

## Протонная проводимость и фазовый состав смешанных солей в системах $M\text{H}_2\text{PO}_4\text{—CsHSO}_4$ ( $M = \text{Cs}, \text{K}$ )

© И.Н. Багрянцева<sup>1</sup>, В.Г. Пономарева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2016 г.)

Детально исследованы фазовые превращения, электротранспортные и термические свойства систем  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  ( $x = 0.01\text{--}0.95$ ) и  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  ( $x = 0.01\text{--}0.3$ ). Показано, что для смешанных соединений  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  характерен рост низкотемпературной проводимости на один-пять порядков величины в зависимости от состава, а также исчезновение суперионного фазового перехода при  $x \geq 0.15$ . Частичное замещение анионов в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ионами  $\text{HSO}_4^-$  приводит при  $x = 0.01\text{--}0.1$  к образованию твердых растворов  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ , изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ). Для  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  при  $x = 0.15\text{--}0.3$  при комнатной температуре наблюдается стабилизация высокотемпературной кубической фазы, изоструктурной фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $Pm\bar{3}m$ ), существующей в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  при температуре выше  $230^\circ\text{C}$ . С помощью рентгенофазового анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР и импедансной спектроскопии исследована стабильность кубической фазы  $Pm\bar{3}m$  при комнатной температуре. В системе  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  выделено две области составов:  $x = 0.05\text{--}0.5$  и  $x = 0.6\text{--}0.95$ , в которых протонная проводимость и термические свойства определяются образованием отличающейся по стехиометрии от исходных солей фазы  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  и K-содержащей фазы, изоструктурной суперионной соли  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-03-31697.

### 1. Введение

Кислые соли щелочных металлов  $M_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$  ( $M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $A = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ;  $n, m, p$  — целые числа) являются перспективными протонными проводниками в среднетемпературном диапазоне [1,2]. Их уникальная особенность — наличие при температурах  $80\text{--}250^\circ\text{C}$  суперионного фазового перехода в разупорядоченное состояние с высокой протонной проводимостью  $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  [3,4]. При этом низкотемпературная (НТ) проводимость соединений имеет достаточно малые значения. Резкое изменение проводимости при фазовом переходе (приблизительно на четыре порядка величины) затрудняет применение кислых солей. Одним из методов расширения диапазона существования суперионной фазы при более низких температурах и сглаживания скачка проводимости при суперионном фазовом переходе является гомогенное замещение различными катионами и анионами. В результате модифицирования кислых солей отмечается образование аморфных фаз [5], твердых растворов [6], а также новых соединений [7,8,9].

При замещении ионов  $\text{HSO}_4^-$  ионами  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в гидросульфате цезия  $\text{CsHSO}_4$  введение дополнительных атомов водорода приводит к изменению соотношения  $\text{H}:\text{XO}_4$  и изменению организации сетки водородных связей. Несмотря на химическое подобие анионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , данные соединения не изоструктурны, что ограничивает их полную растворимость в твердом со-

стоянии. Следовательно, в этой системе можно ожидать появления новых промежуточных соединений. Действительно, в  $\text{Cs}(\text{HSO}_4)_{1-x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x$  образуется целый ряд индивидуальных стехиометрических соединений:  $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  [10,11],  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_x(\text{P,S})\text{O}_4$  [12,13],  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [14,15],  $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [16] — с различными кристаллическими структурами и физико-химическими свойствами. Общей чертой для всех перечисленных солей является наличие высокотемпературной (ВТ) кубической фазы с суперионной проводимостью. Изучение подобных систем  $M^1\text{HSO}_4/M^1\text{H}_2\text{PO}_4$  выявило образование соединений с общей формулой  $M_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  и  $M_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , где  $M = \text{K}$  [17],  $\text{Rb}$  [18].

Новые двойные и смешанные кислые соли могут обладать значительно более высокими величинами протонной проводимости и оказаться более перспективными с практической точки зрения. Кроме того, постепенное изменение организации сетки водородных связей путем варьирования состава позволяет проследить основные закономерности, определяющие транспортные свойства кислых солей, что делает смешанные соли удобными модельными объектами для изучения особенностей протонного переноса и механизма проводимости.

Целью настоящей работы является исследование фазовых превращений, электротранспортных и термических свойств смешанных систем  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  в зависимости от состава.

Исследование системы  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  проведено в диапазоне  $x = 0.01-0.3$ . Ранее этот диапазон составов не был рассмотрен в литературе. Вторая система,  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$ , была исследована в широком диапазоне составов: от  $x = 0.01$  до  $0.95$ . В отличие от предыдущей системы один из ее компонентов,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , не является суперионной солью и обладает достаточно низкой протонной проводимостью [19]. Также особенностью данной системы является наличие катионов и анионов различного сорта, что может приводить к структурному разупорядочению в обеих подрешетках. Литературные данные по подобным системам немногочисленны и представлены, как правило, подробным описанием соединений лишь одного стехиометрического состава, например  $\text{Cs}_{0.26}\text{Rb}_{0.74}\text{H}(\text{SO}_4)_{0.89}(\text{SeO}_4)_{0.11}$  [20] и  $\text{Cs}_{0.55}(\text{NH}_4)_{0.45}\text{H}_2(\text{PO}_4)_{0.39}(\text{AsO}_4)_{0.61}$  [9].

