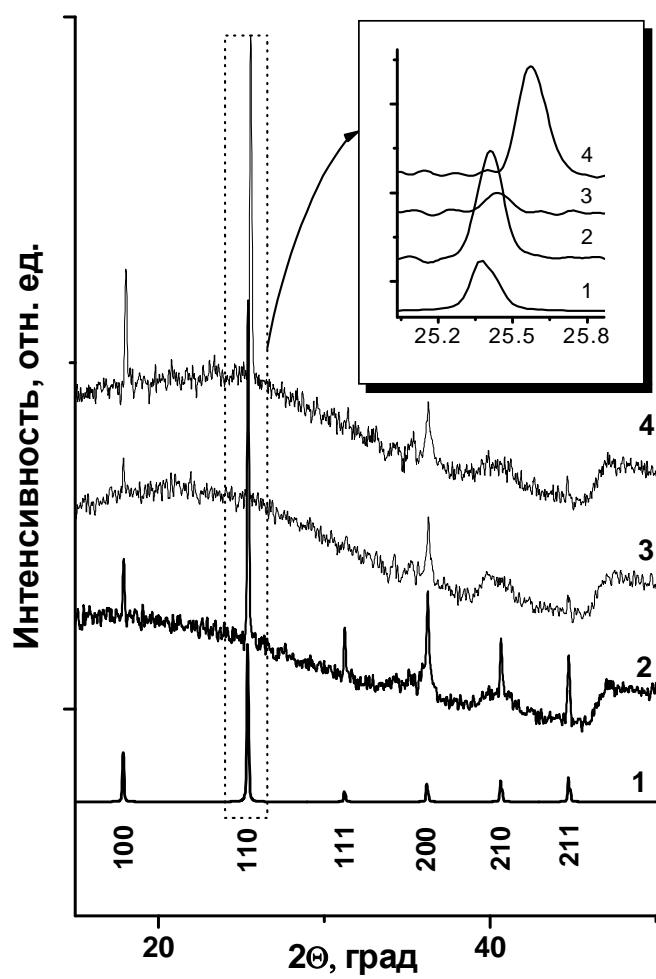


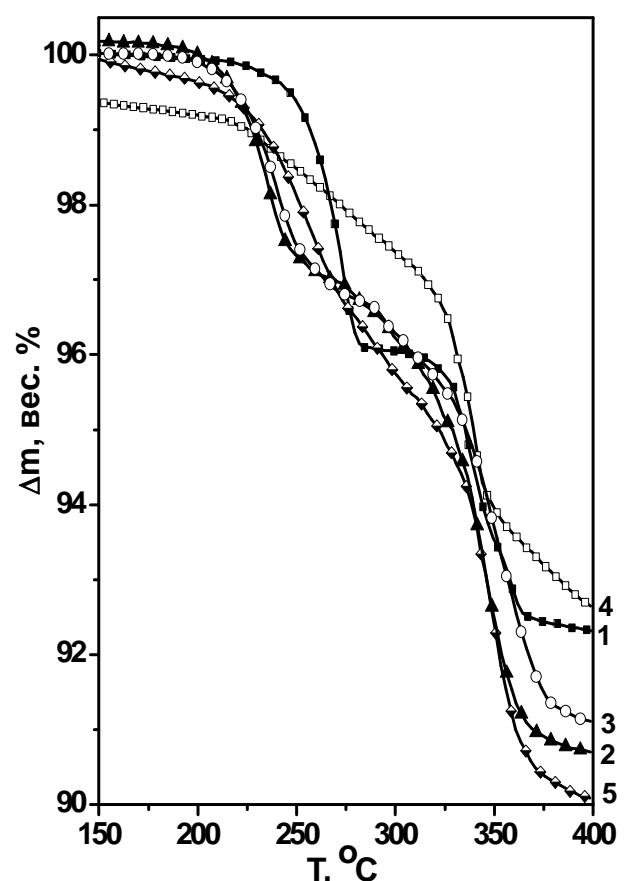
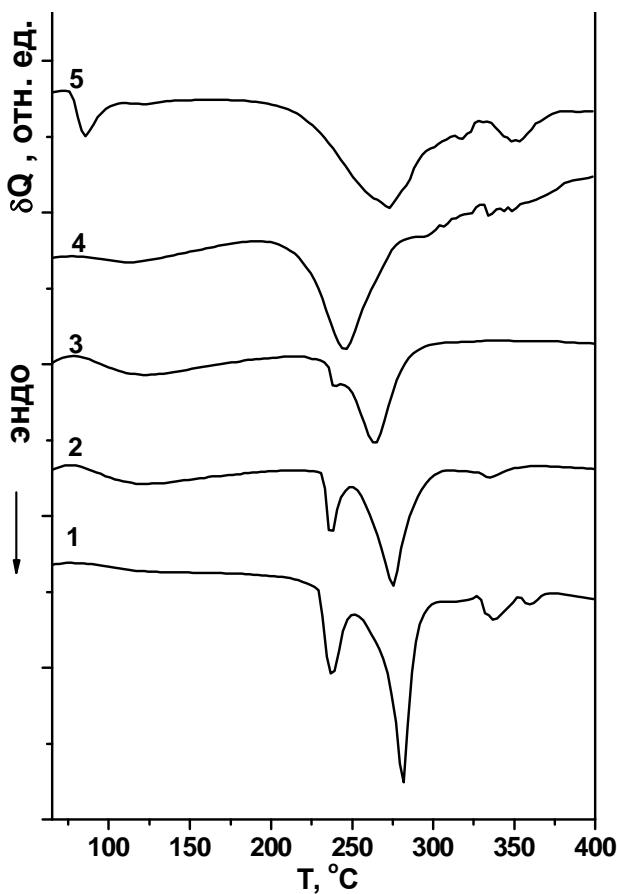
Рис. 28. Рентгенограммы высокотемпературных фаз CsH_2PO_4 [130] (1) и $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.1(2); 0.2(3); 0.4(4)$

3.3.2. Термический анализ $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$

Данные ДСК и ТГ (кривые нагрева) образцов двойных солей и RbH_2PO_4 представлены на рис. 29 (а,б). Температуры фазовых переходов и плавления для RbH_2PO_4 соответствуют литературным данным [38, 68, 82].

Для RbH_2PO_4 эндоэффект на кривых ДСК при температуре $\sim 77^{\circ}\text{C}$ соответствует полиморфному переходу в моноклинную $P2_1/a$ фазу, а широкий эндоэффект с началом при $T=200^{\circ}\text{C}$ и максимумом при $T=275^{\circ}\text{C}$ соответствует процессам дегидратации и фазовому переходу, который происходит при $T=280^{\circ}\text{C}$ [28, 77]. Плавление RbH_2PO_4 имеет место при $T=290^{\circ}\text{C}$.

Из данных ДСК видно, что при катионном замещении в двойных солях меняется характер фазового перехода. При $x=0-0.3$ проявляется тенденция слияния эндоэффектов дегидратации и фазового перехода на кривых ДСК, что делает определение температур данных процессов затруднительным (рис. 29(а)). Для уточнения температур дегидратации и суперионного фазового перехода двойных солей были сняты кривые ДСК и ДТГ с более медленной скоростью нагрева (3 град/мин) (рис. 30 представлен на примере $x=0.3$). Видно, что для состава $x=0.3$ дегидратация начинается немного раньше фазового перехода, ей соответствует пик с максимумом $T=236^{\circ}\text{C}$ на ДСК (и 234°C на ДТГ), соответственно, пик с максимумом при $T=246^{\circ}\text{C}$ относится к эндоэффекту фазового перехода. Для состава $x=0$ (рис. 20) температура максимума пика, соответствующего суперионному фазовому переходу, составляет $T=232^{\circ}\text{C}$, что меньше на 14°C , чем температура максимума для состава $x=0.3$. Можно сделать вывод, что с ростом степени замещения температура суперионного фазового перехода в $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ растет. Аналогично этому, эндоэффект дегидратации на рис. 29(а) размыт, а максимум эндоэффекта в области 240°C соответствует фазовому переходу, и его температура также увеличивается. Для состава $x=0.6$ можно наблюдать разделение пика дегидратации и фазового перехода, при этом дегидратация



(a)

(б)

Рис. 29. ДСК (а) и ТГ (б) CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x : $x=0.1$ (2); 0.3 (3); 0.8 (4); RbH_2PO_4 (5) (нагрев, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

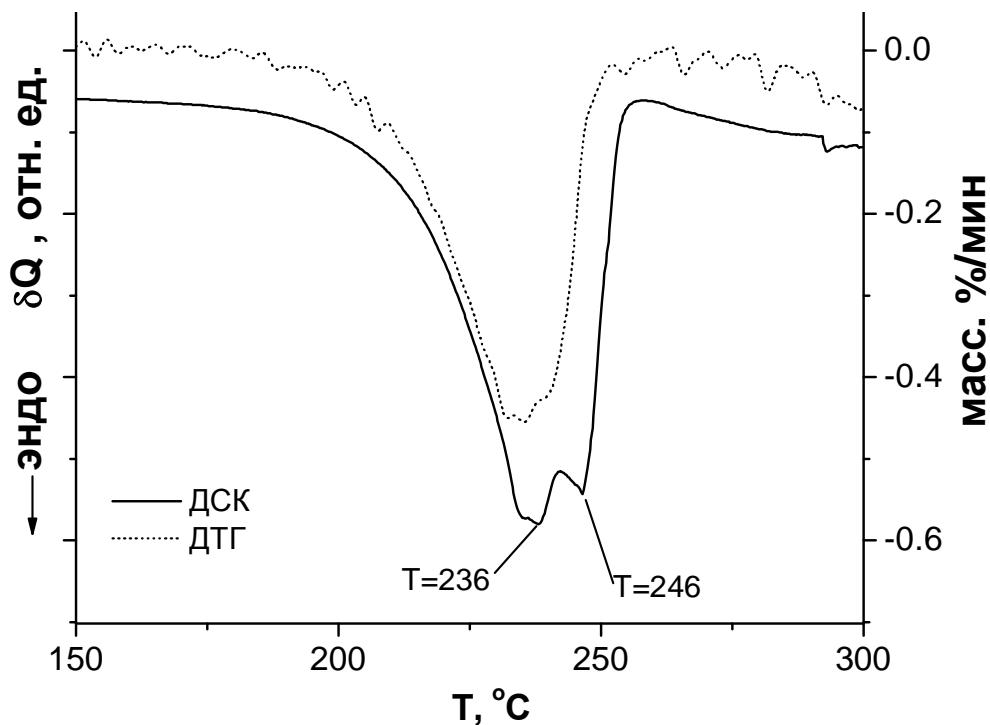


Рис. 30. ДСК и ДТГ $\text{Cs}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ (нагрев, аргон $3^\circ\text{C}/\text{мин}$)

происходит при более низких температурах ($T = 225^{\circ}\text{C}$), что соответствует данным ТГ.

Процесс потери веса RbH_2PO_4 характеризуется ярко выраженной двустадийностью, в соответствии с двумя стадиями дегидратации, и суммарная потеря веса составляет 9.9%, что соответствует теоретически возможному значению для двух стадий дегидратации с образованием RbPO_3 . Для двойных солей с малым содержанием Rb ($x < 0.3$) характер изменения веса близок к индивидуальной CsH_2PO_4 . Для составов $x > 0.3$ потеря воды начинается при более низких температурах, и для некоторых составов уже при $T=150^{\circ}\text{C}$ составляет 0.5-1%, что свидетельствует о наличии и большем содержании адсорбированной воды в соединениях. Тем не менее, прогрев образцов при температурах $\sim 130^{\circ}\text{C}$ длительное время (более 20 часов) не приводил практически к потере веса. Для двойных солей характерна более медленная потеря веса. Особенно заметна замедленность потери веса для $x=0.6-0.8$, что, по-видимому, связано с большей степенью разупорядочения образцов с ростом степени замещения, x , и их повышенной гигроскопичностью в сравнении с остальными. Как следствие, это приводит к более медленному выходу адсорбированной воды из структуры образца. По этим причинам суммарная потеря веса для некоторых смешанных образцов (рис 29(б)) меньше теоретической.

3.3.3. Электропроводность $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

На рис. 31 представлена температурная зависимость проводимости двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, полученных механическим смешением. Следует отметить, что образцы, полученные различными способами, имели одинаковые структурные характеристики и зависимости проводимости от температуры. Для двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ наблюдался гистерезис суперионного фазового перехода близкий к CsH_2PO_4 . Протонная проводимость двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в НТ фазе возрастает с увеличением доли рубидия (в пределах более одного порядка величины)

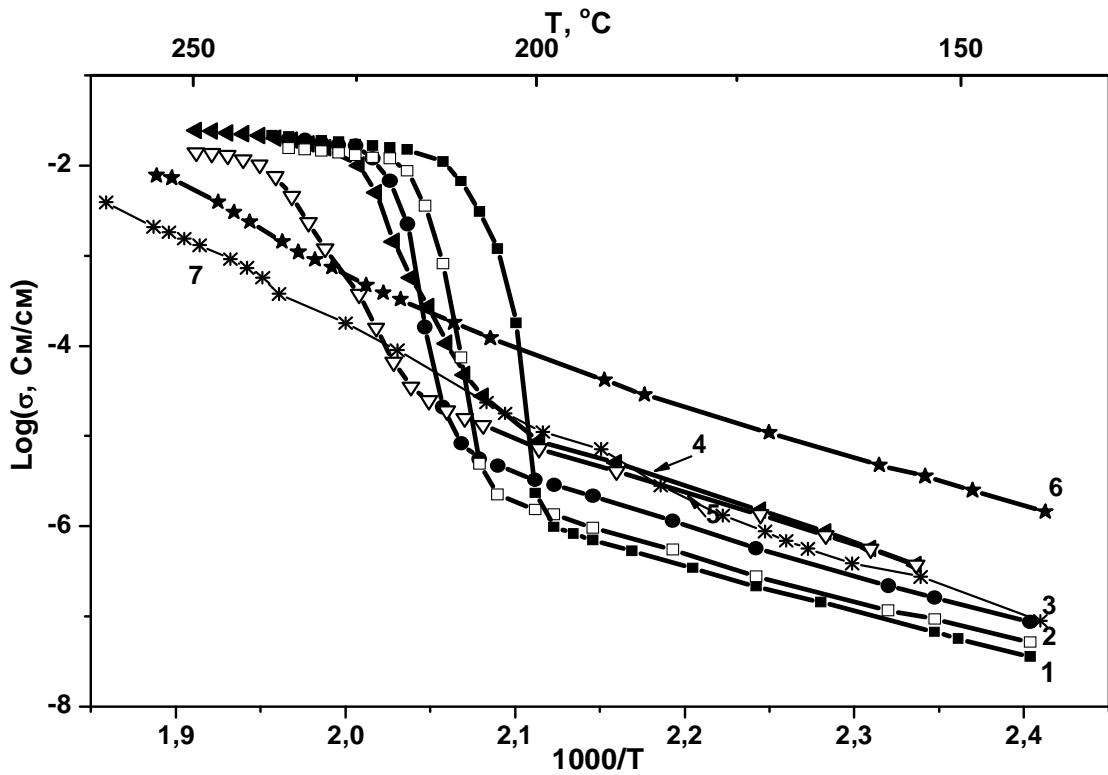


Рис. 31. Температурные зависимости проводимости $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ для $x=0$ (1); 0.1 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.6 (5); 0.8 (6); 1 (7); кривые охлаждения, 1-2 град/мин; воздух.

вероятно, вследствие разупорядочения структуры и увеличения концентрации дефектов. Высокотемпературная (ВТ) проводимость падает до ~ 0.5 порядка. Уменьшение ВТ проводимости с ростом x , вероятно, связано с тем, что объем элементарной ячейки убывает, что затрудняет реориентацию фосфатного тетраэдра и замедляет протонный транспорт. С ростом содержания ионов Rb температура суперионного фазового перехода увеличивается, в пределах 20°C для высоких содержаний рубидия в образцах. Это согласуется с данными ДСК, рис. 29(а,б), 30. Эффективная энергия активации проводимости в НТ области незначительно возрастает от 1.0 эВ для CsH_2PO_4 ($x=0$) до 1.05 эВ при $x=0.1$ и 1.14 эВ при $x=0.6$. Для состава $x=0.8$ фазовый переход перестает быть ярко выраженным и проявляется сходство температурной зависимости проводимости с зависимостью для индивидуальной соли RbH_2PO_4 . Величины проводимости двойных солей и характер температурной зависимости электропроводности согласуются с

данными появившейся работы [101]. Рост температуры фазового перехода в $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0.6$) на 21°C также наблюдался в работе [99, 101].

3.3.4. ИК- и КР-спектры двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

С целью выяснения структурных изменений в системах $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ были проведены исследования двойных солей методами колебательной спектроскопии. КР спектры для $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ различных составов представлены на рис. 32. В КР спектрах при катионном замещении проявляются незначительные изменения, тем не менее, они свидетельствуют об изменении характера Р-О связи данных двойных солей (рис. 32). КР спектры плавно изменяются при увеличении содержания рубидия. Основные изменения зафиксированы в положении и ширине самой интенсивной линии в КР спектре, 920 см^{-1} , соответствующей симметричным валентным Р-О колебаниям [131]. С ростом x наблюдается практически линейное уширение и смещение данной линии в область больших частот (рис. 33), что связано с усилением Р-О связи. КР спектры двойных солей близки к наблюдаемым в [99], где исследован состав $x=0.6$. Линии между 990 и 1127 см^{-1} соответствуют асимметричным валентным колебаниям PO_4 тетраэдров и $\gamma(\text{OH})$ деформационным колебаниям.

ИК спектры для $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ различных составов представлены на рис. 34 (а,б). Зарегистрированные ИК спектры индивидуальных CsH_2PO_4 , RbH_2PO_4 и KH_2PO_4 практически совпадают с литературными данными [131, 132]. Небольшие сдвиги частот (до 10 см^{-1}) в зарегистрированных нами спектрах по сравнению с литературными данными обусловлены использованием другой методики пробоподготовки и получения спектра (нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО) в наших экспериментах и спектры пропускания в вазелиновом и фторированном масле в [131,132]).

