

## Влияние катионного замещения в $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ на структурные свойства и протонную проводимость

© В.Г. Пономарева<sup>1,2</sup>, И.Н. Багрянцева<sup>1,2</sup>, Е.С. Шутова<sup>1</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 29 ноября 2016 г.)

Синтезированы соединения с частичным замещением в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  катионов  $\text{Cs}^+$  катионами  $\text{Ba}^{2+}$ . Впервые проведены исследования структурных, электротранспортных, термодинамических свойств  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $x = 0-0.15$ ) с помощью комплекса физико-химических методов: инфракрасной и импедансной спектроскопии, рентгенофазового и синхронного термического анализа. Методом импедансометрии детально исследована протонная проводимость  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  при  $50-230^\circ\text{C}$ . Показано, что в диапазоне степеней замещения  $x = 0-0.1$  наблюдается образование твердых растворов замещения, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ), с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки и некоторой долей аморфизации соли. Проводимость разупорядоченной  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  в низкотемпературной области увеличивается на два порядка величины при  $x = 0.02$  и возрастает с ростом доли катионов бария на три-четыре порядка при  $x = 0.05-0.1$ ; суперионный фазовый переход практически исчезает. При  $x = 0.15$  образуются гетерофазные системы на основе солей, демонстрирующие высокую проводимость и дальнейшее снижение энергии активации проводимости до  $0.63\text{ eV}$ . Проводимость высокотемпературной фазы  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  практически не изменяется с ростом доли заместителя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-08961).

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44601.429

### 1. Введение

$\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в суперионной фазе является одним из наиболее высокопроводящих протонных твердых электролитов семейства кислых солей  $M_n\text{H}_m(\text{XO}_4)_p$ , где  $n = 1-5$ ,  $m = 1-5$ ,  $p = 1-5$ . Протонные мембраны на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  с проводимостью  $10^{-2}\text{ S/cm}$ , интенсивно исследуемые и разрабатываемые в настоящее время, могут быть использованы в различных электрохимических устройствах для электрокатализа, разделения газов, сенсорах и топливных элементах (ТЭ). Изучение и разработка среднетемпературных ТЭ с протонной мембраной из  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  проводятся чуть более 10 лет [1-5]. В настоящее время при использовании мембран толщиной до  $20\text{ }\mu\text{m}$  достигнуты высокие разрядные характеристики в среднетемпературных водородных и метанольных ТЭ [4,5]. Однако имеется ряд проблем фундаментального и технологического плана, в том числе вопросов, связанных с механическими свойствами тонких мембран и нарушением высокопористой микроструктуры катода. ТЭ функционируют при температурах  $\sim 250^\circ\text{C}$  при содержании паров воды не менее  $\sim 0.3\text{ atm}$ , что обусловлено узкой областью существования высокотемпературной (ВТ) фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и необходимостью подавления процесса дегидратации соли при температурах выше точки суперионного фазового перехода при  $230^\circ\text{C}$ . Согласно фазовой диаграмме,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  является стабильным при температурах ниже  $230^\circ\text{C}$  при значительно более низких

парциальных давлениях паров воды [6]. Поэтому при снижении рабочих температур имеется возможность функционирования устройства при низких парциальных давлениях паров воды. Свойства солей данного семейства во многом определяются системой водородных связей, ее симметричностью, размерностью, степенью разупорядочения и энергией связи. Суперионная фаза характеризуется структурным разупорядочением системы водородных связей, где число кристаллографических позиций для протонов больше числа протонов, что создает возможность их переноса с относительно низкой энергией активации. Транспорт протонов осуществляется по механизму Гротгуса при либрации оксоаниона между эквивалентными кристаллографическими позициями и перемещении протона вдоль водородной связи к другому оксоаниону. В низкотемпературной (НТ) фазе концентрация подвижных протонов зависит от наличия структурных дефектов, определяющих величину проводимости и влияющих наряду с их подвижностью на энергию активации проводимости [7]. Воздействуя на степень разупорядочения структуры путем создания дефектов в низкотемпературной фазе, можно влиять на энергетику водородных связей и изменять структурные и физико-химические свойства соединений, включая протонный транспорт, суперионные фазовые переходы и термическую стабильность. В связи с этим проводятся интенсивные исследования различных способов модифицирования  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Были показаны возможности методов гетерогенного допирования и гомогенного