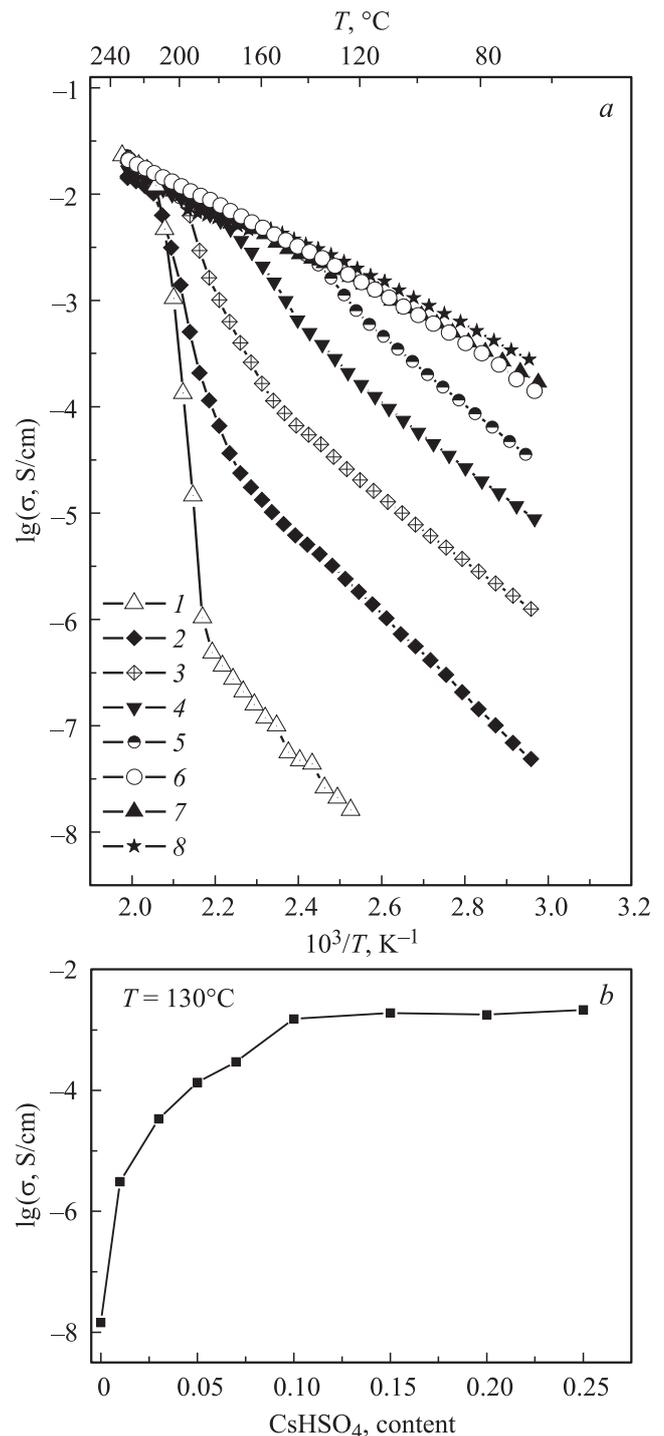
## 2. Эксперимент

Для синтеза смешанных соединений были использованы кристаллы  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , полученные методом медленного изотермического испарения из водных растворов, а также стандартный реактив  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  марки чда, предварительно прогретый при  $T = 120^\circ\text{C}$  для удаления остаточной влаги. Для синтеза смешанных соединений  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  и  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  смесь исходных компонентов, взятая в определенном мольном соотношении, тщательно растиралась в агатовой ступке, прессовалась при давлении  $300-500$  МПа и прогревалась на воздухе с относительной влажностью  $\sim 15\%$  в течение  $\sim 30$  min при температурах  $150-210^\circ\text{C}$  в зависимости от состава.

Электропроводность образцов измерялась по двух-электродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Instek LCR-821 в интервале частот  $12$  Hz– $200$  kHz. Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром  $7$  mm и толщиной  $1.5-3$  mm с серебряными электродами. Относительная плотность исследуемых образцов составляла  $94-98\%$  от теоретической. Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР при вращении образца под магическим углом были получены на спектрометре Bruker AVANCE-500 ( $B_0 = 11.74$  T, частота вращения образца  $15$  kHz, широкополосный датчик); внешний стандарт — тетраметилсилан.

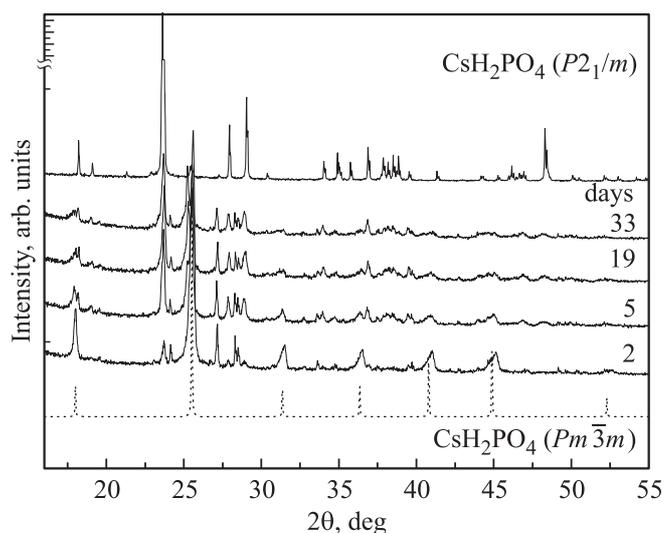
## 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим первую исследованную систему  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsHSO}_4$  — соединений, обладающих наиболее высокой проводимостью среди солей семейства  $M_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ . При изучении транспортных свойств соединений в интервале составов  $x = 0.15-0.3$  было обнаружено, что модифицирование  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  гидросульфат-анионами