В ИК-спектре солей семейства CsH_2PO_4 можно выделить две области: $2800\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ (интенсивные полосы поглощения, соответствующие

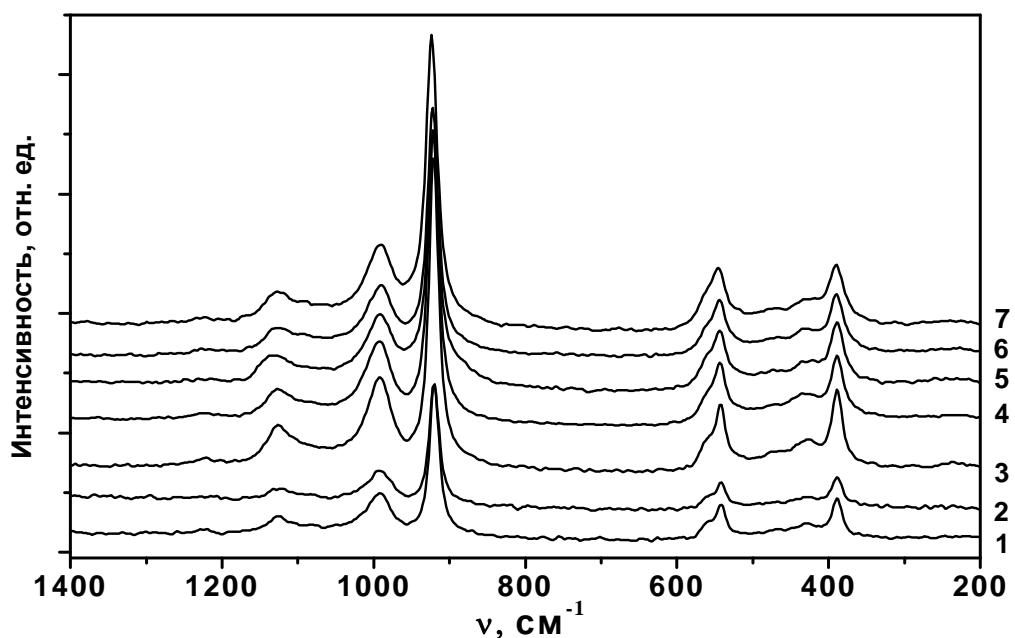


Рис. 32. КР спектры CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x :
 $x=0.03$ (2); 0.1 (3); 0.2 (4); 0.3 (5); 0.4 (6); 0.6 (7)

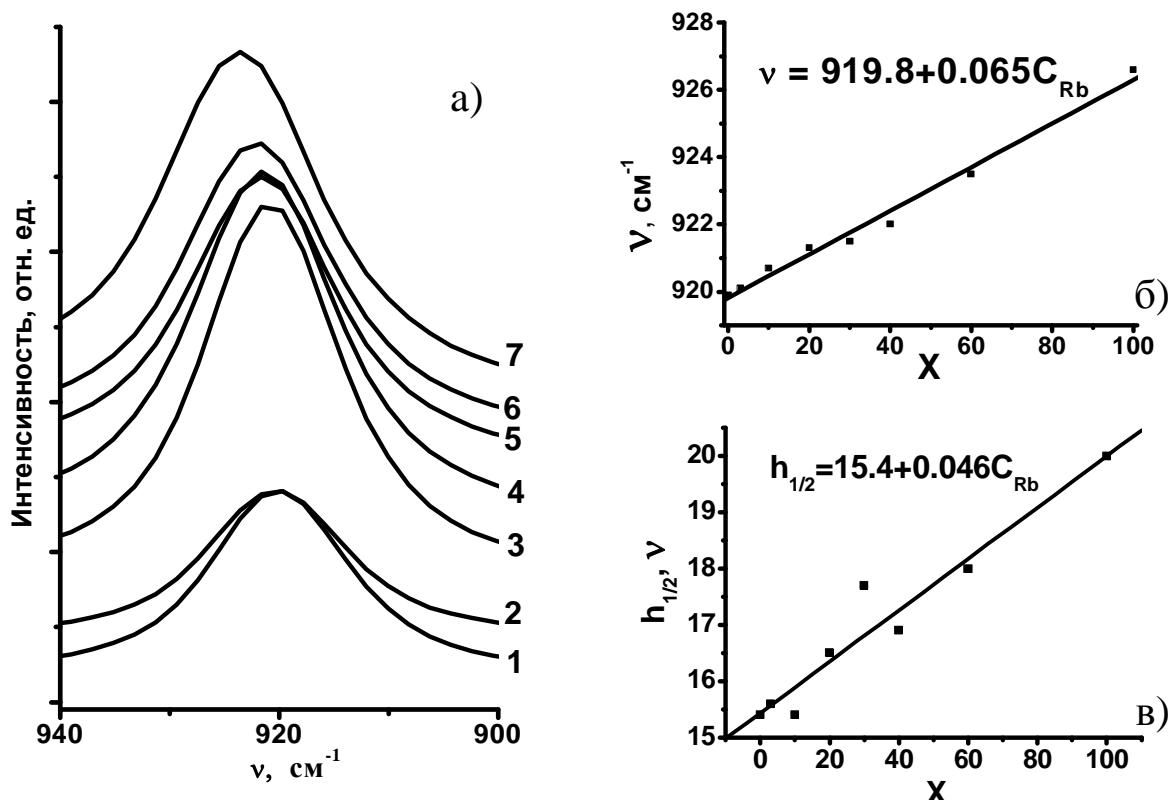


Рис. 33. Смещение (а), изменение положения (б) и полуширины $h_{1/2}$ (в) наиболее интенсивной линии КР спектра CsH_2PO_4 (1) и $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x : $x=0.03$ (2); 0.1 (3); 0.2 (4); 0.3 (5); 0.4 (6); 0.6 (7)

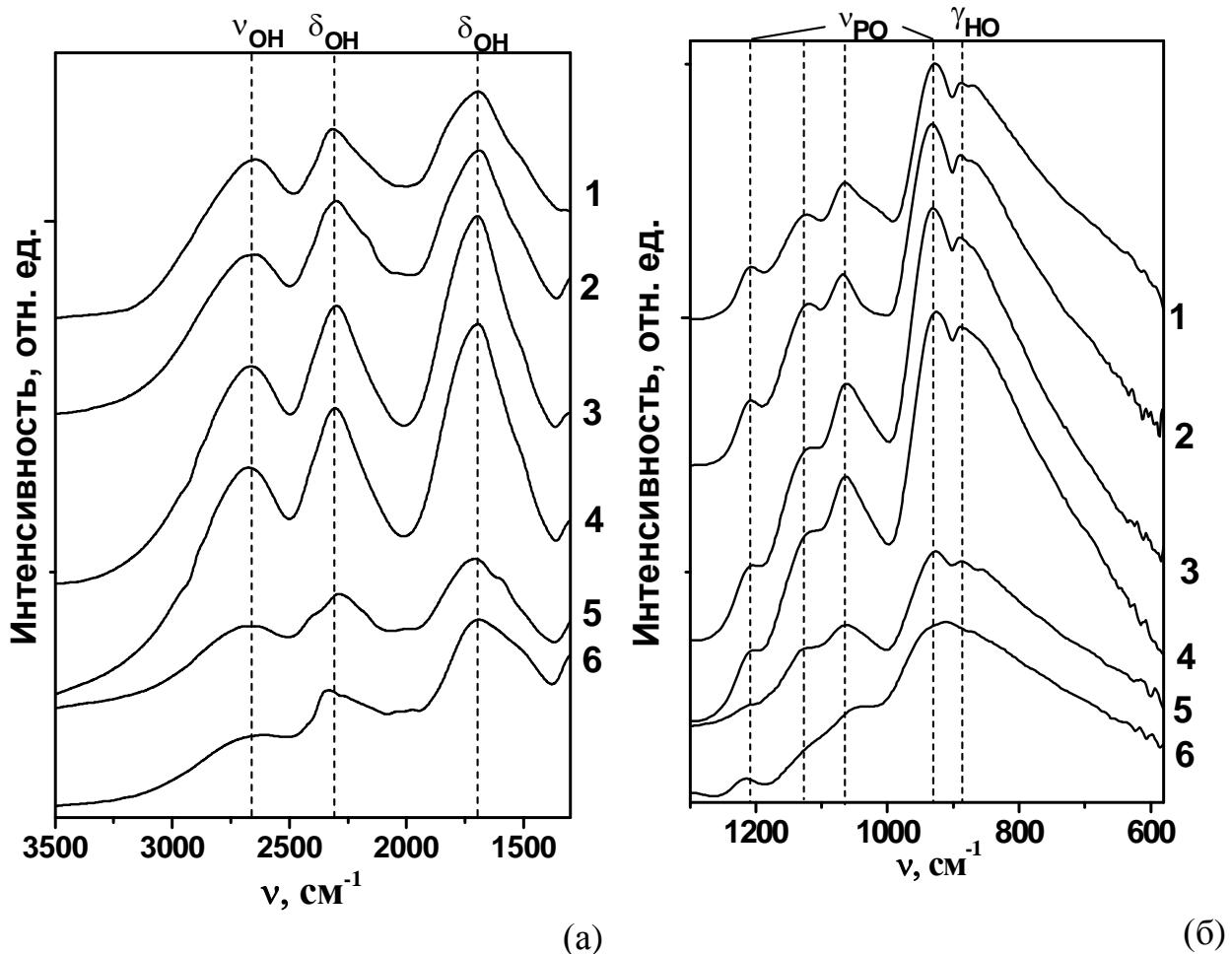


Рис. 34 (а,б). ИК-спектры CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных значениях x : 0.1 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.6 (5); RbH_2PO_4 (6)

валентным и обертонам деформационных колебаний OH-групп; рис. 34 (а) и 1300-600 см⁻¹ (спектральный диапазон валентных колебаний PO₄-групп и деформационных колебаний гидроксильных групп; рис. 34 (б)).

Катионное замещение цезия рубидием ($x=0-0.4$) приводит к изменению в спектрах, обусловленных незначительным ослаблением системы водородных связей. Видно, что с ростом доли рубидия в двойной соли спектры меняются незначительно. Так, наблюдается сдвиг п.п. 2650 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям OH (ν_{OH}), в область более высоких частот ($\sim 2674\text{ cm}^{-1}$ $x=0.1$; $\sim 2682\text{ cm}^{-1}$ $x=0.4$ и 2689 cm^{-1} $x=0.6$). Наблюдается повышение относительной интенсивности широких п.п. $2400\div 1600\text{ cm}^{-1}$ при $x=0.1-0.4$ и их незначительное смещение в область более низких частот. Эти изменения в ИК спектрах, наиболее вероятно, обусловлены некоторым ослаблением

системы водородных связей при катионном замещении. В более низкочастотной области также имеет место незначительное понижение частоты внеплоскостных деформационных колебаний OH-групп (от 890 см⁻¹ для x=0 до 884 см⁻¹ для x=0.6).

В двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ происходят также изменения в области частот валентных колебаний P-O. Имеет место небольшое смещение, повышение интенсивности п.п., соответствующих валентным P-O колебаниям и их уширение, что, вероятнее всего, связано с уменьшением длины P-O связи и увеличением длины P-O…H, повышением симметрии PO₄ тетраэдров, а также их разупорядочением. ИК спектры образцов с x≥0.6 по интенсивности и характеру полос поглощения приближаются к RbH₂PO₄.

Описанные выше изменения в энергии P-O, P-O…H связей и соответствующее ослабление сетки водородной связи в двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ обуславливают рост протонной проводимости двойных солей при температурах ниже суперионного фазового перехода.

Для сравнения влияния катионного замещения различными ионами щелочных металлов, рассмотрим ИК-спектры двойных солей $Cs_{0.7}Na_{0.3}H_2PO_4$, $Cs_{0.7}K_{0.3}H_2PO_4$, $Cs_{0.7}Rb_{0.3}H_2PO_4$ в сравнении с индивидуальной CsH_2PO_4 (рис. 35 а,б). Катионное замещение цезия приводит к небольшим изменениям в спектрах двойных солей. Наблюдается сдвиг п.п. 2650 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям OH (ν_{OH}), в область более высоких частот (для Na – 2690 см⁻¹, для K – 2695 см⁻¹, для Rb – 2665 см⁻¹). Введение катионов Rb приводит к смещению п.п 2315 см⁻¹, относящейся к обертонам деформационных колебаний OH-групп, в область более низких частот (2301 и 2299 см⁻¹ соответственно), тогда как при добавках Na⁺ и K⁺ положение этой полосы остается практически неизменным. В низкочастотной области происходит изменение частоты внеплоскостных деформационных колебаний OH-групп (890 см⁻¹ для CsH_2PO_4), и наиболее заметные изменения наблюдаются в двойных солях с добавками Na⁺ (884 см⁻¹). Эти изменения позволяют сделать вывод о частичном ослаблении водородных связей.

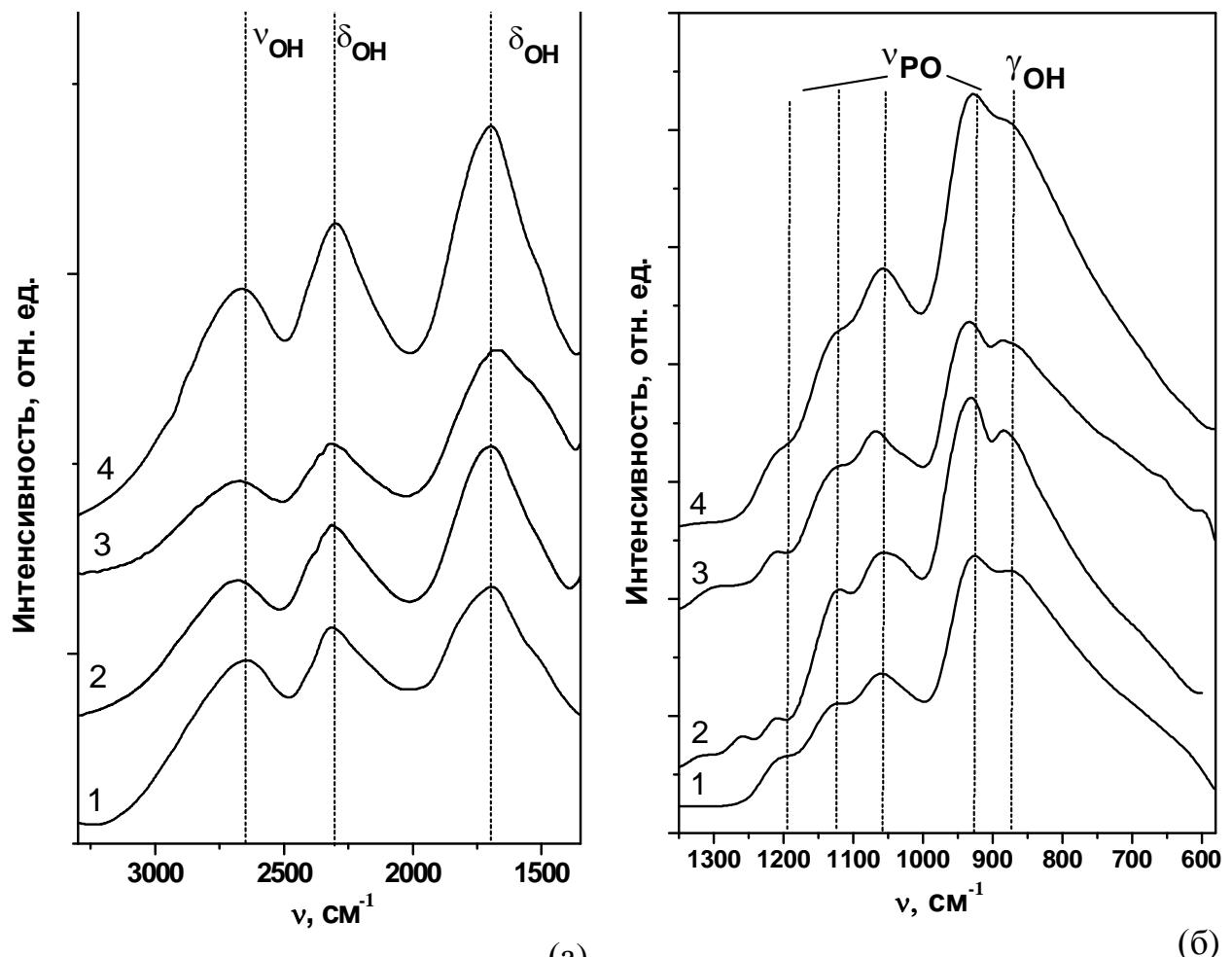


Рис. 35 (а,б). ИК-спектры CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{0.7}\text{Na}_{0.2}\text{H}_2\text{PO}_4$ (2), $\text{Cs}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ (3),
 $\text{Cs}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ (4)

При катионном замещении также происходят изменения в области валентных колебаний Р-О: наблюдается увеличение интенсивности, уширение и небольшой сдвиг в область больших частот п.п. 1123, 1060 и 927 cm^{-1} . Это, вероятно, связано с увеличением длины Р-О…Н, усилением Р-О связи, увеличением разупорядоченности и повышением симметрии PO_4 тетраэдров.

3.4. Сравнительный анализ свойств двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

На рис. 36 представлены изотермы проводимости при $T=160^\circ\text{C}$ для двойных солей различных составов. Видно, что проводимость твердых

растворов $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в низкотемпературной области возрастает в ряду $\text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$, что соответствует увеличению степени разупорядочения структуры и ослаблению системы водородных связей, что хорошо коррелирует с данными ИК спектроскопии (таблица 9). В высокотемпературной области для всех двойных солей, кроме $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, существует суперионная кубическая фаза, однако значение проводимости немного ниже (2-3 раза), чем в исходном дигидрофосфате цезия.