замещения для получения высокопроводящих твердых протонных электролитов нового класса в средне- и низкотемпературной области для семейства кислых солей щелочных металлов. Показано, что путем введения добавок в  $CsH_2PO_4$  с помощью гетерогенного допирования высокодисперсными оксидами и гомогенного замещения в анионной и катионной подрешетках можно существенно воздействовать на механизм суперинионного фазового перехода и проводимости, стабильность фаз и величину проводимости в НТ-области. Так, при гомогенном замещении катионов цезия рубидием наблюдается существование непрерывного ряда твердых растворов  $Cs_{1-2x}Rb_xH_2PO_4$ , изоструктурных  $CsH_2PO_4$ , с уменьшением параметра элементарной ячейки в широком диапазоне составов (вплоть до  $x = 0.9$ ) при увеличении температуры суперинионного фазового перехода и росте протонной проводимости [8,9]. В то же время для систем  $Cs_{1-2x}M_xH_2PO_4$  (где  $M = K, Na$ ) ряд твердых растворов, изоструктурных  $CsH_2PO_4$ , существенно ограничен [10] вследствие большего различия ионных радиусов. Кроме того, при частичном замещении отмечено изменение термических свойств соединений. Показано, что при гомогенном замещении в анионной подрешетке  $CsH_2PO_4$  при введении малых добавок гидросульфат анионов имеет место стабилизация фазы, изоструктурной суперинионной высокотемпературной, при комнатных температурах с повышением проводимости до четырех порядков величины; определены условия существования замещенной ВТ-фазы при нормальных условиях [11]. Получен ряд значимых результатов по увеличению проводимости в композитах на основе  $CsH_2PO_4$ , однако некоторые композиционные электролиты типа  $CsH_2PO_4-A$  (где  $A = SiO_2, SiP_2O_7$ ) устойчивы лишь в условиях повышенной влажности [12–15].

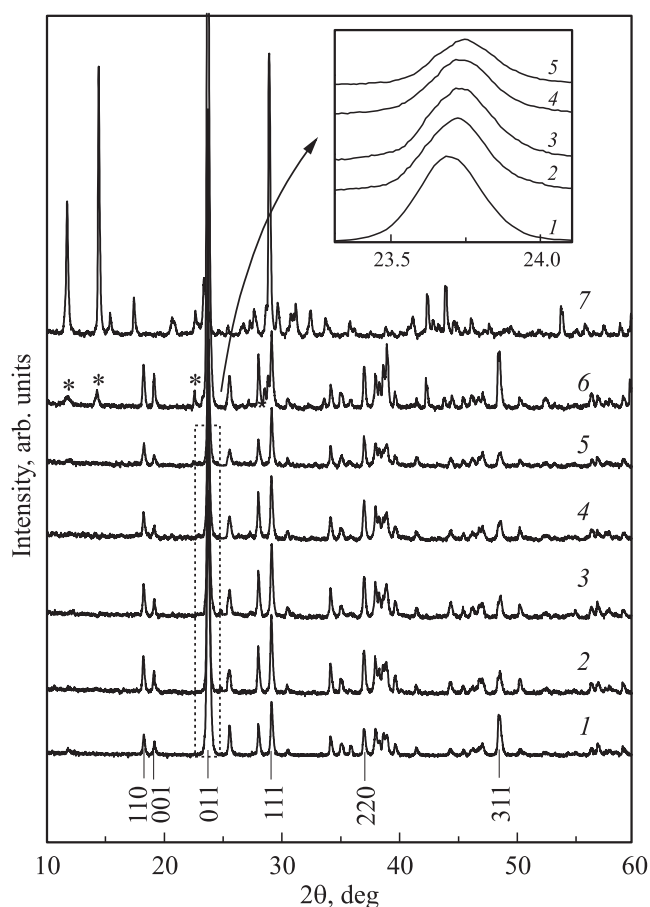
Проблема создания новых функциональных высокопроводящих материалов на основе  $CsH_2PO_4$  с более широким диапазоном рабочих температур в условиях низкой влажности является одной из наиболее актуальных для создания эффективных электрохимических устройств в диапазоне средних температур 150–300°C. Введение добавок с более высокой степенью окисления может значительно изменить степень разупорядочения катионной подрешетки в  $CsH_2PO_4$  и, таким образом, воздействовать на систему водородных связей, а также на подвижность протонов в низкотемпературной фазе. Предполагается, что при иновалентном катионном замещении воздействие на степень разупорядочения структуры происходит путем создания дефектов, в данном случае за счет образования вакантных катионных позиций цезия, которое может привести к усилению переноса протона за счет облегчения вращения  $PO_4$ -тетраэдров в НТ-фазе и изменению энергии водородных связей, что определяет электротранспортные свойства. Изменяя концентрацию дефектов, удастся добиться существенного увеличения ионной проводимости материалов. С ростом доли замещения катионом большего заряда и меньшего размера возможны более значительные структурные изменения, которые могут приводить к