**Рис. 1.** *a*) Температурные зависимости проводимости соединений  $\text{Cs}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{HSO}_4)_x$  с  $x \leq 0.3$  (кривые получены при охлаждении в режиме  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , воздух):  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (1),  $x = 0.01$  (2), 0.03 (3), 0.07 (4), 0.1 (5), 0.15 (6), 0.25 (7), 0.3 (8). *b*) Изотерма проводимости при  $T = 130^\circ\text{C}$ .

приводит к увеличению НТ-проводимости на пять порядков величины (рис. 1, *a*, кривые 6, 7, 8). В данном интервале  $x$  проводимость в малой степени зависит от состава, при этом суперионный фазовый переход



**Рис. 2.** Динамика изменения рентгенограмм  $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$  при хранении ( $T = 25^\circ C$ , воздух,  $RH = 15\%$ ) в течение 2, 5, 19 и 33 дней после синтеза. Для сравнения представлены рентгенограммы ВТ- (ASTM card N 45-618) и НТ-фаз  $CsH_2PO_4$ .

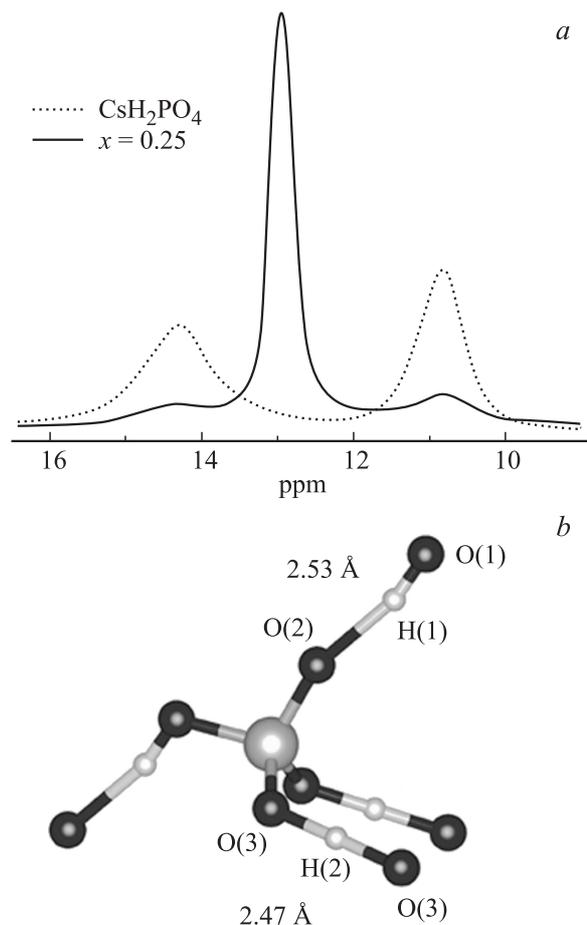
практически исчезает для составов с  $x \geq 0.15$ , а энергия активации проводимости достигает значений, характерных для ВТ-фазы  $CsH_2PO_4$  ( $\sim 0.42$  eV) [4]. Протонная проводимость в ВТ-области практически не изменяется при введении заместителя. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждают отсутствие суперионного фазового перехода для соединений с мольной долей  $x \sim 0.2-0.3$  [21].

Причину столь значительных изменений электро-транспортных свойств системы удалось установить с помощью РФА. Рост проводимости при  $x = 0.15-0.3$  связан со стабилизацией твердых растворов, изоструктурных ВТ-кубической фазе  $CsH_2PO_4$  ( $Pm\bar{3}m$ ) с уменьшенным параметром элементарной ячейки. С ростом доли  $HSO_4^-$  общее содержание протонов в системе уменьшается, возрастает число свободных протонных позиций; возникающие нарушения в кристаллической структуре и искажения в сетке водородных связей  $CsH_2PO_4$  способствуют усилению реориентации фосфатных тетраэдров, что фактически может приводить к стабилизации ВТ-фазы при низких температурах. Характер изменений ИК-спектров также свидетельствует о большей степени разупорядочения структуры, реализующейся в смешанных солях [22]. Таким образом, в смешанной соли  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  при частичном замещении дигидрофосфат-анионов гидросульфатом в диапазоне составов  $x = 0.15-0.3$  впервые удалось стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу, изоструктурную  $CsH_2PO_4$ , при комнатной температуре.