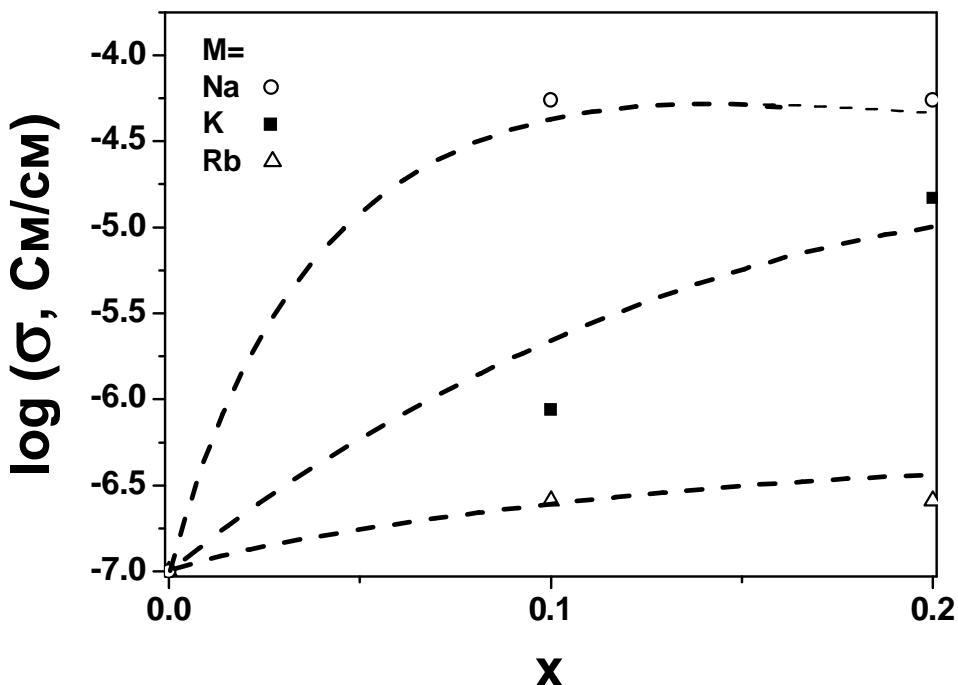


Рис. 36. Изотерма проводимости ($T=160^\circ\text{C}$) двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Таблица 9. Сравнение параметров элементарной ячейки CsH_2PO_4 , $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

| Соединение | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\beta, {}^\circ$ | $V, \text{\AA}^3$ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| CsH_2PO_4 | 7.9109(2) | 6.3898(3) | 4.8805(2) | 107.713(2) | 235.01 |
| $\text{Cs}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8712(1) | 6.3709(2) | 4.8651(1) | 107.653(3) | 232.48 |
| $\text{Cs}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8114(2) | 6.3244(1) | 4.8497(2) | 107.69(2) | 228.25 |
| $\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8796(2) | 6.3725(2) | 4.8744(2) | 107.695(2) | 233.18 |
| $\text{Cs}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8221(6) | 6.2423(4) | 4.8272(4) | 107.90(4) | 224.30 |
| $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8921(3) | 6.3785(2) | 4.8776(1) | 107.84(1) | 233.73 |
| $\text{Cs}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{H}_2\text{PO}_4$ | 7.8373(3) | 6.3334(2) | 4.8541(1) | 108.02(2) | 229.12 |

Таким образом, проведено химическое модифицирование CsH_2PO_4 катионами щелочных металлов и синтезированы двойные соли $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). Для рубидий – замещенных соединений показано существование твердых растворов в широкой области составов и температур. С ростом доли катионов рубидия температура суперионного фазового перехода из моноклинной ($\text{P}2_1\text{m}$) в суперионную кубическую фазу ($\text{Pm}3\text{m}$) монотонно увеличивается, а температура дегидратации снижается, создавая в результате уменьшение диапазона существования суперионной фазы. Проводимость в низкотемпературной области возрастает в пределах порядка величины.

В противовес этому, показана достаточно узкая область существования твердых растворов в силу ограниченной растворимости катионов калия и натрия в CsH_2PO_4 при монотонном уменьшении температур суперионного фазового перехода и дегидратации с ростом содержания калия и натрия. Это приводит к некоторому уменьшению области стабильности суперионной кубической фазы.

В исследуемых системах объемы элементарных ячеек моноклинной (и кубической для Rb-катионов) фазы снижаются с ростом концентрации заместителя. Уменьшение параметров объема элементарных ячеек согласуется с законом Вегарда и зависит в большей степени от радиуса катиона. В то время как проводимость низкотемпературной фазы в исследованных системах возрастает, причем $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$, проводимость суперионной фазы монотонно снижается с ростом доли добавки, причем для двойных солей калия это снижение больше, чем систем с рубидием, предположительно вследствие локального нарушения путей миграции протонов.

Хотя допированные материалы оказались не столь перспективными соединениями для использования в качестве мембранны топливных элементов, однако исследование двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) представляет фундаментальный интерес для изучения механизма протонного

транспорта в протонных суперионных проводниках и его взаимосвязи с составом.

3.5. $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$

3.5.1. Структурные характеристики $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$

В отличие от замещения однозарядными катионами, при частичном гетеровалентном допировании дигидрофосфата цезия двухзарядными катионами возможно образование вакантных мест Cs^+ , что может облегчать реориентацию фосфатных тетраэдров, вносить долю разупорядоченности в структуре и, как следствие, приводить к повышению протонной проводимости в низкотемпературной фазе.

Нами было проведено гетеровалентное замещение катионов цезия на Ba^{2+} и синтезированы новые соединения с общей формулой $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$. Рентгенограммы синтезированных соединений представлены на рис.37. Рентгенограмма индивидуальной соли $Ba(H_2PO_4)_2$ с хорошей точностью соответствует литературным данным для орторомбической фазы Рссн [91]. Данные РФА двойных солей $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ показывают, что моноклинная структура, соответствующая низкотемпературной фазе CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) сохраняется, и рефлексы фаз $Ba(H_2PO_4)_2$ полностью отсутствуют для составов $x= 0.03-0.1$. Рефлексы незначительно смешены в сторону больших углов, что свидетельствует об образовании твердых растворов, изоструктурных моноклинной CsH_2PO_4 ($P2_1m$) при $x= 0.03-0.1$ и, также как и в двойных солях дигидрофосфатов щелочных металлов, с незначительным уменьшением параметров ячейки. Для систем состава $x=0.15$ появляются рефлексы индивидуальной фазы $Ba(H_2PO_4)_2$, отмеченные на рентгенограмме «звездочками».

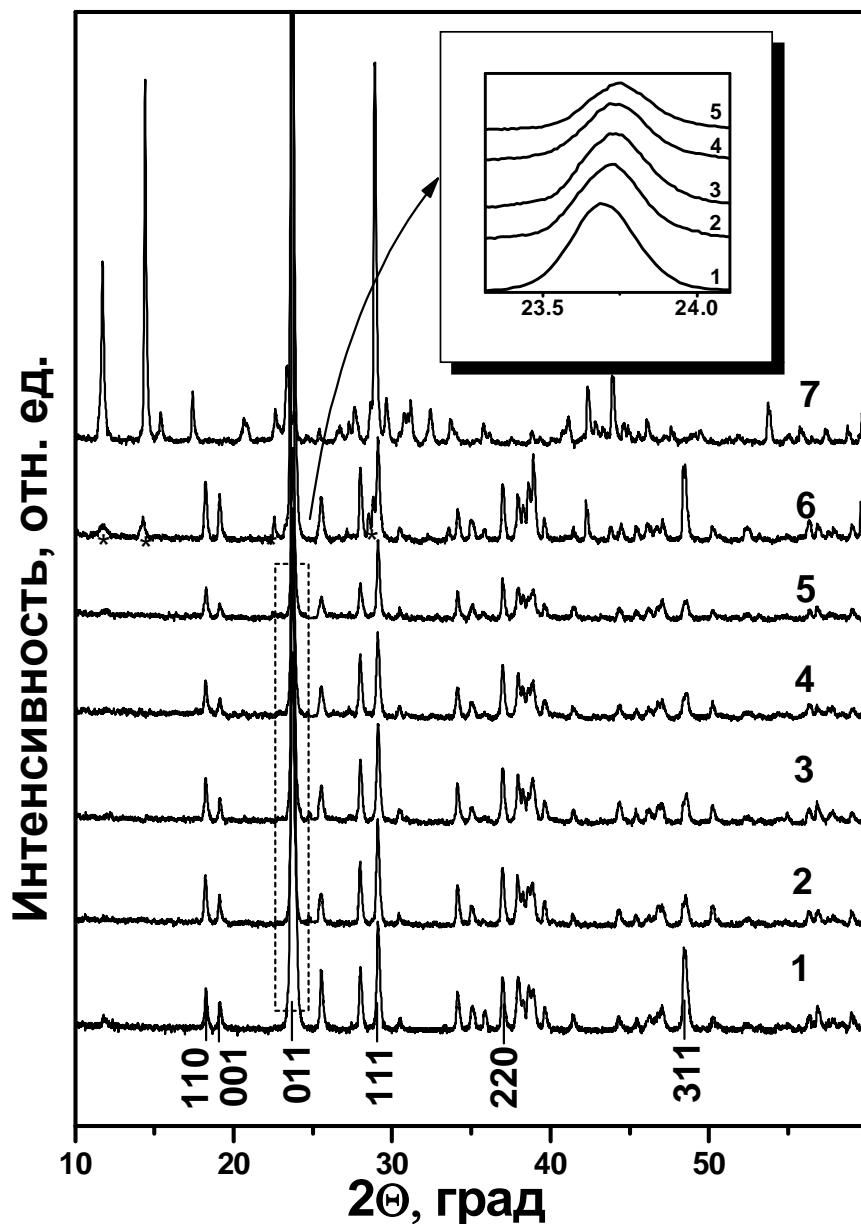


Рис. 37. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при различных x :
 $x=0.03$ (2); 0.05 (3); 0.075 (4); 0.1 (5); 0.15(6) и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (7)

3.5.2. ДСК и ТГ $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Дегидратация индивидуальной соли $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ начинается при $T=230^\circ\text{C}$ и проходит в две стадии, суммарная потеря веса составляет 10.5%, что с хорошей точностью соответствует теоретической потере двух молекул воды. Для $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0.03-0.1$) температура суперионного фазового перехода смещается в область более низких температур, и эндоэффекты фазового перехода и дегидратации сливаются в один. По данным

термического анализа (рис. 38), потеря веса в двойных солях $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ начинается при более низких температурах, чем у индивидуального дигидрофосфата цезия; начало дегидратации соответствует $T=190-200^\circ C$. В $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ ($x=0.03-0.1$) сохраняется двустадийность процесса дегидратации, характерная для индивидуального CsH_2PO_4 , и суммарная потеря веса для образцов $x=0.05$ и 0.1 составляет 6.9% , что немного меньше теоретически возможных значений (8.05% 8.29% , соответственно, при полной дегидратации данных составов).

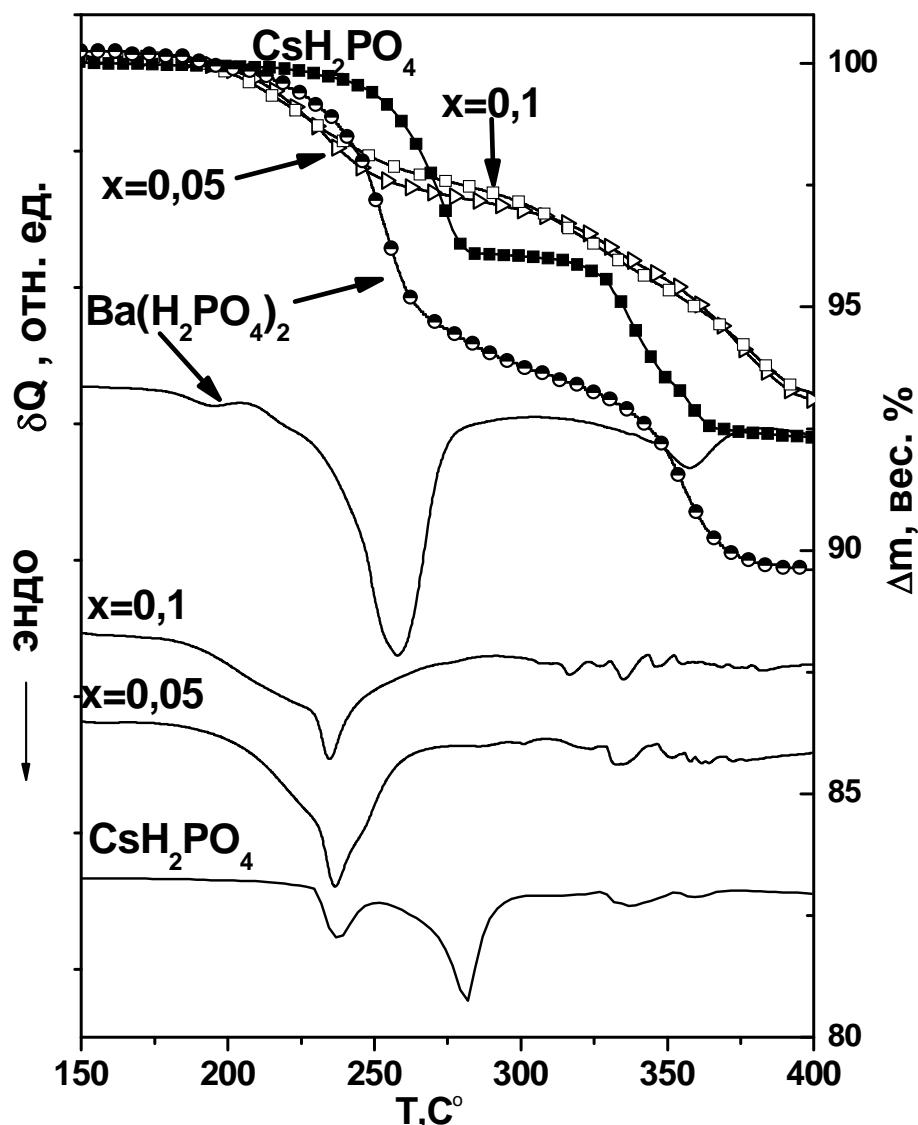


Рис. 38. ДСК и ТГ $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ при различных x в сравнении с CsH_2PO_4
(режим нагрева, $10^\circ C/\text{мин}$)

3.5.3. Электропроводность $Cs_{1-x}Ba_xH_2PO_4$

По температурной зависимости проводимости $Cs_{1-x}Ba_xH_2PO_4$ (рис. 39) видно, что в низкотемпературной фазе проводимость, как и ожидалось, возрастает на 3 порядка величины уже при $x=0.03$. При дальнейшем росте x значения проводимости увеличиваются и достигают значений 10^{-3} – 10^{-2} См/см при $T=150^{\circ}\text{C}$. Фазовый переход $Cs_{1-x}Ba_xH_2PO_4$ при малых степенях замещения $x=0.03$ приобретает размытый характер и практически исчезает с ростом x . При дальнейшем росте доли катионного замещения до $x=0.2$ наблюдается увеличение проводимости. Не смотря на то, что твердых растворов в этой области не существует, этот образец демонстрирует очень высокую проводимость (10^{-2} - 10^{-3} См/см), что, вероятно, связано с образованием композита на основе твердого раствора $Cs_{1-x}Ba_xH_2PO_4$. Проводимость в высокотемпературной области снижается в пределах до 0.5 порядка величины при частичном замещении на катионы бария.

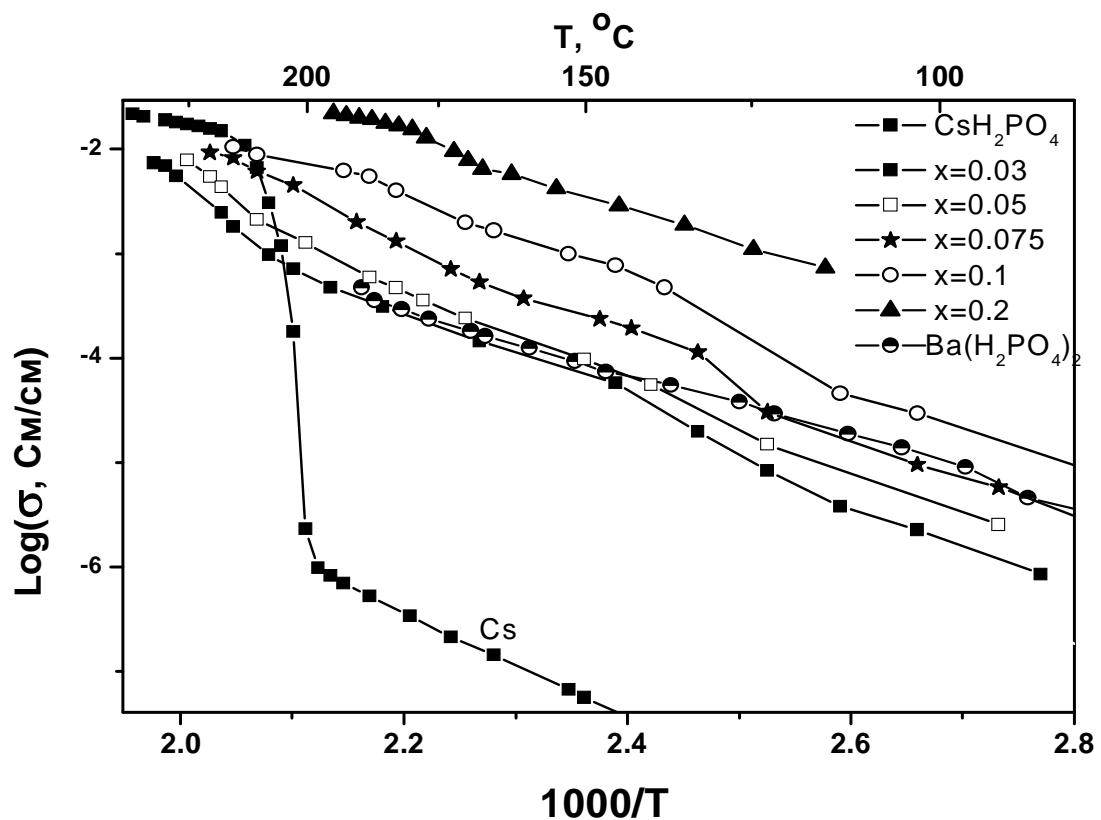


Рис. 39. Температурные зависимости проводимости $Cs_{1-x}Ba_xH_2PO_4$ и $Ba(H_2PO_4)_2$; режим охлаждения, 1-2 град/мин; воздух.

Частичное катионное замещение цезия на барий приводит к изменениям в ИК-спектрах двойных солей (рис. 40). Наблюдается сдвиг п.п. 2650 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям OH (ν_{OH}) в CsH_2PO_4 , в область более высоких частот, 2695 cm^{-1} . Наблюдается смещение полосы 1707 cm^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям OH-групп, в область более низких частот, 1687 cm^{-1} , а также смещение полосы 2315 cm^{-1} , соответствующей обертонам деформационных колебаний OH-групп, до 2301 cm^{-1} . В области валентных колебаний P-O наблюдается увеличение интенсивности, уширение и небольшой сдвиг в область больших частот полос 1060 и 927 cm^{-1} до значений 1071 и 936 cm^{-1} , соответственно. Это, вероятно, связано с увеличением длины P-O…H, усилением P-O связи, увеличением разупорядоченности и повышением симметрии PO_4 тетраэдров и частичным ослаблением системы водородных связей. Эти изменения согласуются с увеличением проводимости двойных солей $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с ростом степени катионного замещения. Дальнейший рост проводимости в пределах 0.5 порядка величины связан с образованием своего рода композиционного электролита на основе двух солей. Таким образом, высокие значения низкотемпературной протонной проводимости двойной соли $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, вероятно, связаны не только с ослаблением системы водородных связей и структурным разупорядочением с возможным появлением аморфной фазы, но и образованием композиционной гетерофазной системы при больших значениях x.