частичной аморфизации соли и изменению структурных и физико-химических свойств соединений, в том числе термической стабильности и протонной проводимости.

В настоящей работе проведено частичное замещение катионов цезия в  $CsH_2PO_4$  катионами бария, исследован фазовый состав, электротранспортные, термические свойства системы  $(1-x)CsH_2PO_4-xBa(H_2PO_4)_2$  (далее  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ ) при степенях замещения  $x = 0-0.15$ , определена область существования твердых растворов, изоструктурных  $CsH_2PO_4$ , выявлено наличие гетерофазных высокопроводящих систем. Изучение процессов гетеровалентного замещения в  $CsH_2PO_4$  ранее не проводилось и представляет значительный интерес с точки зрения фундаментальных исследований новых соединений для химии твердого тела и электрохимии твердых электролитов, поскольку может стать основой для создания новых функциональных протонпроводящих материалов.

## 2. Эксперимент

Кристаллы дигидрофосфата цезия были выращены путем изотермического испарения из водных растворов, содержащих фосфорную кислоту (марки чда) и карбонат цезия (осч) в эквимолярных соотношениях при комнатной температуре. Содержание адсорбированной и кристаллогидратной воды в  $Cs_2CO_3 \cdot nH_2O$  дополнительно определялось с помощью данных синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом выделяемых продуктов:  $H_2O$  и  $CO_2$ . Содержание катиона  $Cs^+$  в образце определялось при использовании совкупности атомно-абсорбционного метода и эмиссионной пламенной фотометрии ( $\lambda = 852.1 \text{ nm}$ ), содержание  $H_2PO_4^-$  — дифференциальным фотоколориметрическим методом с желтым ванадатно-молибденовым комплексом. Соотношение определяемых элементов в образце с высокой точностью (не менее 1%) соответствовало составу  $CsH_2PO_4 \cdot Ba(H_2PO_4)_2$  был получен при взаимодействии  $Ba(OH)_2$  (осч) и фосфорной кислоты в эквимолярном соотношении 1 : 2. Синтезированный  $Ba(H_2PO_4)_2$  прогревался при  $T = 100^\circ C$  в течение 20 h, промывался ацетоном и дополнительно прогревался при  $\sim 150^\circ C$  в течение суток для удаления остаточной влаги. Известно, что  $Ba(H_2PO_4)_2$  кристаллизуется при комнатной температуре в стабильной орторомбической фазе  $Pccn$  с параметрами ячейки  $a = 10.273 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.566 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  [16,17] и метастабильной триклинной фазе  $P\bar{1}$  [18]. В орторомбической фазе тетраэдры  $PO_4$  соединены асимметричными водородными связями в волнистые цепочки, параллельные оси  $c$  [16,17]. Из двух известных кристаллических модификаций  $Ba(H_2PO_4)_2$  рентгенограмма синтезированной соли с высокой точностью соответствовала литературным данным для орторомбической фазы  $Pccn$  (рис. 1) [17]. Замещенные соли состава  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  (где  $x = 0-0.15$ ) были получены тщательным механическим перемешиванием



**Рис. 1.** Рентгенограммы соединений  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  различных составов при  $x = 0.03$  (2),  $0.05$  (3),  $0.075$  (4),  $0.1$  (5),  $0.15$  (6) в сравнении с исходными солями  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (1) и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (7). Звездочками обозначены рефлексы фазы  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

синтезированных солей  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  с последующим прогревом при  $T = 190\text{--}225^\circ\text{C}$  в зависимости от состава в течение 0.5 ч.

Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Instek LCR-821 в интервале частот  $12\text{--}200\text{ kHz}$ , а также RLC-1/2008 в диапазоне частот  $1\text{ mHz--}3.3\text{ MHz}$ . Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром  $7\text{ mm}$  и толщиной  $1.5\text{--}3\text{ mm}$  с впрессованными серебряными электродами. Относительная плотность исследуемых образцов составляла  $95\text{--}98\%$  от теоретической. Измерения проводились в режиме охлаждения со скоростью  $1\text{--}2^\circ\text{C/min}$  на воздухе, а также в изотермическом режиме при относительной влажности воздуха  $\text{RH} \sim 10\text{--}15\%$ . Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термogrавиметрии (ТГ) получены с помощью NETZSCH STA 449CF/1/1 JUPITER в диапазоне температур  $35\text{--}450^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $3^\circ\text{C/min}$ , аргон, скорость подачи газа  $40\text{ ml/min}$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение).

### 3. Результаты и обсуждение

Данные РФА синтезированных  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  показывают, что при  $x = 0.03\text{--}0.1$  рефлексы  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  полностью отсутствуют и реализуется фаза, изоструктурная НТ-модификации  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ). Рефлексы, соответствующие замещенной соли  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$ , незначительно смещены в сторону больших углов. Это свидетельствует об образовании твердых растворов, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ), при  $x = 0.03\text{--}0.1$  с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки. Кроме того, наблюдается снижение интенсивности рефлексов  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  и их уширение, что, скорее, связано с частичной аморфизацией образующихся соединений при замещении катионом большего заряда и меньшего размера. Для определения параметров элементарной ячейки была проведена съемка рентгенограмм в режиме большого накопления. Расчет изменения параметров элементарной ячейки проведен по 26 независимым рефлексам с использованием программы ИК [19]. Уширение рефлексов и снижение их интенсивности, связанное с частичной аморфизацией соли, очевидно, влияют на точность определения параметров элементарной ячейки. Данные по параметрам элементарной ячейки представлены на рис. 2 и таблице. Наблюдается незначительное уменьшение параметров элементарной ячейки во всех кристаллографических направлениях, причем зафиксированы несколько меньшие изменения параметра  $c$ . Известно, что в структуре  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ) цепи тетраэдров соединены водородными связями  $\text{O}\text{--}\text{H}\text{...}\text{O}$  длиной  $2.47\text{ \AA}$  вдоль направления  $c$  [20].

Таким образом, в системе  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  наблюдается образование твердых растворов, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ), при  $x = 0\text{--}0.1$ . Как известно, изоморфизм структур возможен при одинаковых координационных числах атомов [21], и степень совершенства структуры определяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов. При значительном отличии радиусов замещающих катионов (более  $10\text{--}15\%$ ) и разнице электроотрицательностей, превышающей  $0.4$ , возможность растворения ограничена, и структура смешанных кристаллов кислых солей, как правило, существенно отличается от структур исходных солей [22]. Если в системах  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  показано существование твердых растворов в широкой области составов

Изменение параметров элементарной ячейки  $\text{Cs}_{1-2x}\text{VaxH}_2\text{PO}_4$  в зависимости от степени замещения

Степень замещения $x$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$
0.02	7.9187(13)	6.3996(16)	4.8833(13)	107.698(16)
0.05	7.9151(10)	6.3923(13)	4.8821(20)	107.708(13)
0.075	7.9102(19)	6.3888(23)	4.8754(15)	107.697(23)
0.1	7.9091(23)	6.3809(28)	4.8739(19)	107.694(28)