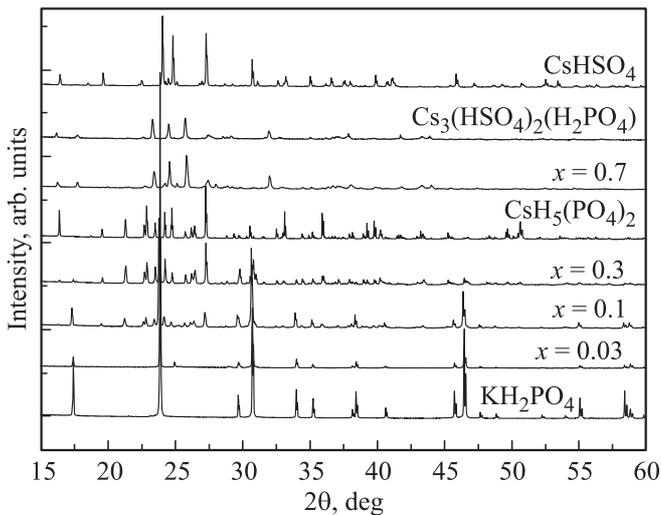
Возникает вопрос: как долго может сохраняться ВТ-суперионная фаза при комнатной температуре? С помощью РФА была исследована динамика изменения

фазового состава образцов при хранении в виде порошка при комнатной температуре и низкой относительной влажности ( $RH \sim 15\%$ ) (рис. 2). Видно, что ВТ-фаза, изоструктурная  $CsH_2PO_4$ , сохраняется более 30 дней, при этом ее содержание медленно снижается, а содержание НТ-фазы смешанной соли увеличивается. Хранение при тех же условиях образцов в виде спрессованных таблеток приводит к более медленному фазовому переходу в НТ-модификацию, и ВТ-фаза остается преобладающей в фазовом составе при измерениях, как минимум, в течение месяца. Показано, что влажность воздуха оказывает существенное влияние на скорость фазовых превращений из ВТ- в НТ-модификацию  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ .

Данные ЯМР-спектроскопии подтверждают одновременное существование НТ- и ВТ-фаз в образце при комнатной температуре с преобладанием ВТ-модификации. Три линии спектра (рис. 3, а) соответствуют трем типам протонов  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ . Аналогично линиям в  $CsH_2PO_4$  линии с химическим сдвигом 10.8 и 14.4 ppm были отнесены к кристаллографически неэквивалентным протонам НТ-фазы (рис. 3, б), а широкая



**Рис. 3.** а) Спектр  $^1H$  ЯМР  $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$  ( $T = 25^\circ C$ ) после двух дней хранения (сплошная линия) в сравнении со спектром исходного  $CsH_2PO_4$  (пунктирная линия). б) Неэквивалентные водородные связи в структуре  $CsH_2PO_4$  ( $P2_1/m$ ) [23].



**Рис. 4.** Рентгенограммы соединений  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  различных составов в сравнении с исходными солями  $CsHSO_4$  и  $KH_2PO_4$ , а также  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $CsH_5(PO_4)_2$ .

интенсивная линия 12.9 ppm — к высокоподвижным протонам ВТ-фазы [23,24]. С помощью ЯМР также был показан замедленный характер перехода ВТ-кубической фазы смешанной соли при комнатной температуре в НТ-моноклинную модификацию.