Было проведено исследование термической стабильности твердых электролитов состава $\text{Cs}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 41) при измерении проводимости в режиме длительных изотермических выдержек. Видно, что проводимость $\text{Cs}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ при $T=190^\circ\text{C}$ со временем медленно снижается от $10^{-2.25}$ См/см до $10^{-3.5}$ См/см (за 140 часов), тогда как при $T=210^\circ\text{C}$ значение проводимости этого же образца падает всего в два раза, хотя при данной температуре должна иметь место дегидратация соли. Отметим, что значение

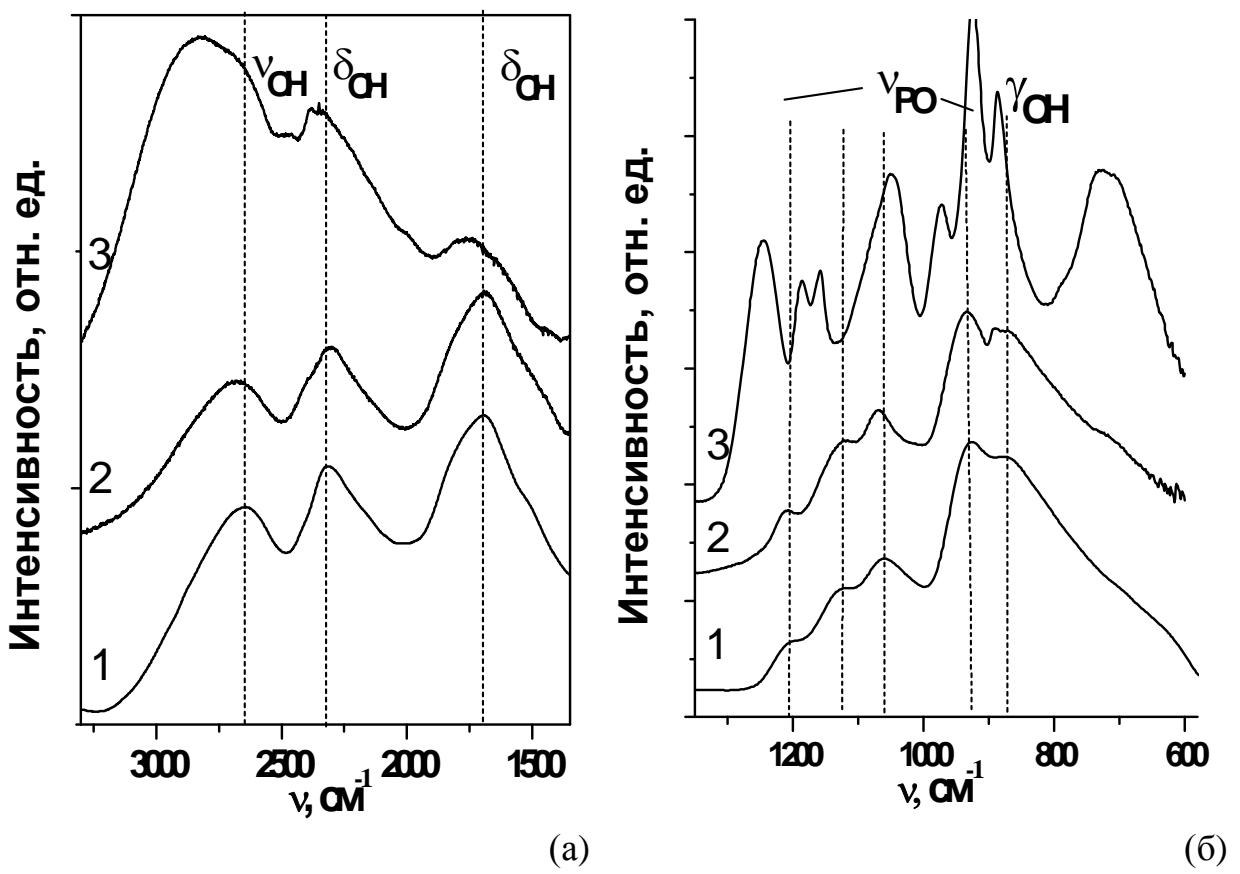


Рис. 40(а,б). ИК-спектры CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ (2) и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (3)

проводимости CsH_2PO_4 при этих температурах составляет менее 10^{-6} См/см. Большее падение значений проводимости при $T=190^\circ\text{C}$ объясняется, вероятно, сильно замедленным фазовым переходом вследствие частичной аморфизации соли. По всей видимости, именно частичная дегидратация при $T=210^\circ\text{C}$ с образованием композита из двух солей или пленки из пирофосфата на поверхности и является причиной меньшего падения значений проводимости. Отдельно обратим внимание на состав $x=0.2$. Композит на основе твердого раствора $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ демонстрирует хорошую термическую стабильность, сохраняя высокие значения проводимости в течение почти двух недель при $T=210^\circ\text{C}$. На годографе импеданса для данного образца после 5 суток термостатирования при $T=210^\circ\text{C}$ (вставка, рис. 41) видно, что объемная составляющая проводимости является основной и имеет высокие значения. Факт существования высоких значений проводимости, $\sim 10^{-2}$ См/см, в области средних температур в условиях низкой относительной влажности воздуха, 10-15%, является

важным для возможного практического использования и представляет интерес для дальнейших более детальных исследований механизма проводимости протонных проводников данного типа.

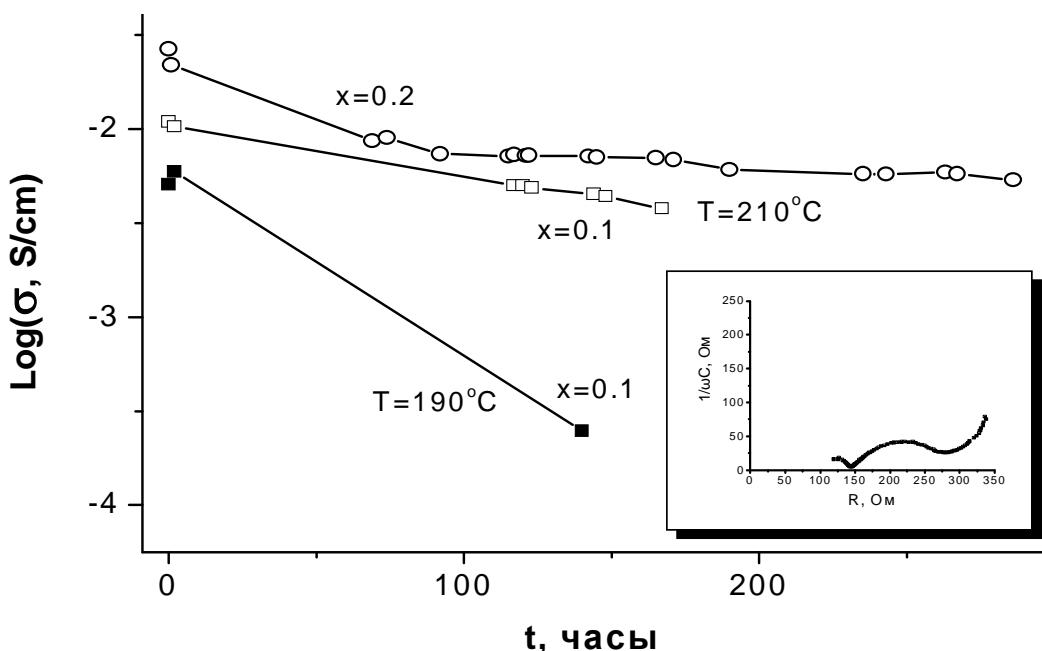


Рис. 41 Зависимость проводимости $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ от времени испытаний при 190°C и 210°C . Вставка – годограф импеданса $\text{Cs}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{H}_2\text{PO}_4$ после 5 суток выдержки при $T=210^\circ\text{C}$

3.6. Влияние нестехиометрии протонов CsH_2PO_4 на физико-химические свойства

Как было отмечено ранее, незначительные отклонения от стехиометрического состава при избытке и недостатке кислотных центров при росте кристаллов, очевидно, могут существенно влиять на транспортные свойства, поскольку проводимость CsH_2PO_4 в НТ области связана с образованием протонных дефектов. Исследованию физико-химических свойств CsH_2PO_4 либо $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ вблизи стехиометрического по протонам состава и была посвящена данная часть работы.

С помощью сочетания методов сравнительного исследования показателя кислотности образцов, РФА, данных химического анализа (спектрофотометрического метода определения фосфат-анионов, атомно-

эмиссионной спектроскопии и пламенной фотометрии при определении Cs^+) кристаллов $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , выращенных из водных растворов (особенно при более быстром изотермическом испарении), удалось установить как уменьшение значений показателя активности ионов водорода, pH, растворов солей, так и увеличение, в сравнении с теоретическим для CsH_2PO_4 , вследствие наличия незначительного избытка (недостатка) протонодержащих центров. Кроме того, было отмечено, что протонная проводимость ряда образцов двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, выращенных из водных растворов, существенно превышали соответствующие значения, представленные на рис. 31 [129].

С этой целью были синтезированы образцы, отличающиеся по содержанию кислотных центров. Образцы с недостатком протонов были получены введением в CsH_2PO_4 добавки $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в количествах, не превышающих 10 мол%. Образцы с избыточным содержанием протонов относительно стехиометрического количества были синтезированы двумя способами. Первый способ – это введение добавки специально синтезированной $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$. Температура плавления $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ составляет 151.6°C, и соль может равномерно распределяться в кристалле в условиях синтеза. Второй способ – рост кристаллов методом изотермического испарения из растворов, содержащих повышенное количество фосфорной кислоты. Так, были выращены, кристаллы двойной соли $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ из раствора, содержащего избыточные количества H_3PO_4 : 1%, 3% и 6%. В этих образцах трудно аналитически определить дополнительное количество кислотных центров, вошедших в кристалл, и для оценки контролировались величины pH растворов при растворении образцов, и сравнивались характеристики с образцами при введении добавки $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$.

Следует отметить, что рентгенограммы синтезированных двойных солей $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с избытком кислоты 1-3% с хорошей точностью соответствуют рентгенограмме $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$; в то же время детальная съемка в режиме большего накопления для состава с избытком кислоты ~6%

показывает наличие слабо интенсивных рефлексов, соответствующих фазе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (рис. 42). На рис. 43 представлена температурная зависимость проводимости образцов двойных солей $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с априори различным избыточным количеством H_3PO_4 . Видно, что НТ проводимость существенно отличается от Rb – содержащих образцов того же состава $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$, представленной на рис. 31, но согласуется с данными, полученными для высокопроводящих систем [129]. Проводимость образцов с 1% избытком H_3PO_4 выше почти на 3 порядка; и с ростом доли избыточных кислотных центров увеличивается в соответствии с ростом концентрации протонов. В этих образцах суперионный фазовый переход становится плавным, размытым и сдвигается в область более низких температур ($\sim 200^\circ\text{C}$). Энергия активации проводимости снижается и составляет 0.65 эВ. Значения протонной проводимости ВТ области слабо изменяются и близки для образцов, полученных различными методами. Наблюдалась многократная

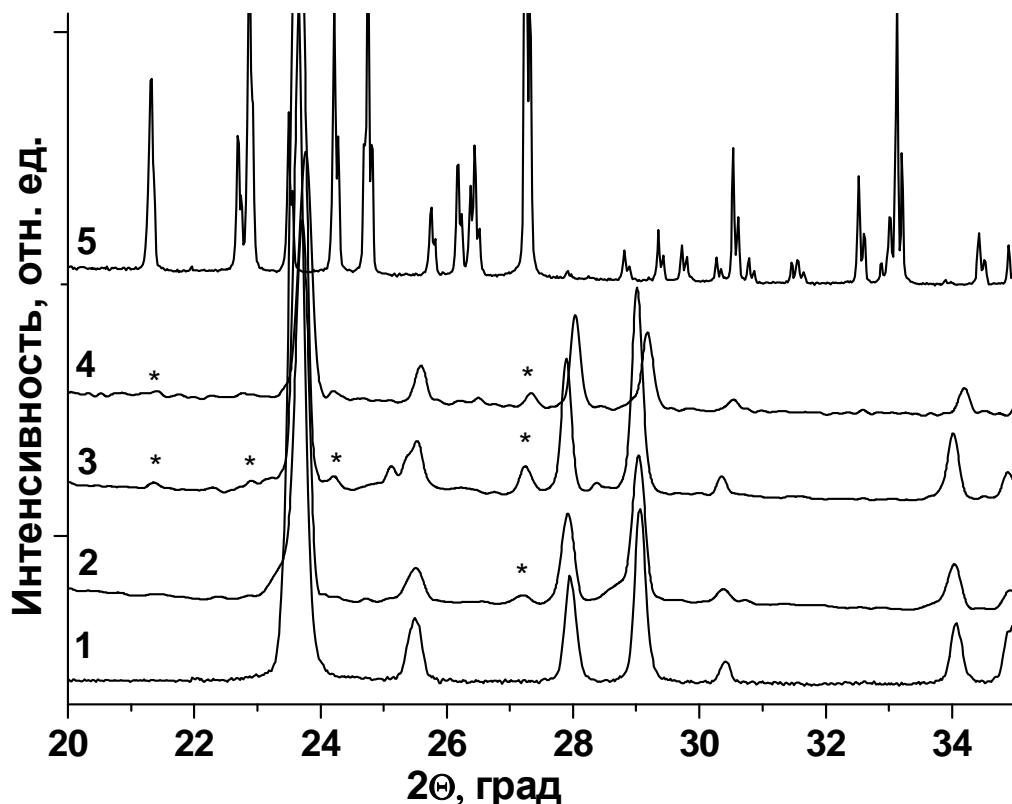


Рис. 42. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ при $y=0.03$ (2), 0.05 (3), $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с 6 мол.% H_3PO_4 (4) и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (5)

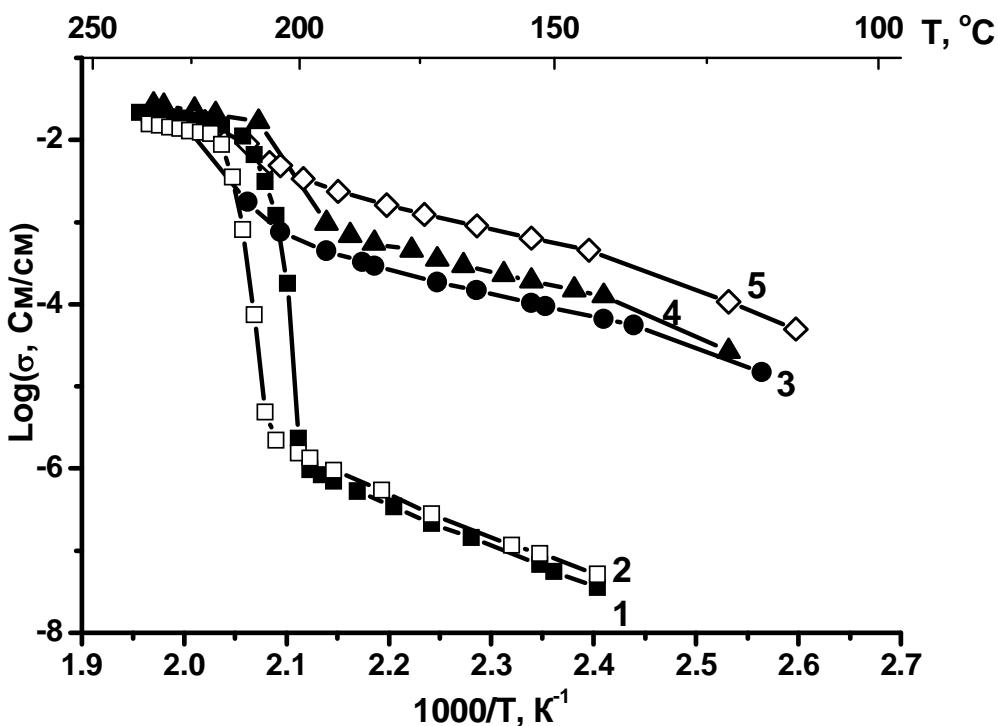


Рис. 43. Температурные зависимости проводимости $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с различным содержанием H_3PO_4 , мол. % : 0 (2); 1(3); 3(4); 6(5) и CsH_2PO_4 (1) кривые охлаждения, 1-2 град/мин, воздух.

воспроизводимость данных измерения проводимости, что свидетельствует о неизменности в состоянии дополнительных кислотных центров вплоть до достаточно высоких температур ($T=240^\circ\text{C}$).

Сравнивая данные ДСК и ТГ двойной соли $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с данными ДСК и ТГ образцов $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с избыточным содержанием H_3PO_4 (рис. 44а,б), видно, что максимумы эндоэффектов фазового перехода и дегидратации смещаются в область более низких температур. Эндоэффект дегидратации, как и потеря веса, заметно размыт, начинается при более низкой температуре, $T=190^\circ\text{C}$, и процесс дегидратации идет медленнее.