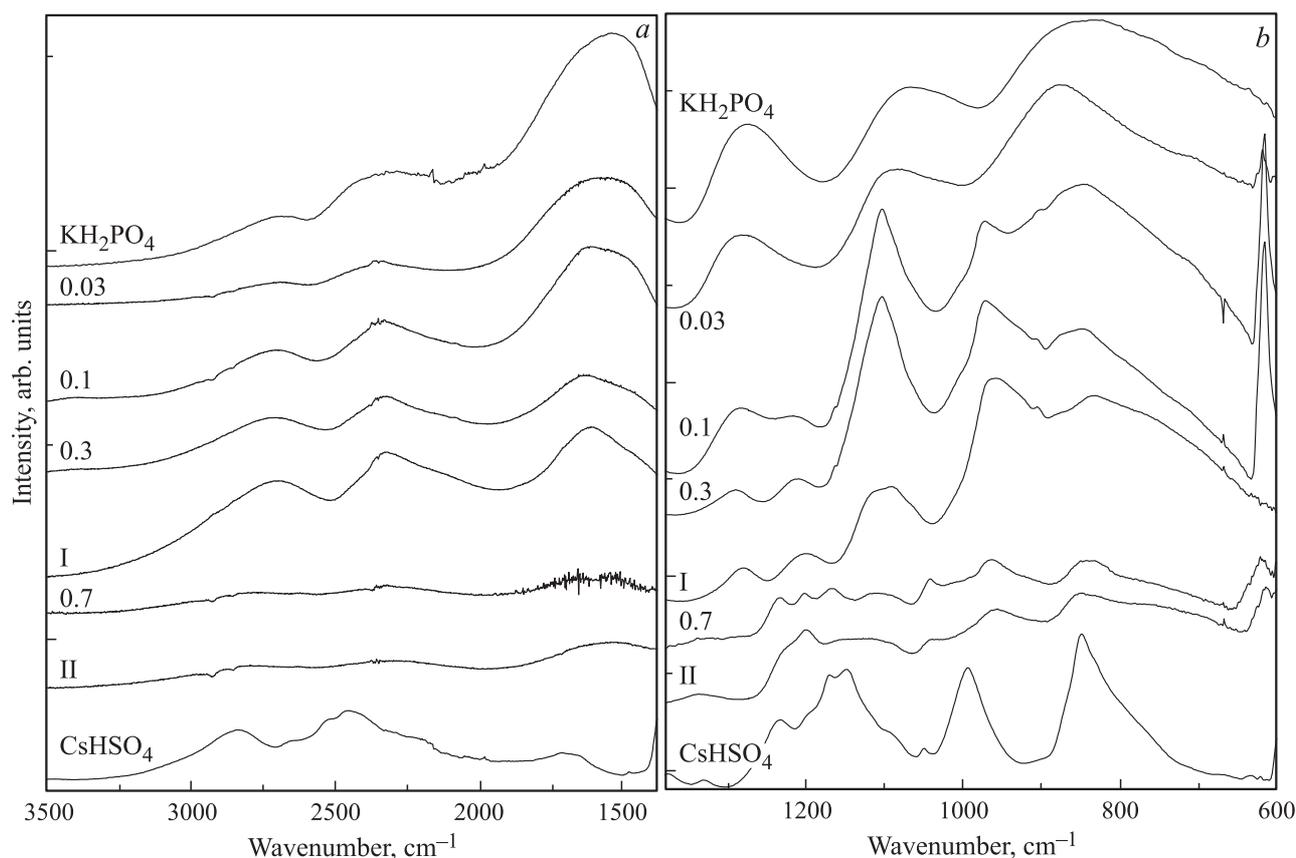
Рассмотрим влияние замещения на протонную проводимость  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  в области малых добавок  $x = 0.01-0.1$ . Проводимость смешанных солей (рис. 1, а, кривые 2–5) увеличивается на два-четыре порядка величины в зависимости от  $x$ , причем даже при малых долях добавки ( $x = 0.01-0.05$ ) проводимость возрастает на два порядка величины. Суперинионный фазовый переход, обусловленный реориентацией сульфатно-фосфатных тетраэдров, становится размытым и смещается в область более низких температур (рис. 1, а, кривая 5,  $x = 0.1$ ). Энергия активации проводимости уменьшается с ростом доли добавки, составляя 0.9 eV для  $CsH_2PO_4$ , 0.78 eV для  $x = 0.01$ , 0.57 eV для  $x = 0.03$  и 0.52 eV для  $x = 0.07$ . На рис. 1, б представлена изотерма проводимости при температуре 130°C, из которой видно, что проводимость возрастает на пять порядков величины и достигает значительных величин  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Рост проводимости в данном диапазоне обусловлен образованием разупорядоченных твердых растворов со структурой НТ-фазы  $CsH_2PO_4$  ( $P2_1/m$ ) с увеличенными параметрами элементарной ячейки, в которых возрастает количество вакантных кристаллографических позиций для протонов, что и обуславливает рост подвижности носителей и протонную проводимость.

Система  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  была исследована в широком диапазоне составов ( $x = 0.01-0.95$ ), в том числе был рассмотрен вопрос влияния малого количества допирующей добавки на проводимость и структурные свойства соединений. Области малых составов при

гомогенном замещении в семействе кислых солей щелочных металлов не уделялось ранее должного внимания. Однако это крайне важная научная проблема, имеющая и практическое значение с точки зрения чистоты и свойств используемых протонных мембран. Согласно данным РФА (рис. 4), при введении допирующей добавки в количестве, не превышающем 0.03 мольных долей, на дифрактограмме практически не наблюдается изменений рефлексов, что соответствует образованию твердых растворов со структурой  $KH_2PO_4$ , аналогично ранее рассмотренной системе. Данные ИК-спектроскопии, согласуясь с данными РФА, также показывают практически неизменные полосы поглощения при катионном и анионном замещении при  $x \leq 0.03$ , что подтверждает образование твердых растворов на основе  $KH_2PO_4$  в узком диапазоне составов (рис. 5). В то же время показано, что происходит значительное изменение транспортных свойств системы. В отличие от суперинионной соли  $CsH_2PO_4$  для  $KH_2PO_4$  не существует суперинионных фаз при повышенных температурах, и проводимость данного соединения обусловлена собственными дефектами. Введение добавки  $CsHSO_4$  в  $KH_2PO_4$  в количестве, не превышающем 0.01 мольной доли, приводит к росту протонной проводимости на порядок величины. При росте доли добавки до  $x = 0.03$  проводимость увеличивается на три порядка. Значения энергии активации проводимости для составов  $x = 0.01-0.03$  близки к значениям для  $KH_2PO_4$  (рис. 6). Данные термического анализа показывают, что содержание адсорбированной воды в замещенных соединениях не превышает содержания для исходных солей, что косвенно показывает, что увеличение протонной проводимости не связано с присутствием в образце поверхностно-адсорбированной воды.

Известно, что проводимость в НТ-фазах обусловлена образованием и подвижностью дефектов, и при введении слабо проводящей в данном температурном диапазоне добавки с меньшим количеством протонов проводимость  $KH_2PO_4$  могла бы снижаться. Однако изменения и нарушения сетки водородных связей, вызванные тем, что число свободных мест для протонов становится несколько больше числа подвижных протонов, могут приводить к повышению подвижности протонов и росту проводимости, что наблюдалось и для ранее описанной системы  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ .

Показано, что с ростом содержания  $CsHSO_4$  до  $x = 0.1$  имеет место образование соединения с кристаллической структурой  $CsH_5(PO_4)_2$  ( $P2_1/c$ ) (рис. 4). По-видимому, причиной образования соединения, изоструктурного  $CsH_5(PO_4)_2$ , является различие кристаллических структур исходных солей и радиусов катионов  $Cs^+$  ( $\sim 1.69$  Å) и  $K^+$  ( $\sim 1.33$  Å) (по Полингу), а также термодинамические факторы, связанные с энергетикой образования кристаллической решетки. Наиболее вероятно, что образование  $CsH_5(PO_4)_2$  происходит через поверхностную фазу, содержащую адсорбированную воду. Образование данного соединения наблюдалось также и



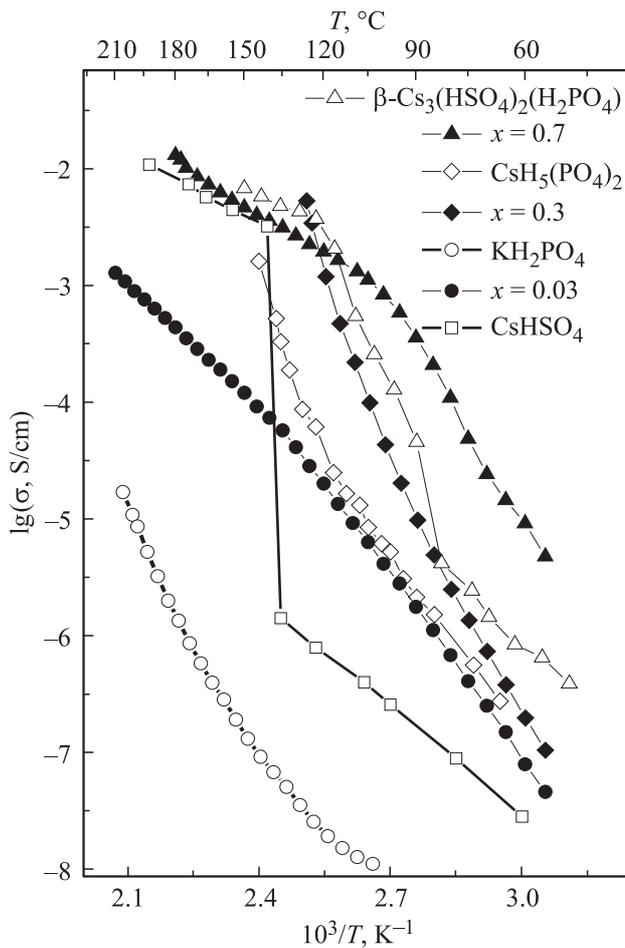
**Рис. 5.** ИК-спектры  $CsH_5(PO_4)_2$  (I),  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  (II),  $KH_2PO_4$ ,  $CsHSO_4$  и  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x = 0.03, 0.1, 0.3, 0.7$ ) в области валентных и деформационных колебаний: водородных связей (a) и  $SO_4$ - и  $PO_4$ -тетраэдров (b).

в ряде других систем, хотя механизм образования достаточно сложен. Так, при исследовании композиционных электролитов на основе  $CsH_2PO_4$  с фосфосиликатным гелем  $SiO_2-P_2O_5$  наблюдалось снижение проводимости вследствие образования менее проводящей соли  $CsH_5(PO_4)_2$  [25].

Несмотря на то что образующееся соединение отличается по стехиометрии от исходных солей, было показано, что именно существование соединений, изоструктурных  $CsH_5(PO_4)_2$ , определяет транспортные и термические свойства солей в диапазоне составов  $x = 0.1-0.4$ . Смешанные соли  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  в области составов  $x = 0.2-0.5$  характеризуются недостаточно высокой термической устойчивостью, связанной с дегидратацией соли при температурах, близких к плавлению. Проводимость соединений  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  при  $x = 0.1-0.4$  по величине и характеру температурных зависимостей соответствует проводимости  $CsH_5(PO_4)_2$  [26] и практически не зависит от состава. На рентгенограммах соединений при  $x = 0.3-0.4$  преимущественно проявляется фаза, изоструктурная  $CsH_5(PO_4)_2$ , в то же время при  $x < 0.3$  наряду с  $CsH_5(PO_4)_2$  существует фаза исходного  $KH_2PO_4$ , содержание которой уменьшается с ростом  $x$ . При детальном рассмотрении данных РФА удалось зафиксировать также

незначительное количество  $K_2SO_4$ .  $CsH_5(PO_4)_2$  имеет низкую температуру плавления ( $151.6^\circ C$ ) [27], что приводит к образованию в данном диапазоне составов композиционных систем, в которых менее термически стабильная соль  $CsH_5(PO_4)_2$  распределена по поверхности более термически устойчивых солей  $KH_2PO_4$  и  $K_2SO_4$ . Термическое поведение соединений и ИК-спектры также определяются присутствием в фазовом составе соединений со структурой  $CsH_5(PO_4)_2$ , происходит лишь их незначительное изменение, связанное с изменением соотношения компонентов.