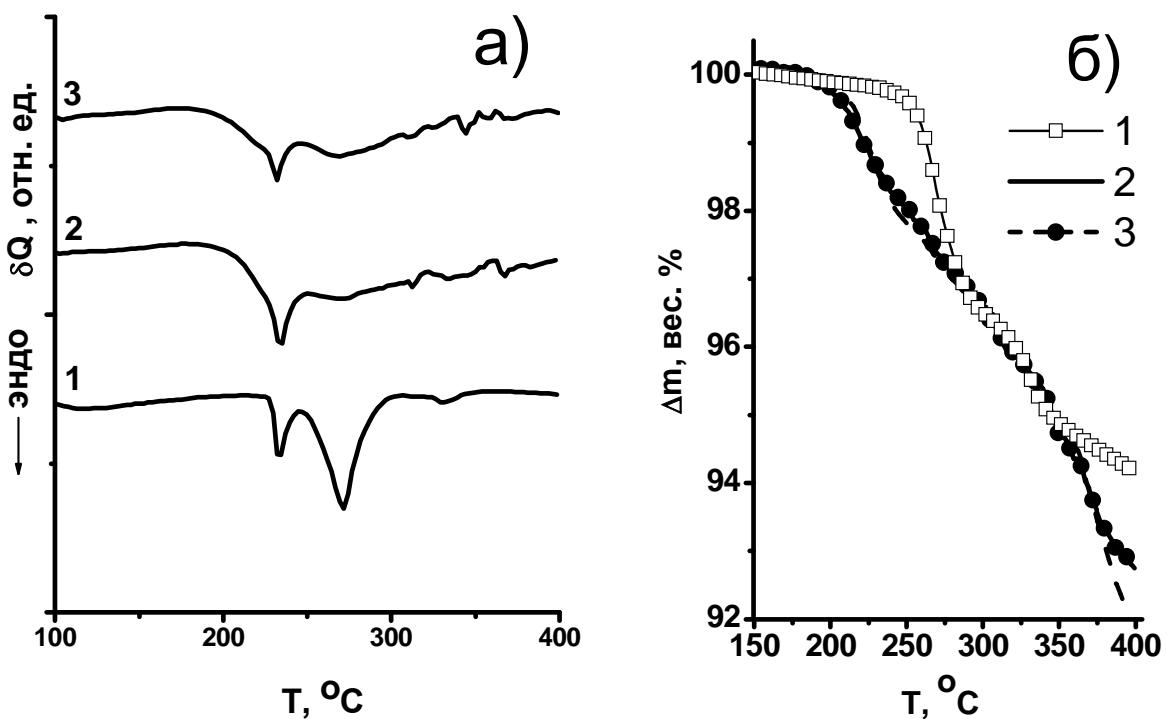


Рис. 44 (а, б). ДСК и ТГ $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с различным избыточным содержанием H_3PO_4 : 0%(1), 3%(2) и 6%(3) (воздух, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Что касается изучения механических смесей $(1-y)\text{CsH}_2\text{PO}_4-y\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (далее для простоты $\text{Cs}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$), величина y по существу может быть равноцenna соответствующей добавке кислоты. При введении небольших количеств ($y < 0.03$) на рентгенограммах не фиксируется образование новых фаз и проявляются рефлексы, соответствующие CsH_2PO_4 . При $y \geq 0.03$ появляется один наиболее интенсивный рефлекс, соответствующий фазе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (рис. 42). С ростом y большее количество слабоинтенсивных рефлексов соответствующих $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ возрастает. При температурах выше температуры плавления $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (151.6°C) возможно разложение соли, однако, при прогреве до $T=230-240^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении до комнатной температуры пики $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ на рентгенограмме сохраняются, что связано с кинетической замедленностью процесса дегидратации при данных температурах (рис. 42). Введение 1% $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ в CsH_2PO_4 приводит к повышению НТ проводимости на 3 порядка, что, очевидно, связано с разупорядочением структуры и увеличением концентрации протонов.

Образование $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$, вероятно, на границах зерен, сильно влияет на электротранспортные свойства, однако не проявляется при рентгенофазовых исследованиях. При этом кривые проводимости имеют небольшой скачок при $\sim 150^\circ\text{C}$, связанный с кристаллизацией $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ при охлаждении. Характер температурной зависимости проводимости $\text{Cs}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ и образцов составов $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{H}_2\text{PO}_4$ с избытком протонов совпадает, и значения проводимости близки (рис. 45), что подтверждает, что эффект влияния роста содержания протонов при отклонении от стехиометрии существенно превосходит влияние катионного замещения в CsH_2PO_4 . Показано, что наличие избыточных протонов слабо влияет на проводимость в ВТ фазе, что связано с тем, что в суперионной фазе число кристаллографических позиций для протонов становится больше числа протонов, и все протоны являются подвижными. Соответственно, введение дополнительных 1-5% центров слабо сказывается на транспортных характеристиках.

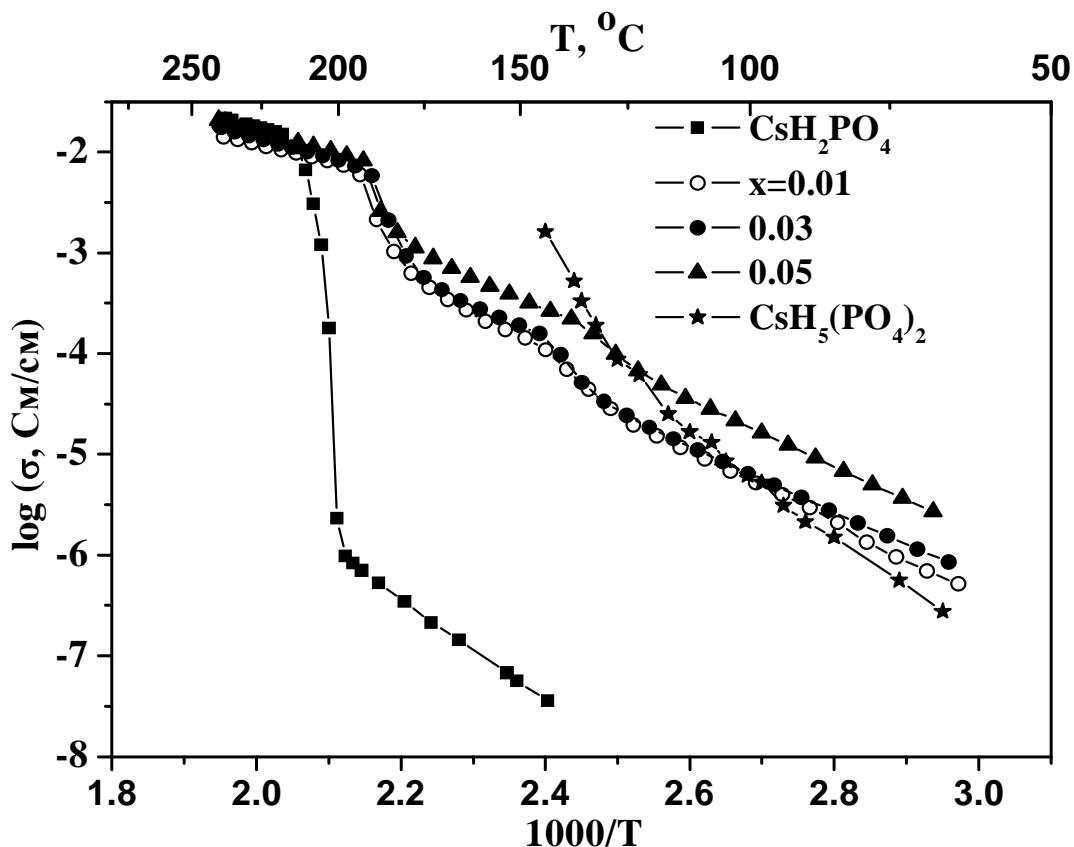


Рис. 45. Температурные зависимости проводимости CsH_2PO_4 (1); $(1-y)\text{CsH}_2\text{PO}_4-y\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ при $y=0.01$ (2), 0.03 (3), 0.05 (4); и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (5), кривые охлаждения, 1-2 град/мин, воздух

Таким образом, структурные и электротранспортные свойства $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, содержащие дополнительные кислотные центры, введенные различными способами, показывают полную идентичность. В то же время имеется отличие в термических свойствах, где образцы с повышенным содержанием протонов имеют меньшие температуры дегидратации и суперионного фазового перехода. При этом эффект влияния избыточных протонов существенно превосходит влияние катионного замещения Cs^+ на Rb^+

Для изучения влияния недостатка протонов вблизи стехиометрического состава CsH_2PO_4 была синтезирована соль близкая составу Cs_2HPO_4 и кристаллы состава $(1-y)\text{CsH}_2\text{PO}_4-y\text{Cs}_2\text{HPO}_4$ (далее для простоты $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$) где $y=0-0.1$, а также двойные $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ $x=0.03; 0.1$ и $y \approx 0.03$. Их рентгенограммы представлены на рис 46.

Описание структуры Cs_2HPO_4 в литературе отсутствует, однако большинство рефлексов на рентгенограмме синтезированного Cs_2HPO_4 совпадают с данными работы [93]. Стоит отметить, что в работе [93] индивидуальность соединения Cs_2HPO_4 также не подтверждена, а рентгенограмма получена в рамках исследования продуктов термической дегидратации $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, а, значит, вполне вероятно наличие на рентгенограмме остаточных рефлексов исходного полуторагидрата и других продуктов разложения, таких как $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Показано, что при незначительном снижении содержания протонов в CsH_2PO_4 образования твердых растворов не наблюдается, что, по-видимому, связано с различием структур гидрофосфатов цезия с различной степенью замещения. Так, рентгенограммы $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ при $y=0.03$ почти полностью идентичны CsH_2PO_4 , однако появляются слабые рефлексы, принадлежащие Cs_2HPO_4 и его гидратам, интенсивность которых растет при $y > 0.03$.

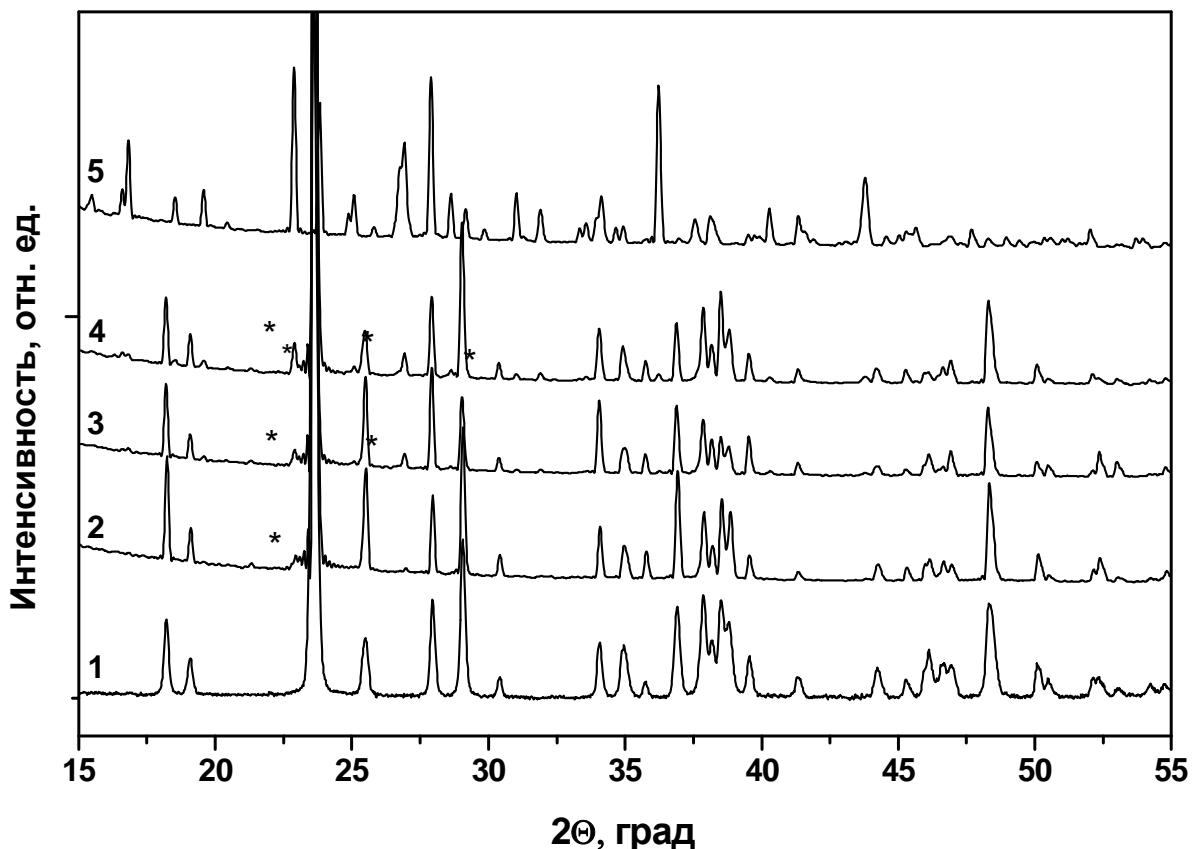


Рис. 46. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $(\text{Cs}_{1-\text{x}}\text{Rb}_\text{x})_{1+\text{y}}\text{H}_{2-\text{y}}\text{PO}_4$ $\text{x}=0.03$, $\text{y}\approx 0.03$ (2)
 $\text{Cs}_{1+\text{y}}\text{H}_{2-\text{y}}\text{PO}_4$ при $\text{y}=0.03$ (3); 0.1 (4); и Cs_2HPO_4 (5).

По данным ДСК и ТГ (рис. 47 а,б) температура эндоэффекта суперионного фазового перехода в пределах точности измерений остается неизменной. Характер потери веса CsH_2PO_4 при медленной скорости нагрева ($3^\circ\text{C}/\text{мин}$) теряет ярко выраженную двустадийность. Потеря веса солей состава $\text{Cs}_{1+\text{y}}\text{H}_{2-\text{y}}\text{PO}_4$ при температурах ниже 100°C составляет $\sim 0.4\%$, что свидетельствует о наличии адсорбированной воды. Данные ТГ синтезированного $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, показывают, что эффект потери веса, $\sim 7.5\%$ имеет место при $T\sim 140\text{-}200^\circ\text{C}$ и связан, вероятно, с потерей структурной воды, в то же время в диапазоне температур $200\text{-}290^\circ\text{C}$ процесс дегидратации замедляется, потеря веса практически отсутствует: дальнейший процесс с образованием пирофосфата и фосфата цезия происходит при температурах выше 290°C . Наличие Cs_2HPO_4 в солях $\text{Cs}_{1+\text{y}}\text{H}_{2-\text{y}}\text{PO}_4$ приводит к потере веса в 0.5-1% при $T=190\text{-}220^\circ\text{C}$, далее процесс дегидратации образцов

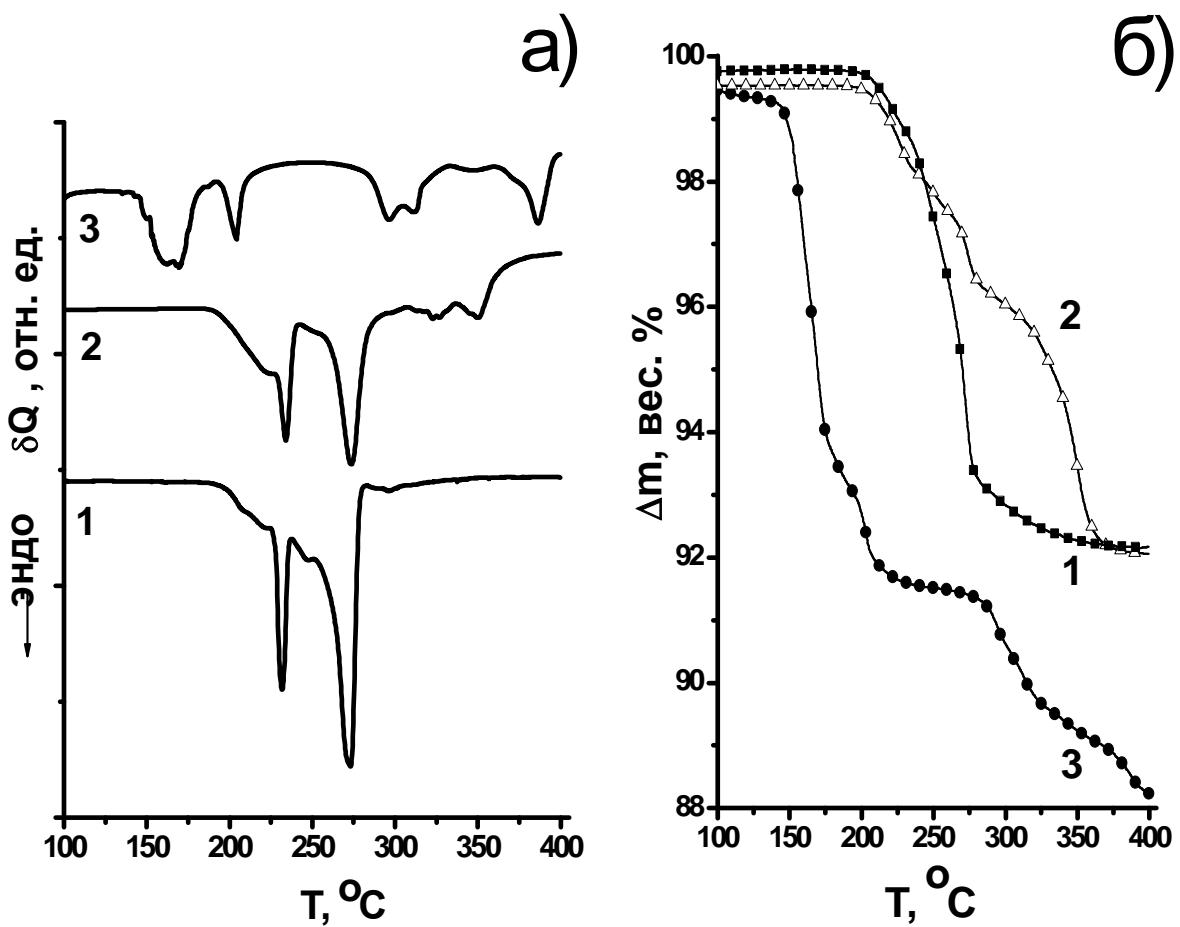


Рис. 47 (а, б). ДСК и ТГ CsH₂PO₄ (1), Cs_{1+y}H_{2-y}PO₄ при y=0.03 (2) и Cs₂HPO₄ (3). (воздух, 3°С/мин)

Cs_{1+y}H_{2-y}PO₄ замедляется при 220-300°С в сравнении с CsH₂PO₄, что косвенно свидетельствует об увеличении термической стабильности ВТ фазы.

Зависимости проводимости от температуры для Cs_{1+y}H_{2-y}PO₄ различных составов представлены на рис. 48. Несмотря на уменьшение количества протонов, значение НТ проводимости Cs_{1+y}H_{2-y}PO₄ уже при y=0.03 увеличивается практически на 3.5-4 порядка, а высокотемпературная проводимость падает в пределах 0.5 порядка. Фазовый переход смешается в область более низких температур, и скачок проводимости становится слабо выраженным. Температурные зависимости проводимости (Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO₄ при y≈0.03 и x=0.03, 0.1 коррелируют с CsH₂PO₄ с недостатком протонов. Отметим, что данные по детальным исследованиям проводимости индивидуальной Cs₂HPO₄ в литературе отсутствуют, что, в свою очередь, связано с точностью выделения чистой фазы Cs₂HPO₄, в которой, как

правило, имеется незначительная доля CsH_2PO_4 и определения структуры соединения. Проводимость синтезированной Cs_2HPO_4 остается низкой ($\sim 10^{-6}$ См/см) даже при повышенных температурах. Концентрация протонов в соединениях $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ ниже, чем в CsH_2PO_4 , повышение проводимости связано, вероятно, с увеличением степени разупорядочения структуры вследствие образования своего рода композиционного электролита на основе двух солей.

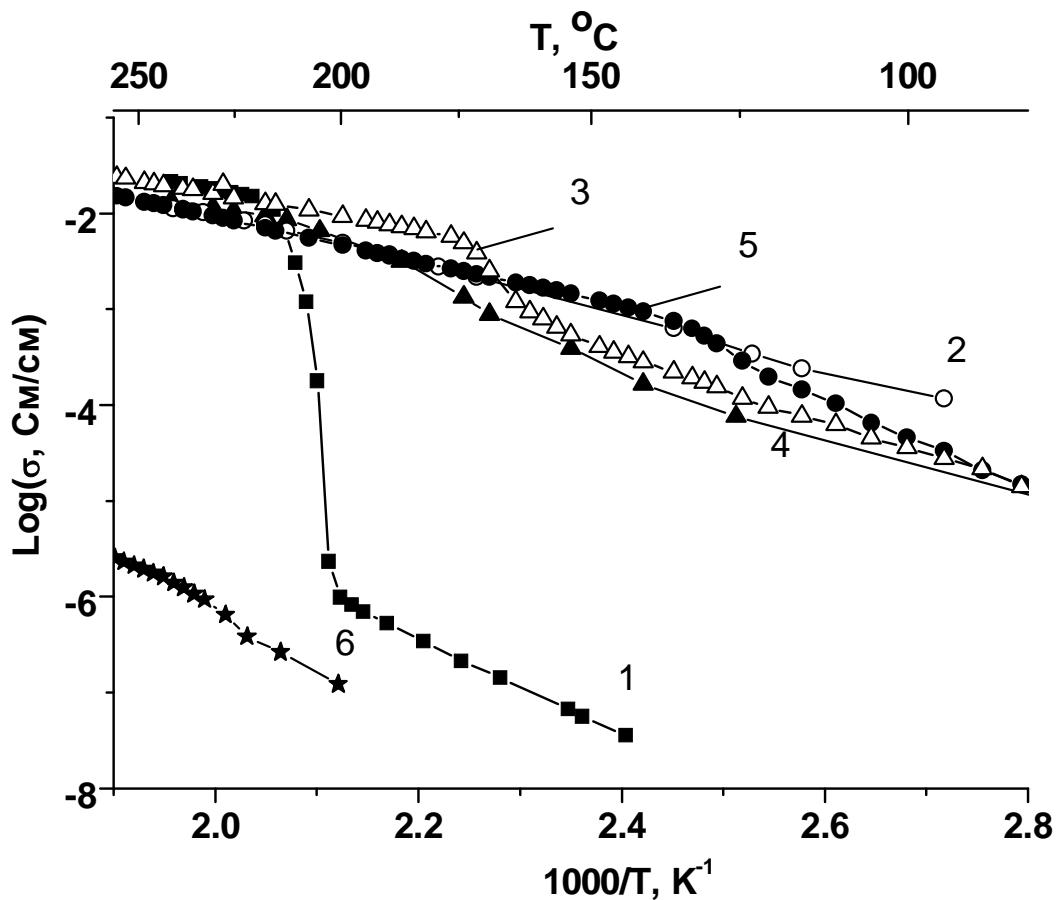


Рис. 48. Температурные зависимости проводимости CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$, $y=0.03$ (2); 0.1 (3); $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ $y\approx 0.03$ и $x=0.03$ (4) $x=0.1$ (5); [129]; и Cs_2HPO_4 (6); охлаждение, 1-2 град/мин

Рассмотрим данные ИК спектроскопии соединений состава $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ и $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$. Для них характерны описанные выше изменения для двойных солей с замещением Rb^+ (на рис. 44(а)), наблюдается смещение полосы 2670 cm^{-1} до 2695 cm^{-1} и имеется ряд существенных отличий (рис. 49 а,б). Так, в спектре соли $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ $y=0.03$ появляется еще

одна слабоинтенсивная полоса поглощения в области $\sim 3150 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне частот валентных колебаний, соответствующих гидроксильным группам структурных молекул воды, вовлеченных в водородную связь. Интенсивные полосы поглощения, ν_{OH} в этой же области частот имеются и в кристаллогидрате Cs_2HPO_4 .

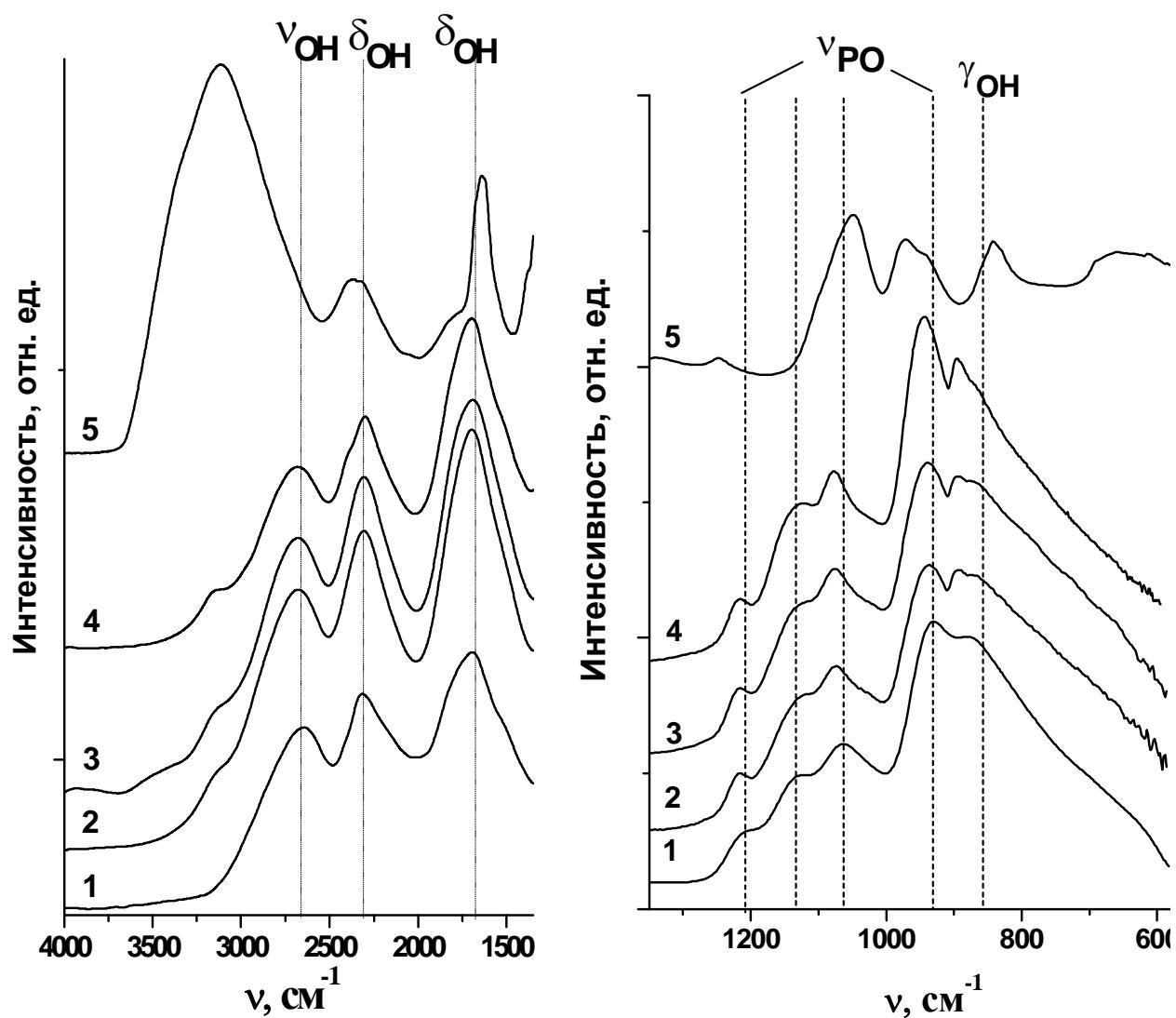


Рис. 49 (а). ИК спектры CsH_2PO_4 (1), $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ при $y=0.03(2); 0.05(3)$, $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ при $x=0.1$ и $y\approx 0.03$ (4); Cs_2HPO_4 (5)

В области частот валентных колебаний Р-O ($600\div 1300 \text{ см}^{-1}$) наблюдается более сильные изменения, чем на спектрах, представленных на рис. 44(б). Полоса $1212, 1071, 931 \text{ см}^{-1}$ смещается в сторону более высоких частот с ростом y , спектр становится более симметричным. Эти изменения

связаны с уменьшением длины P-O связи и, соответственно, увеличением длины P-O...H, как следствие, увеличением разупорядоченности и повышением симметрии PO₄ тетраэдров, что, по нашему мнению, может приводить к понижению температуры фазового перехода.

Следует отметить, что двойные соли (Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO₄ с недостатком протонов проявляют замедленность суперионного фазового перехода, не характерную для обычных образцов, что показано на примере состава x=0.1 (рис. 50).

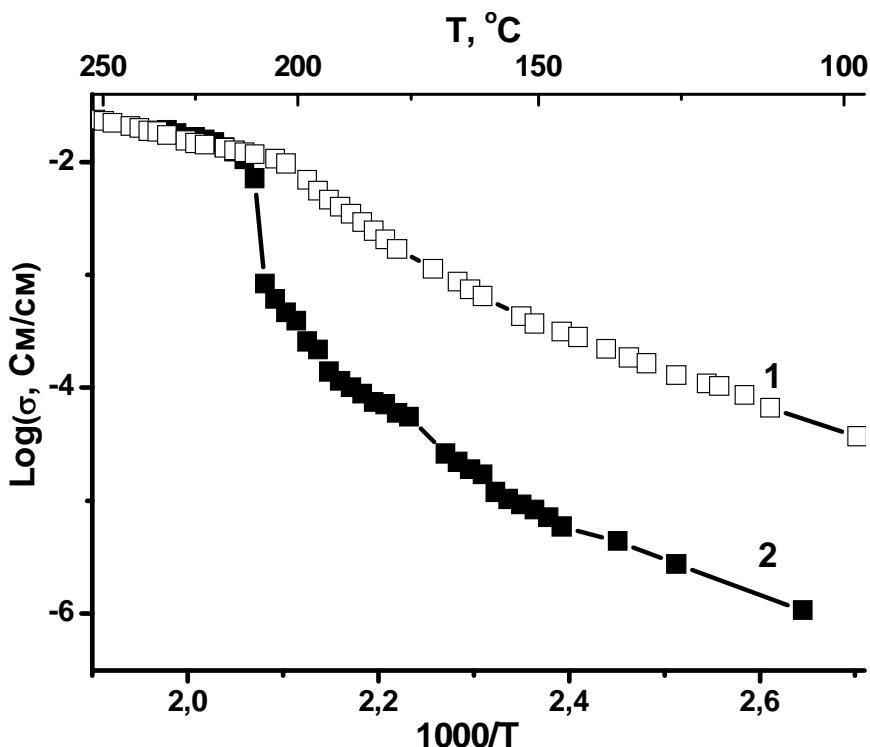


Рис. 50. Температурные зависимости проводимости (Cs_{0.9}Rb_{0.1})_{1+y}H_{2-y}PO₄ при $y \approx 0.03$ с различной скоростью съемки (1 – 2 град/мин; 2 - 0.1 град/мин); кривые охлаждения, воздух.

Снижение температуры и замедленность суперионного перехода для образцов с недостатком протонов показано на примере (Cs_{0.97}Rb_{0.03})_{1+y}H_{2-y}PO₄ при $y \approx 0.03$ на фотоснимках в поляризованном свете, где моноклинная фаза медленно переходит в кубическую при температуре фазового перехода $\sim 200^{\circ}\text{C}$ (рис. 51).

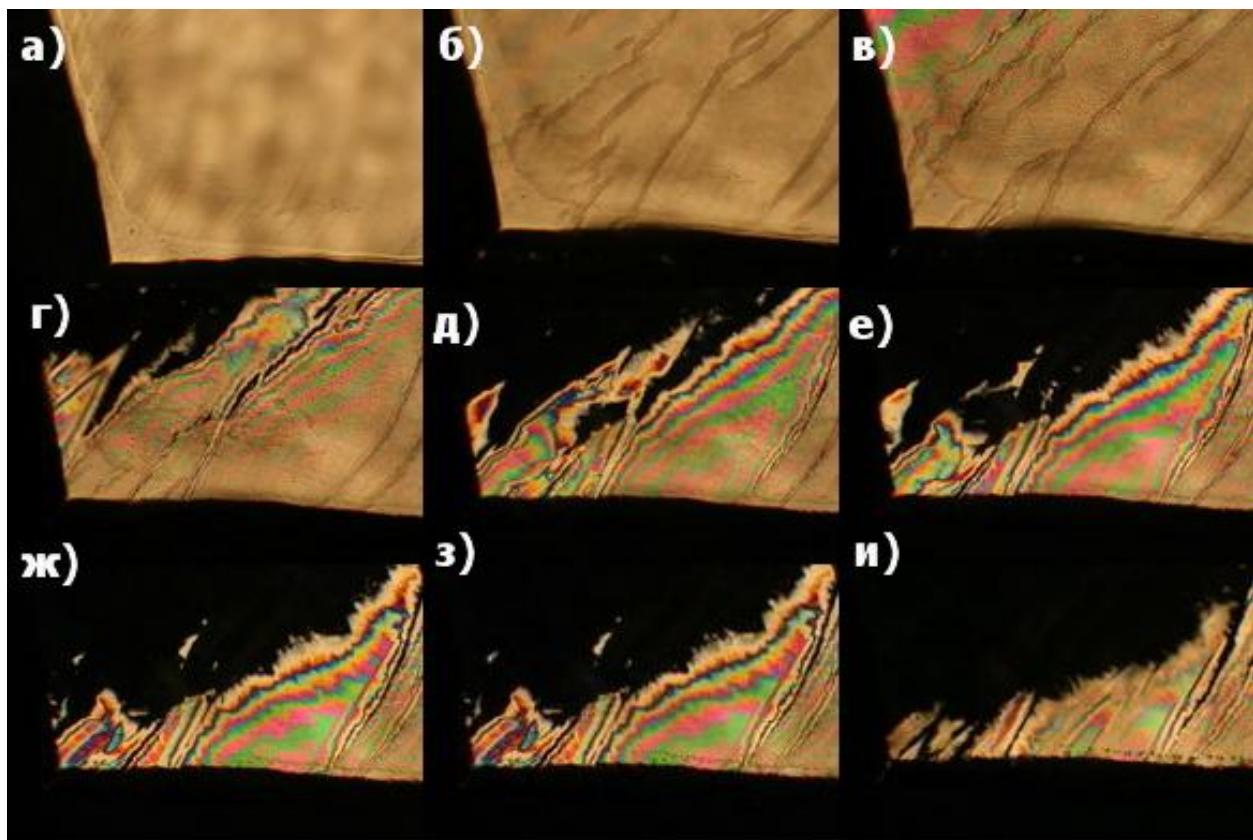


Рис. 51. Фотографии монокристалла $(\text{Cs}_{0.97}\text{Rb}_{0.03})_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ при $y \approx 0.03$ в поляризованном свете. Последовательность съемки а-и соответствует увеличению времени термостатирования при $T = 200-210^\circ\text{C}$.

Было показано, что проводимость образцов с недостатком протонов сохраняет достаточно стабильные значения при 235°C в условиях низкой влажности воздуха, ~ 10-15%. На рис. 52 представлена зависимость изотермы проводимости при 235°C от времени и показывающая повышенную термическую устойчивость образцов течение длительного времени. Так, если значения проводимости чистой CsH_2PO_4 при выдержке в течение 170 часов при температуре $235-240^\circ\text{C}$ на воздухе (1 моль% H_2O) снижались на 5 порядков за 90 часов, то для двойных солей с недостатком протонов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ при $y \approx 0.03$ изменение проводимости не превышало 1.5 раза. После длительного прогрева и последующего охлаждения рентгенограммы образцов соответствовали исходным, но проявлялась частичная аморфизация солей.

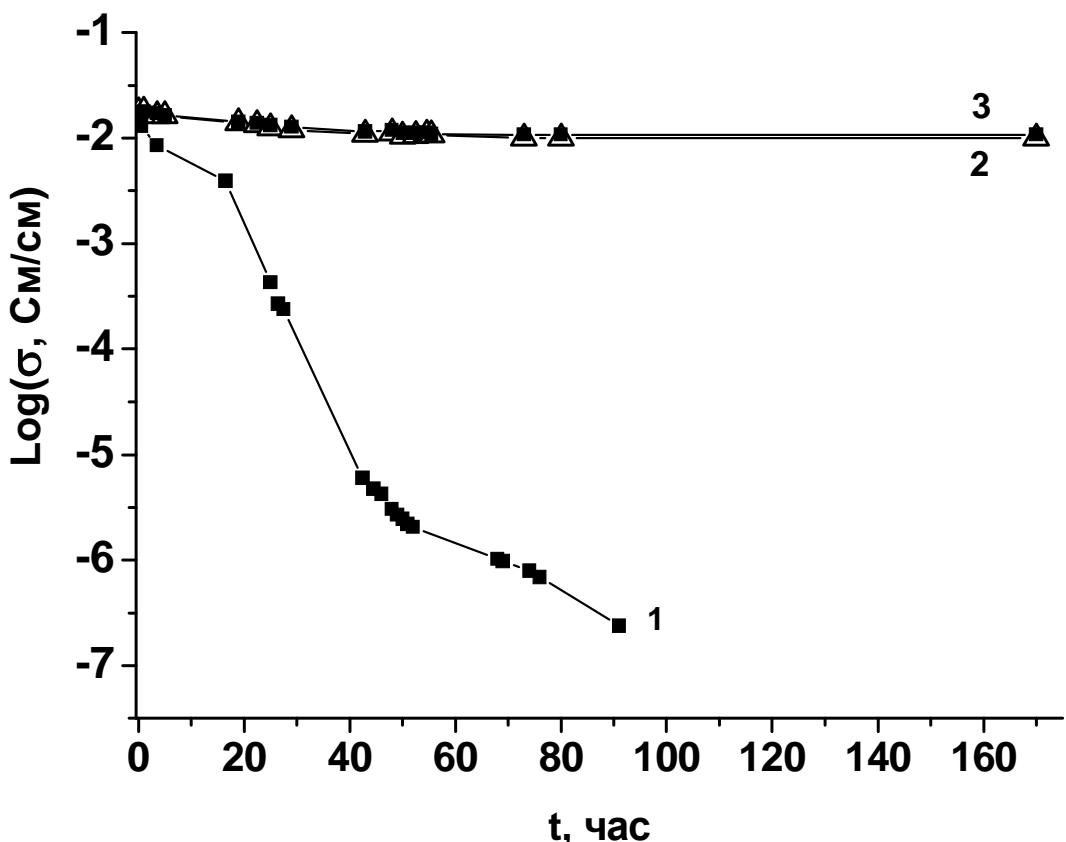


Рис. 52. Временнаá зависимость проводимости CsH_2PO_4 (1); $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}$ $\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ $y \approx 0.03$, $x=0.03$ (2) $x=0.1$ (3) и $\text{Cs}_{1-y}\text{H}_{2+y}\text{PO}_4$ $y \approx 0.03$ при $T=235^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха, $\text{RH} \sim 10-15\%$.