Для соединений с  $x = 0.5-0.95$ , что фактически соответствует введению  $KH_2PO_4$  в  $CsHSO_4$ , температурные зависимости проводимости существенно отличаются от наблюдаемых для ранее рассмотренного диапазона. Для данных составов характерно наличие суперионного фазового перехода, который при содержании  $CsHSO_4$   $x \sim 0.5$  смещается в область более низких температур на  $\sim 30^\circ C$  относительно перехода для  $CsHSO_4$ , что приводит к увеличению области существования суперионной фазы. Данные ДСК согласуются с данными по проводимости: с уменьшением доли  $HSO_4^-$  проявляется тенденция к снижению температуры суперионного фазового перехода. С ростом доли  $KH_2PO_4$  происходит увеличение ИТ-проводимости. В данном диапазоне



**Рис. 6.** Температурные зависимости проводимости соединений  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  различных составов в сравнении с исходными солями  $CsHSO_4$ ,  $KH_2PO_4$ , а также  $\beta-Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  и  $CsH_5(PO_4)_2$ .

составов рост проводимости обусловлен образованием калийсодержащих суперионных твердых растворов, изоструктурных  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  ( $C2/c$ ). Составы с  $x \sim 0.7$  наиболее близки по стехиометрии к смешанной соли цезия и соответствуют существованию преимущественно данной фазы. Для  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  известно две модификации ( $\alpha$  и  $\beta$ ), различающиеся содержанием фосфора, организацией сетки водородных связей и, как следствие, величиной протонной проводимости и температурами суперионного фазового перехода. Главной особенностью  $\beta$ -фазы служит неизменность структуры в широком диапазоне соотношений  $S : P$  [28]. Для сравнения электротранспортных и структурных свойств были выращены монокристаллы калийсодержащей смешанной соли цезия  $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ , наиболее близкой по стехиометрии к составу с  $x = 0.7$ . С помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа были определены параметры элементарной ячейки ( $C2/c$ ,  $a = 19.7999 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.8266 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0352 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.388^\circ$ ,  $Z = 4$ ). Показано, что по структурным

параметрам и характеру протонной проводимости монокристаллы и соединения с  $x = 0.7$  наиболее близки к  $\beta$ -модификации  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  ( $C2/c$ ) и их проводимость почти на порядок превышает значения проводимости для указанной модификации в области низких температур вследствие дополнительного разупорядочения в катионной подрешетке (рис. 6). Кроме того, проводимость в области составов с  $x \sim 0.7$ , как минимум, на два порядка величины выше значений для составов  $x = 0.1-0.4$ . Показано, что образующиеся фазы являются стабильными и существуют в системе в течение длительного времени хранения.

Данные ИК-спектроскопии также показывают изменение структуры соли по сравнению с исходными солями и энергии связи фосфатно-сульфатных тетраэдров, а также некоторое ослабление системы водородных связей в образуемых смешанных солях, что коррелирует с данными по протонной проводимости исходных солей и  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ . Видно, что ИК-спектры соединений  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  при  $x = 0.1-0.7$  (рис. 5) отличаются от спектров исходных солей  $KH_2PO_4$  и  $CsHSO_4$ , не являются их суперпозицией, а существенно изменяются в соответствии с образованием фаз, изоструктурных  $CsH_5(PO_4)_2$  и  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ . Наблюдается подобие соответствующих полос поглощения. В смешанных по катионам солях изменяется сетка водородных связей; положение полос поглощения в области водородных связей (рис. 5, *a*) и фосфатно-сульфатных тетраэдров (рис. 5, *b*) смешанных солей становится близким к соответствующим полосам поглощения спектра  $CsH_5(PO_4)_2$  при  $x = 0.1-0.4$  и  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  при  $x = 0.6-0.9$ . Наблюдается уширение полос поглощения по сравнению с полосами исходных солей, что свидетельствует о еще большем разупорядочении в соединениях, изоструктурных  $\beta-Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ . Полоса поглощения в области  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  (для  $KH_2PO_4$ ) смещается в область несколько больших частот, что отвечает незначительному ослаблению водородных связей в сравнении с  $KH_2PO_4$  и  $CsH_5(PO_4)_2$ . При неизменности ряда полос полосы поглощения  $1209$  и  $1102 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $P-O$  связи, незначительно сдвигаются в область больших частот по сравнению с наблюдаемыми для  $KH_2PO_4$  и  $CsH_5(PO_4)_2$ .

#### 4. Заключение

Впервые исследованы электротранспортные и структурные свойства соединений  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  в диапазоне составов  $x \leq 0.3$ . Показано, что введение гидросульфат-анионов приводит к увеличению низкотемпературной проводимости на один-пять порядков величины в зависимости от состава и снижению эффективной энергии активации. Фазовый переход смещается в область более низких температур и практически исчезает при  $x \geq 0.15$ , что приводит к увеличению диапазона существования суперионной фа-

зы. Изучение структурных особенностей показало, что соединения  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  существуют в виде разупорядоченных твердых растворов, при  $x = 0.01-0.1$  изоструктурных НТ-модификации  $CsH_2PO_4$  ( $P2_1/m$ ), а при  $x = 0.15-0.3$  изоструктурных ВТ-кубической фазе  $CsH_2PO_4$  ( $Pm\bar{3}m$ ) при комнатной температуре. Данные  $^1H$  ЯМР  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  при комнатной температуре подтвердили наличие подвижных протонов, обусловленных ВТ-фазой  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ . С помощью методов РФА, ЯМР и импедансной спектроскопии показано, что соединения  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  ( $x = 0.15-0.3$ ) сохраняют структуру ВТ-кубической ( $Pm\bar{3}m$ ) фазы длительное время при комнатной температуре в условиях низкой влажности.