Для ряда образцов Rb – содержащих двойных солей, действительно, данные ДСК и ТГ (рис. 53 а,б, съемка 10 град/мин) показывают, что эндоэффекты, связанные с дегидратацией, сдвигаются в область более высоких температур. При $T=140^\circ\text{C}$ наблюдается небольшой эндоэффект, сопровождающийся потерей веса $\sim 1\%$, который не наблюдается в индивидуальных или других двойных солях. В диапазоне температур 230–300°C процесс дегидратации замедляется, что свидетельствует об увеличении термической стабильности ВТ фазы.

Система демонстрирует термическую стабильность в области существования суперионной проводимости. Эндоэффект и потеря веса, вероятно, связаны с потерей $1/2$ молекулы воды в Cs_2HPO_4 , при $T \sim 105-175^\circ\text{C}$. Это показывает, что присутствие примеси Cs_2HPO_4 (в пределах $\sim 3\%$) в этих соединениях, которая зачастую не может быть обнаружена методом

рентгенофазового анализа либо с высокой точностью элементным анализом, может также существенно влиять не только на транспортные, но и термические свойства.

Для ряда составов при незначительном снижении количества протонов относительно стехиометрического состава CsH_2PO_4 , а также двойных рубидий - содержащих солей, проявлялась более высокая термическая стабильность высокотемпературной фазы. Возможные причины наблюдаемого эффекта могут быть обусловлены влиянием, как на термодинамику процесса дегидратации (понижение равновесного давления паров воды в сравнении с исходным CsH_2PO_4 , так и на кинетику данной реакции. Что касается влияния изменения в составе соли на кинетику процесса, то в результате частичной дегидратации фазы $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при $T \sim 105-175^\circ\text{C}$, вероятно, образуется пленка Cs_2HPO_4 на поверхности образцов, значительно уменьшающая скорость дальнейшего процесса дегидратации CsH_2PO_4 . Эта гипотеза совпадает также с мнением авторов [133, 97], где была обнаружена избирательная повышенная термическая устойчивость двойной соли $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при частичном замещении ионами аммония, $x=0.07$, где возможным вариантом считается образование пленки на поверхности частиц, либо ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, равномерно распределенных в структуре и образующих своего рода композиционный электролит с солью. Другой вероятный вариант, на наш взгляд, связан с появлением более устойчивой при высоких температурах разупорядоченной фазы с некоторой долей аморфизации, затрудняющей протекание процессов по кооперативному механизму. Действительно, наличие дополнительных молекул воды в $\text{Cs}_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ может приводить к ослаблению и локальному разрыву системы водородных связей и появлению фазы со значительной степенью разупорядочения, что может приводить к замедленности фазовых переходов, повышению стабильности и более высоким значениям проводимости.

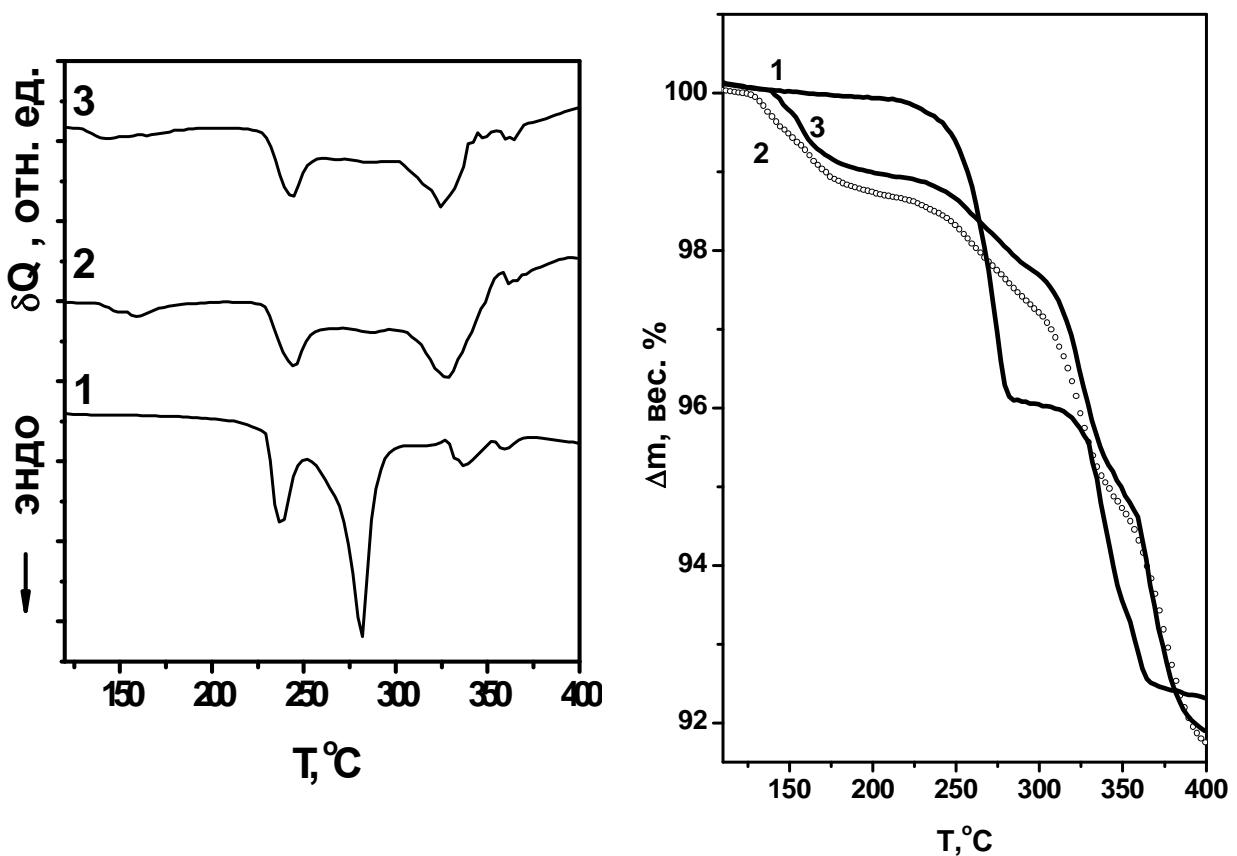


Рис. 53 (а,б)). ДСК и ТГ CsH_2PO_4 (1), $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_{1+y}\text{H}_{2-y}\text{PO}_4$ $y \approx 0.03$ и $x=0.03$ (2)
 $x=0.1$ (3) (воздух, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Таким образом, в результате детальных исследований обнаружено, что избыточное и недостаточное содержание протонов в синтезированных кристаллах двойных солей приводит к значительному повышению низкотемпературной проводимости систем $\text{Cs}_{1\pm y}\text{H}_{2\pm y}\text{PO}_4$ и $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$, снижению температуры фазового перехода, но различию в термической стабильности. Двойные соли $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при отклонении состава от стехиометрического ($y < 0.05$) с недостатком кислотных центров демонстрируют повышение термической стабильности в высокотемпературной фазе, в отличие от образцов с недостаточным содержанием протонов. Полученные сведения по изменению свойств при варьировании содержания протонов крайне важно учитывать в работе с солями на основе многоосновных кислот. Данные представляют научный

интерес для исследования транспортных и термических свойств, а также фазового состава в более широком диапазоне интервале концентраций Cs_2HPO_4 . Кроме того, повышение термической устойчивости в среднетемпературном диапазоне в условиях низкой влажности создает перспективы для использования солей в качестве мембранных в среднетемпературном топливном элементе и других электрохимических устройствах.

Заключение

Проведены исследования влияния катионного замещения и стехиометрических отклонений по составу протонов на структурные, транспортные и термодинамические свойства двойных солей на основе CsH_2PO_4 .

Было проведено химическое модифицирование CsH_2PO_4 катионами щелочных металлов, а также протонами. Были синтезированы и исследованы новые двойные соли $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Na, K, Rb}$) и $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Показано, что они образуют ряд твердых растворов на основе структуры низкотемпературной фазы CsH_2PO_4 и обладают высокотемпературным суперионным фазовым переходом. Были детально исследованы структурные свойства данных солей, изменения температуры фазового перехода, низко- и высокотемпературной проводимости, описано незначительное ослабление системы водородных связей. Была выявлена взаимосвязь протонной проводимости с долей катионной добавки, а также показана возможность управления транспортными и термическими свойствами протонных проводников с помощью отклонений в концентрации протонов. Исследование двойных солей $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Na, K, Rb}$) представляет фундаментальный интерес для изучения механизма протонного транспорта в протонных суперионных проводниках и его взаимосвязи с составом. Был получен ряд высокопроводящих протонных электролитов, обладающих повышенной термической стабильностью, что делает принципиально возможным их использование в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов, а также целесообразным дальнейшие исследования в данном направлении.

Полученные результаты позволяют расширить круг изученных твердых электролитов в семействе кислых солей MH_2PO_4 и позволяют рассматривать их перспективными протонными проводниками.

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы кристаллы двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ ($M=Na, K, Rb$) и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ различных составов и CsH_2PO_4 с незначительным отклонением от стехиометрического состава по протонам; исследованы их электротранспортные, структурные и термические свойства.
2. Впервые показано, что в низкотемпературной области двойные соли $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ существуют в виде непрерывного ряда твердых растворов, изоструктурных моноклинной фазе CsH_2PO_4 ($P2/1m$), в области составов $x=0-0.9$ с уменьшением параметров элементарной ячейки с ростом доли заместителя. В высокотемпературной фазе показано существование твердых растворов, изоструктурных кубической фазе CsH_2PO_4 ($Pm-3m$), для составов $x=0-0.4$ с уменьшением объема элементарной ячейки.
3. Установлено, что область существования твердых растворов на основе CsH_2PO_4 ($P2/1m$) для двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ при частичном замещении Cs^+ на K^+, Na^+ составляет $x=0-0.3$, $x=0-0.2$, соответственно, с уменьшением параметров элементарной ячейки. Изменение объемов элементарных ячеек $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ возрастает в ряду $Rb-K-Na$.
4. Для двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где $M=Rb$, установлено монотонное увеличение температуры суперионного перехода с ростом x и снижение температуры дегидратации. Для калий-замещенных аналогов имеет место незначительное снижение температуры фазового перехода при уменьшении температуры дегидратации. Для двойных солей $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ суперионному фазовому переходу предшествует дегидратация соли.
5. Показано, что протонная проводимость суперионной фазы двойных солей снижается, в то время как проводимость низкотемпературной фазы возрастает на порядки величин и увеличивается в ряду $Rb-K-Na$ – замещенных соединений, что коррелирует с ослаблением системы водородных связей.

6. Для солей $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ установлено существование твердых растворов, изоструктурных CsH_2PO_4 ($P2/1m$), до $x=0-0.1$ с высокой протонной проводимостью и исчезновением скачка проводимости при фазовом переходе.

7. Показана возможность регулирования электротранспортных и термических свойств двойных солей при незначительных отклонениях стехиометрии протонов ($y < 0.05$). Обнаружено, что при увеличении и уменьшении содержания протонов наблюдается рост проводимости низкотемпературной фазы, причем при снижении кислотности соединений CsH_2PO_4 и двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ наблюдается повышение термической устойчивости в условиях низкой влажности.

Литература

1. Baranov, A.I., Superion conductivity and phase transitions in CsHSO₄ and CsHSeO₄ crystals / A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, N.M. Shchagina. // JETP Letters. – 1982 – V. 36. – №11 – P. 459–462.
2. Iwahara, H. Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications / H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1999. – Vol.125. – P.271-278.
3. Альберти, Г. Кислые фосфаты и фосфонаты циркония как протонные проводники и их использование для твердотельных газовых сенсоров / Г. Альберти, М. Касциола, Р. Паломбари // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – С. 1436-1445.
4. Kumar, R.V. Development of solid-state hydrogen sensor / R.V. Kumar, D.J. Fray // Sensor and Actuators. – 1988. – Vol.15. – P.185-191
5. Vaivars, G. Proton conducting polymer composites for electrochromic devices / G. Vaivars, A. Azens, C.G. Grauvist // Solid State Ionics. – 1999. – V.119. – P.269-273.
6. Структурные фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах Cs₃H(SeO₄)₂ и(NH₄)₃H(SO₄)₂ / А. И. Баранов, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – Вып. 8. – С. 2513-2515
7. Хайновский, Н.Г. Сравнительное исследование проводимости гидросульфатов щелочных металлов / Н.Г. Хайновский, Э.Ф. Хайретдинов. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – №8. – Вып. 3. – С. 33-35.
8. Stabilization of disordered superprotic phase in crystals of the M₅H₃(AO₄)_{4x}H₂O family / A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.I. Jones, B. Bonnet //Solid State Ionics. – 1997. – V 97. – P. 153-160.
9. Pawlowski, A. Electric conductivity in crystal group Me₃H(SeO₄)₂ (Me = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺) / A. Pawlowski, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer // Solid State Ionics. – 1990. – V 44. – P. 17-20.

-
10. Синицын, В.В. Фазовые Р-Т-диаграммы и протонная проводимость в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ / В.В. Синицын, А.И. Баранов, Е.Г. Понятовский // ФТТ. – 1995. – Т37. – №7. – С. 2059-2069.
 11. Меринов, Б.В. Кристаллическая структура и механизм протонной проводимости суперионной фазы $Cs_3H(SeO_4)_2$ / Б.В. Меринов, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов // Кристаллография. – 1990. – Т35. – Вып. 2. – С. 355-360.
 12. Терукова Е.Е. Основные принципы работы топливного элемента. Основы водородной энергетики / Под. ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. 2-е изд. Спб.: Изд-во СпбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288 с.
 13. Colomban, Ph. Proton Conductors: Solids, membranes and gels materials and devices / ed. Ph. Colomban. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992. – P. 58.1
 14. Norby, T. The Promise of Protonics/ T. Norby // Nature. – 2001 – V. 410. – P. 877-878.
 15. Solid Acids as Fuel Cell Electrolytes / S. M. Haile, D. A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.V. Merle // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 910-913.
 16. Uda, T. Thin-Membrane Solid-Acid Fuel Cell / T. Uda, S.M. Haile // Electrochemical and Solid-State Letters. - 2005. – V. 8(5) – P. A245-246.
 17. О возможности использования твердого протонного электролита $CsHSO_4$ в водородных топливных элементах / Г.В. Лаврова, М.В. Русских, В.Г. Пономарева, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – №5. – С. 556-559.
 18. Intermediate-temperature fuel cells based on the proton-conducting composite membranes / G.V. Lavrova, M.V. Russkikh, V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2129-2132.
 19. Solid Acid Fuel Cells Operated on Alcohol Fuels / T. Uda, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Power. – 2006. – M.01. – P. 03.

-
20. Haile, S.M. Fuel Cell Materials and Components / S.M. Haile // Acta Materialia. – 2003. – V. 51 – P. 5981-6000.
21. Intermediate-Temperature Fuel Cell Employing $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$ -Based Composite Electrolytes / T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V153. – P. A339-A342.
22. Pauling, L. Nature of the Chemical Bond / L. Pauling. – New York: Cornell University Press, 1960. 102 P.
23. Ионика твердого тела: в 2т. Т. 2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2010. – 1000 C.
24. Schuster, P. The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments / P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1976. – 817 P.
25. Ichikawa, M. O–H vs. O· · ·O distance correlation, geometric isotope effect in OH₂ bonds, and its application to symmetric bonds / M. Ichikawa // Acta Cryst. B. – 1978. – V. 34. – P. 2074–2080.
26. Chisholm, C.R.I. High-temperature phase transitions in $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 179-184.
27. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ single crystals / R.H. Chen, R.Y. Chang, C.S. Shern, T. Fukami // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V. 64. – P. 553-563.
28. Boysen, D.A. Superprotic solid acids: Structure, Properties and Applications. Degree of Doctor of Philosophy / D.A. Boysen // Pasadena, California Institute of Technology, 2004. – 172 P.
29. Payan, F. Hydrogen-bonding in potassium hydrogen sulfate comparison with a previous crystal-structure determination / F. Payan, R. Haser // Acta Cryst. B. – 1976. – V. 32. – P. 1875-1879.
30. Synthesis, Structure, and Properties of Compounds in the $\text{NaHSO}_4\text{-CsHSO}_4$ System. 1. Crystal Structures of $\text{CsNa}_2(\text{HSO}_4)_3$ and $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ / C.R.I.

-
- Chisholm, L.A. Cowan, S.M. Haile, W.T. Klooster // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – P. 2574 -2583.
31. Itoh, B.K. Structure of cesium hydrogensulfate / B.K. Itoh, T. Ozaki, E. Nakamura // Acta Cryst. B. – 1981. – V. 37. – P. 1908-1910.
32. Chisholm, C.R.I. X-ray structure refinement of CsHSO₄ in phase II / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Materials Research Bulletin. – 2000. – V. 35(7). – P. 999-1005.
33. Кристаллическая структура суперионной фазы CsDSO₄ и фазовые переходы в гидро- и дейтеросульфатах (селенатах) цезия / Б.В. Меринов, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Б.А. Максимов // Кристаллография. – 1987. – Т. 32(1). – С. 86-92.
34. Redetermination of the structure of cesium hydrogensulfate / K. Itoh, T. Ukeda, T. Ozaki, E. Nakamura // Acta Cryst. C. – 1990. – V. 46(3). – P. 358-361.
35. Synthesis, X-ray structure and thermal behavior of the new superprot tonic conductor Cs₂(HSeO₄)(H₂PO₄) / N. Zouari, K. Jaouadi, T. Mhiri, A. Daoud, E. Lebraud, P. Gravereau // J. Molecular Structure. – 2007. – V. 842. – P. 81-92.
36. Chisholm, C.R.I. Superprotonic behavior of Cs₂(HSO₄)(H₂PO₄) – a new solid acid in the CsHSO₄-CsH₂PO₄ system / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136. – P. 229-241.
37. Preparation et Determination Structurale de la Forme Haute Temperature de KH₂PO₄ / C. Falah, L. Smiri-Dogguy A., Driss, T. Jouini // J. Solid State Chem. – 1998. – V. 141. – P. 486-491
38. Frequency dielectric dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH₂PO₄ / A.I. Baranov, V.P. Kniznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics. – 1988. – V. 81. – P. 183-186.
39. Баранов, А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость: Обзор / А.И. Баранов // Кристаллография. – 2003. – Т.48(6). – С. 1081–1107.

-
40. 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. – С. 381-384.
41. Баранов, А.И. Суперионный фазовый переход в дейтеросульфате цезия и его сегнетоэластические свойства Баранов / А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина // Кристаллография. – 1984. – Т29(6). – С. 1203-1205.
42. Kreuer, K.D. Vechicle Mechanism, A New Model for the Interpretetion of the Conductivity of Fast Proton Conductors / K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner // Ang. Chem. – 1982. – V. 21(3) – P. 208-209.
43. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 449-455.
44. Кобец Л.В. Механизм протонной проводимости в $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Л.В. Кобец, В.А. Филимонов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т 24(8) – С. 1327-1331.
45. Kreuer, K.D. Fast proton conductivity: a phenomenon between the solid and the liquid state? / K.D. Kreuer // Solid State Ionics. – 1997. – V.94. – P.55-62.
46. Colomban, Ph. Proton transfer and superionic conductivity in solid and gels / Ph. Colomban, A. Novak // J. Mol. Structure. – 1988. – V.177. – P.277-308.
47. Proton dynamics of CsH_2PO_4 studied by quasi-elastic neutron scattering and PFG-NMR / A. Ishikawa, H. Maekawa, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, M. Kawai // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 2345-2349.
48. Belushkin, A.V. The diffusion of protons in the superionic conductor CsHSO_4 by quasi-elastic neutron-scattering / A.V. Belushkin, C.J. Carlile, L.A. Shuvalov // Journal of Physics-Condensed Matter. – 1992. – V. 4(2). – P. 389–398.
49. Badot, J.C. RF-microwave dielectric relaxations and phase-transitions in superionic protonic acid sulfates (selenates) / J.C. Badot, Ph. Colomban // Solid State Ionics. – 1989. – V. 35 – P.143–149.

-
50. Phase-transitions in superionic protonic conductors CsHSO_4 and CsHSeO_4 / M. Pham-Thi, Ph. Colombar, A. Novak, R. Blinc // Solid State Communications. – 1985. – V. 55. – P.265–270.
51. Clayden, N.J. ^{31}P and ^2H NMR study of $\text{M}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ / N.J. Clayden // Solid State Ionics. – 1987. – V. 24. – P. 117-120.
52. Kreuer, K.D. Proton Conductivity of $\text{H}_3\text{OUO}_2 \text{AsO}_4 \ 3\text{H}_2\text{O}$ (HUAs) under Pressure / K.D. Kreuer, A.I. Stoll, A. Rabenau // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9/10. – P. 1061-1065.
53. Vibrational Spectra and Structure of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n\beta$ -alumina / Ph. Colombar, G. Lucaleau, R. Mercier, A. Novak // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 67. – P. 5244.
54. Baffier, N. Conductivity of β'' and ion rich β alumina. $\text{I.H.}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ compounds / N. Baffier, J.C. Badot, Ph. Colombar // Solid State Ionics. – 1980. – V. 2. – P. 107-113.
55. Hellner, E. The garnet-like cyanide framework of ammonium ferrocyanide hydrate with a channel system for ionic conductivity / E. Hellner, E. Koch // Acta Crystallogr. B. – 1982. – V. 38. – P. 376-379.
56. Hainovsky, N.G. Isotopic effect and conductivity mechanism of crystalline CsHSO_4 / N.G. Hainovsky, Yu.T. Pavlukhin, E.F. Hairetdinov // Solid State Ionics. – 1986. – V. 20(4). – P249-253.
57. Хайновский, Н.Г. Изотопный эффект и механизм проводимости в CsHSO_4 / Н.Г. Хайновский, Ю.Т. Павлюхин, Э.Ф. Хайретдинов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Т. 11. – Вып. 4. – С. 99-105.
58. Tanaka, I. Proton transfer mechanism in solid CsHSO_4 by first-principles study / I. Tanaka, K. Xuezhi // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – P. 145-148
59. Superprotic conductor CsH_2PO_4 studied by ^1H , ^{31}P NMR and X-ray diffraction / K. Yamada, T. Sagara, Y. Yamane, H. Okhi, T. Okuda // Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. – P. 557-562.

-
60. Understanding the Conduction Mechanism of the Protonic Conductor CsH_2PO_4 by Solid-State NMR Spectroscopy / G. Kim, F. Blanc, Y. Hu, P. Grey //J. Phys. Chem. – 2013. – V. 117. – P. 6504-6515.
61. Fast proton transport in crystals with a dinamically disordered hydrogen bond network / A.I. Baranov, B.V. Merinov, A.V. Tregubchenko, V.P. Kniznichenko, L.A. Shuvalov, N.M. Schagina // Solid State Ionics. – 1989. – V. 36. – P. 279-282.
62. First-principals study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH_2PO_4 crystals / S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, R.L. Migoni // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 184102-184117.
63. Рашкович, Л.Н. Свойства дигидрофосфата цезия / Л.Н. Рашкович, К.Б. Метева // Кристаллография. – 1978. – Т. 23(4). – С. 796-800.
64. Исследование процесса термической дегидратации CsH_2PO_4 / Б.М. Нирша, Э.Н. Гудиница, А.А. Факеев, В.А. Ефремов, Б.В. Жаданов, В.А. Оликова // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т.27. – С. 1366-1370.
65. Haile, S.M. The high temperature behavior of CsH_2PO_4 / S.M. Haile, D.A. Boysen // MRS Proceedings. – 1999. – V. 547. – P. 315.
66. Ortiz, E. On the High-Temperature Phase Transition of CsH_2PO_4 ? A Polymorphic Transition? A Transition to a Superionic Conducting Phase / E. Ortiz, R.A. Vargas and B.-E. Mellander and J. Gustafson. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110(10). – P. 4847-4853.
67. Metcalfe, B. Differential scanning calorimetry of RbH_2PO_4 and CsH_2PO_4 / B. Metcalfe, J.B. Clark // Thermochem. Acta. – 1978. – V.24(1). – P.149-153.
68. 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.
69. Park, H. Possible Origin of the Proton Conduction Mechanism of CsH_2PO_4 Crystals at High Temperatures / H. Park // J. Physical Review. B. – 2004. – V. 69. – P. 0541041- 0541046.

-
70. Lee, K.-S.. Hidden Nature of the High-Temperature Phase Transition 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.
71. Dehydration behavior of the superprotic conductor CsH_2PO_4 at moderate temperatures: 230 to 260°C / Y. Taninouchi, T. Uda, Y. Awakuro, A. Ikeda, S.M. Haile // J. Mater. Chem. – 2007. – V. 17. – P. 3182-3189.
72. Matsunaga, H. X-ray Structure Study of ferroelectric cesium hydrogen phosphate at room temperature / H. Matsunaga, K. Itoh, E. Nakamura // J. Phys. Soc. of Japan. – 1980. – V. 48. – P. 2011-2014.
73. Tun, Z. A high-resolution neutron-diffraction study of the effects of deuteration on the crystal structure of KH_2PO_4 / Z. Tun, R.J. Nelmes, W.F. Kuhs, R.F.D. Stansfield // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – V. 21. P. 245-258.
74. 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.
75. Kennedy, N.S.J. Structural studies of RbH_2PO_4 in its paraelectric and ferroelectric phases / N.S.J. Kennedy, R.J. Nelmes // Journal of Physics C. – 1980. – V. 13(26). – P. 4841–4853.
76. Русаков, А.А. Уточнение структуры RbH_2PO_4 при комнатной температуре / А.А. Русаков, Д.М. Хейкер // Кристаллография. – 1978. – Т. 23(2). – С. 409-411.
77. Baranowski, B. New phase-transitions in CsHSeO_4 , CsH_2PO_4 , RbHSO_4 , RbHSeO_4 , and RbH_2PO_4 / B. Baranowski, M. Friesel, A. Lunden // Zeitschrift fur Naturforschung A. – 1986. – V41(7). – P. 981–982.
78. High-temperature crystal structures and chemical modifications in RbH_2PO_4 / C.E. Botez, H. Martinez, R.J. Tackett, R.R. Chianelli, J. Zhang , Y. Zhao // J. Phys.: Condensed Matter. – 2009 – V.21 – P. 325401-325407.

-
79. Baranowski, B. Pressure-dependence of high-temperature phase – Transitions in solid CsH_2PO_4 and RbH_2PO_4 / B. Baranowski, M. Friesel, A. Lunden // *Physica Scripta.* – 1988. – V. 37(2). – P.209–213.
80. Park, J. Surface instability and possible polymerization in RbH_2PO_4 at high temperatures / J. Park, K.S. Lee, J.-N. Kim // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1998. – V. 10. – P. 9593-9607.
81. 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(42). – P. 9411–9419.
82. Baranov, A.I. High temperature phase transitions and proton conductivity in some kdp-family crystals / A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, L.A. Shuvalov // *Ferroelectrics.* – 1989. – V. 100. – P.135-141.
83. Zikun, L. High-temperature dehydration behavior and protonic conductivity of RbH_2PO_4 in humid atmosphere / L. Zikun, T. Tongbor // *Materials Research Bulletin.* – 2010. – V. 45. – P. 1909-1915.
84. Frazer, B.C. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 / B.C. Frazer, R. Pepinsky // *Acta Crystallographica.* – 1953. – V. 6(3). – P. 273–285.
85. High-temperature phase-transitions and metastability in KDP type crystals / J. Grunberg, S. Levin, D. Gerlich, I. Pelah // *Physica Status Solidi B-Basic Research.* – 1972. – V. 49(2). – P.857–869.
86. Subramony, J.A. Polymorphism of potassium dihydrogen phosphate / J.A. Subramony, S. Lovell, B. Kahr // *Chem. Of Mater.* – 1998. – V. 10(8). – P.2053–2057.
87. Rapoport, E. Phase transformations and melting in KH_2PO_4 to 40 kbar / E. Rapoport // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53(1). – P.311–314.
88. Choudhary, R.N.P. A room temperature neutron diffraction study of sodium dihydrogen phosphate / R.N.P. Choudhary, R.J. Nelmes, K.D. Rouse. // *Chem. Phys. Lett.* – 1981. – V. 78. – P. 102-105.

-
89. Catti, M. Hydrogen Bonding in the Crystalline State. NaH_2PO_4 , a Crystal Structure with a Short Asymmetrical Hydrogen Bond / M. Catti, G. Ferraris // Acta. Cryst. B. – 1974. – V. 30. – P. 1-6.
90. Vlase, T. Kinetics of Thermal Decomposition of Alkaline Phosphates / T. Vlase, G. Vlase, N. Doca // J. Therm. Anal. Cal. – 2005. – V. 80. – P. 207-210.
91. Кристаллическая структура $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ / Б.М. Агре, И.А. Кроль, В. К. Трунов, Г. М. Серебреникова. // Кристаллография. – 1976. – Т. 21(4) – С. 722-726.
92. Gilbert, J.D. Triclinic barium dihydrogenphosphate / J.D. Gilbert, P.G. Lenhert // Acta Cryst. B. – 1978. – V. 34. P. 3309-3312.
93. Исследование термического разложения полугидрата двузамещенного ортофосфата цезия / Б.М. Нирша, Э.Н. Гудуница, В.А. Ефремов, А.А. Факеев // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т. 28(4). – С. 840-843.
94. О неравноценности H-атомов в кристаллах $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ / В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И. Мацичек, Э.Н. Гудуница, А.А. Факеев // Ж. Неорг. Хим. – 1981. – Т. 26. – С. 3213-3216.
95. Лаврова, Г.В. Поверхностная и объемная проводимость и термодинамические свойства ионной соли $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2007. – Т. 43(4). – С. 479-486.
96. The hydrogen dynamics of $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ studied by means of nuclear magnetic resonance / A. Gradisek, B. Dimnik, S. Vrtnik, M. Wencka, M. Zdanowska Fraczek, G.V. Lavrova, J. Dolinsek // J. Phys. Condens. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 085911-085918.
97. Optimization of superprotic acid salts for fuel cell applications / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, A.N. Khodan, V.V. Dolbinina, E.P. Efremova // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2871-2874.
98. Гребенев, В.В. Суперпротонные фазовые переходы и процессы твердофазного распада в кристаллах кислых солей щелочных металлов :

дис. ... канд. хим. наук : 01.04.07 / Гребенев Вадим Вячеславович. – М., 2009. – 151с.

99. Naili, H. Crystal Structure Characterisation and Vibrational Study of a Mixed Compound $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{H}_2\text{PO}_4$ / H. Naili, T. Mhiri, A. Daoud. // Phase Transitions. – 2009. – V. 71. – P. 271-286.
100. Ikeda, A. Examination of the superprotic transition and dehydration behavior of $\text{Cs}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{H}_2\text{PO}_4$ by thermogravimetric and differential thermal analyses / A. Ikeda, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 193-196.
101. Phase transformation and hysteresis behavior in $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ / M.W. Louie, M. Kislytsyn, K. Bhattacharya, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 173-179.
102. Engineering the Next Generation of Solid State Proton Conductors: Synthesis and Properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{K}_x\text{H}_x(\text{PO}_4)_2$ / C.R.I. Chisholm, E.S. Toberer, M.W. Louie, S.M. Haile // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1186-1194.
103. Mhiri, T. Defect-induced smoothing of the superionic phase transition in $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{HSO}_4$ protonic conductors: I. Potassium substitution / T. Mhiri, Ph. Colombar // Solid State Ionics. – 1991. – V. 44. – P. 215-225.
104. Mhiri, T. Defect-induced smoothing of the superionic phase transition in $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{HSO}_4$ protonic conductors. II. Lithium substitution / T. Mhiri, A. Daoud, Ph. Colombar // Solid State Ionics. – 1991. – V. 44 (3-4). – P. 227-234.
105. Mhiri, T. Defect-induced smoothing of the superionic phase transition in $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{HSO}_4$ protonic conductors: III. Rubidium substitution / T. Mhiri, A. Daoud, Ph. Colombar // Solid State Ionics. – 1991. – V. 44 (3-4). – P. 235-243.
106. Synthesis, Structure, and Properties of Compounds in the $\text{NaHSO}_4\text{-CsHSO}_4$ System. 1. Crystal Structures of $\text{CsNa}_2(\text{HSO}_4)_3$ and $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$ / C.R.I. Chisholm, L.A. Cowan, S.M. Haile, W.T. Klooster // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 2574-2583.

-
107. Chisholm, C.R.I. Superprotic behavior of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ – 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.
108. Chisholm, C.R.I. Structure and thermal behavior of the new superprotic conductor $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ / C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Acta Cryst. B. – 1999. – V. 55. – P. 937-946.
109. Hayashi, S. Proton dynamics in $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ studied by ^1H NMR / S. Hayashi, M. Mizuno // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 745-754.
110. Phase transition in a superprotic conductor $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ induced by water vapor / S. Takeya, S. Hayashi, H. Fujihisa, K. Honda // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1275-1279.
111. Haile, S.M. Structure of $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ – a new compound with a superprotic phase transition / S.M. Haile, K.D. Kreuer, J. Maier // Acta Cryst. B. – 1995. – V. 51. – P. 680-687.
112. Haile, S.M. Superprotic conductivity in $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ / S.M. Haile, G. Lentz, K.D. Kreuer, J. Maier // Solid State Ionics. – 1995. – V.77. – P. 128-134.
113. Haile, S.M. Superprotic conductivity in $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_x(\text{P},\text{S})\text{O}_4)$ / S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen // Solid State Ionics. – 1997. – V. 97. – P. 145-151.
114. Haile, S.M. Structure and Vibrational Spectrum of $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{P}_{1-x}, \text{S}_x)\text{O}_4]$ ($x\sim 0.5$), a New Superprotic Conductor, and a Comparison with $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ / S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen // J. Solid State Chemistry. – 1998. – V. 139. – P. 373-387.
115. Suzuki, K. Proton dynamics in $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ studied by ^1H NMR. / K. Suzuki, S. Hayashi // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2873-2880.
116. Haile, S.M. $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ ($x\approx 0.5$) at 15K / S.M. Haile, W.T. Klooster // Acta Cryst. B. – 1999. – V.55. – P. 285-296.

-
117. Коморников, В.А., Сложные гидросульфатфосфаты цезия. Синтез, свойства, применения: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 / Коморников Владимир Андреевич. – М., 2013. – 110с.
118. Столярова, И.А. Атомно- адсорбционная спектрометрия / И.А. Столярова, М.Ф. Филатова. – Л.: Недра, 1981. – 154 С.
119. Огнина В.А. Методы химического анализа фосфатных руд / под ред. Морковской Г.А. – М. : Госхимиздат 1961. – 142с.
120. А. Вест. Химия твердого тела: Т.1. / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 558 С.
121. Ионика твердого тела: в 2т. Т. 1. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2000. – 616 С.
122. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cells electrolytes / S.M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D.A. Boysen, T. Uda. // Faraday Discuss. – 2007. – V. 134 – P. 17-39.
123. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. / R.D. Shannon // Acta. Cryst. A. – 1976 – V. 32. – P. 751 – 767.
- 124 High Temperature synchrotron x-ray diffraction studies of superprotic transitions in phosphate solid acids / C.E. Botez, R.J. Tackett, J.D. Hermosillo, J. Zhang, Yu. Zhao, L. Wang. // Solid State Ionics. – 2012 – V.213. – P. 58 – 62.
125. Abdel-Kader, A. High Temperature Phase Transition in Potassium Dihydrogen Phosphate crystals / A. Abdel-Kader, A.A. Ammar, S.I. Saleh // Thermochem. Acta. – 1990. – V. 167. – P. 225 – 233.
126. Структурные свойства двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева, Т.Н. Дребущак, Г.В. Лаврова, С.С. Шацкая // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46(7). – С. 855-859.
127. Пономарева, В.Г. Особенности транспортных и термических характеристик системы $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / В.Г. Пономарева, В.В.

Марцинкевич, Ю. А. Чесалов. // Электрохимия. – 2011. – Т. 47(5). – С. 645-653.

- 128 Ikeda A. Phase behavior and superprotonic conductivity in the $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ systems / A. Ikeda, D. Kitchaev, S.M. Haile // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 204–214.
129. Лаврова, В.Г. Транспортные и термодинамические свойства смешанной соли $\text{Cs}_{0.97}\text{Rb}_{0.03}\text{H}_2\text{PO}_4$ / В.Г. Лаврова, В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45(7). – С. 857-863.
130. Preisinger, A. The Phase Transition Of CsH_2PO_4 (CDP) At 505 K / A. Preisinger, K. Mereiter, W. Bronowska //Materials Science Forum. – 1994. – V. 166-169. – P. 511-516.
131. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука. 1981. 248 С.
132. 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. 2105-2119
133. Phase Diagram and Dielectric Properties of Mixed $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Crystals /A.I. Baranov, V.V. Dolbinina, S. Lanceros-Mendez, V.H. Schmidt // Ferroelectrics. – 2002. – V. 272. – P. 225-230.