В соединениях  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  при варьировании мольной доли  $CsHSO_4$  в диапазоне  $x = 0.01-0.95$  выделяются две области составов:  $x = 0.05-0.5$  и  $x = 0.6-0.95$ , в которых свойства определяются образованием композиционных систем на основе фазы со структурой  $CsH_5(PO_4)_2$ , и К-содержащей фазы, изоструктурной суперионной смешанной соли  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  соответственно. Образующиеся фазы существенно влияют на физико-химические, электротранспортные свойства и термическую устойчивость системы. Наиболее высокопроводящими соединениями в НТ-фазе являются составы с  $x \sim 0.7$  с проводимостью, как минимум, на два порядка величины выше значений для области составов  $x = 0.1-0.4$ , что связано с формированием разупорядоченных фаз, изоструктурных  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  ( $C2/c$ ), с высокой протонной проводимостью, превышающей характерную как для исходных  $KH_2PO_4$  и  $CsHSO_4$  в НТ-фазе, так и для смешанной соли  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ .

Для систем  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  и  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  рассмотрено влияние малых добавок на проводимость. Показано, что введение  $CsHSO_4$  в количестве  $x \leq 0.05$  значительно влияет на транспортные свойства  $KH_2PO_4$  и  $CsH_2PO_4$ , увеличивая протонную проводимость до трех порядков величины и незначительно изменяя структурные характеристики вследствие образования разупорядоченных твердых растворов на основе исходной соли.

Во всей изученной области составов смешанные соли  $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  и  $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$  обладают более высокими значениями НТ-проводимости, чем исходные соли, что является весьма важным фактом и создает перспективы для дальнейших исследований соединений в качестве протонных мембран в среднетемпературном диапазоне.

## Список литературы

- [1] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle. *Nature* **410**, 6831, 910 (2001).
- [2] D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Science* **303**, 5654, 68 (2004).
- [3] А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. *Письма в ЖЭТФ* **36**, 381 (1982).
- [4] A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **81**, 1147 (1988).
- [5] T. Mhiri, Ph. Colomban. *Solid State Ionics* **44**, 215 (1991).
- [6] V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva. *Solid State Ionics* **225**, 236 (2012).
- [7] N. Nouiri, K. Jaouadi, T. Mhiri, N. Zouari. *J. Mol. Struct.* **1083**, 405 (2015).
- [8] M. Amri, K. Jaouadi, N. Zouari, T. Mhiri, F. Mauvy, S. Pechev, P. Gravereau. *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 737 (2013).
- [9] C. Samia, K. Jaouadi, T. Mhiri, N. Zouari. *Ionics*, in press (2016).
- [10] S.M. Haile, K.-D. Kreuer, J. Maier. *Acta Cryst. B* **51**, 680 (1995).
- [11] S.M. Haile, G. Lentz, K.D. Kreuer, J. Maier. *Solid State Ionics* **77**, 128 (1995).
- [12] S.M. Haile, W.T. Klooster. *Acta Cryst. B* **55**, 285 (1999).
- [13] S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen. *Solid State Ionics* **97**, 145 (1997).
- [14] C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Acta Cryst. B* **55**, 937 (1999).
- [15] C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Solid State Ionics* **136-137**, 229 (2000).
- [16] S.M. Haile, P.M. Calkins. *J. Solid State Chem.* **140**, 251 (1998).
- [17] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. *Mater. Res. Bull.* **15**, 427 (1980).
- [18] A. Stiewe, R. Sonntag, S.I. Troyanov. *J. Solid State Chem.* **149**, 9 (2000).
- [19] R.H. Chen, C.-C. Yen, C.S. Shern, T. Fukami. *Solid State Ionics* **177**, 2857 (2006).
- [20] S. Kamoun, M. Gargouri, T. Mhiri, A. Doud. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 161 (2003).
- [21] V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva. *Inorgan. Mater.* **48**, 2, 187 (2012).
- [22] V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva, G.V. Lavrova, N.K. Moroz. *Inorgan. Mater.* **50**, 7, 716 (2014).
- [23] G. Kim, F. Blanc, Y.-Y. Hu, C.P. Grey. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6504 (2013).
- [24] K. Yamada, T. Sagara, Y. Yamane, H. Ohki, T. Okuda. *Solid State Ionics* **175**, 557 (2004).
- [25] T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago. *Solid State Ionics* **177**, 2463 (2006).
- [26] Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева. *Электрохимия* **43**, 4, 479 (2007).
- [27] G.V. Lavrova, E.B. Burgina, A.A. Matvienko, V.G. Ponomareva. *Solid State Ionics* **177**, 1117 (2006).
- [28] S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen. *J. Solid State Chem.* **139**, 373 (1998).