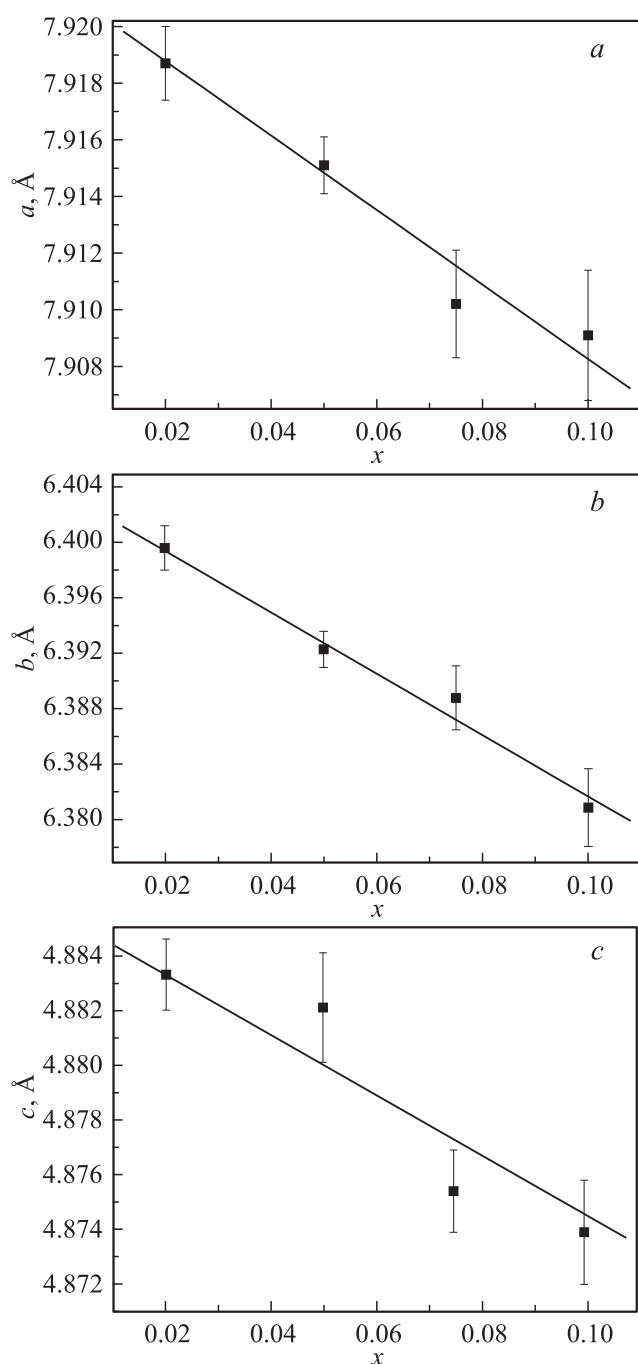


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  в кристаллографических направлениях  $a$  ( $a$ ),  $b$  ( $b$ ),  $c$  ( $c$ ).

$x = 0-0.9$ , что связано с наличием у дигидрофосфата рубидия фазового перехода при  $T \sim 79^\circ C$  в моноклинную фазу ( $P2_1/a$ ), близкую по структуре к НТ-фазе  $CsH_2PO_4$  ( $P2_1/m$ ) [23], и небольшим уменьшением ионных радиусов катионов ( $Cs^+ - 1.74 \text{ \AA}$ ,  $Rb^+ - 1.61 \text{ \AA}$  [24]), то для  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  твердые растворы реализуются в ограниченном диапазоне степеней замещения [8–10]. Более узкая область существования твердых растворов  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ , безусловно, связана с различием

структуры исходных фаз, зарядом замещающего катиона и его размером ( $1.74 \text{ \AA}$  для  $Cs^+$  и  $1.42 \text{ \AA}$  для  $Ba^{2+}$  по шкале Шеннона [24]). При составе  $x = 0.15$  на фоне основной фазы  $CsH_2PO_4$  появляются слабоинтенсивные рефлексы  $Ba(H_2PO_4)_2$  (отмечены звездочками на рис. 1) либо  $BaH_2P_2O_7$  при более длительной термической обработке с повышением температуры до  $230-240^\circ C$  (1 h) и фактически образуется гетерофазная композитная система на основе двух солей.

На рис. 3 представлены данные ДСК и ТГ для соединений  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  в сравнении с данными исходных солей. Данные ТГ для синтезированного  $Ba(H_2PO_4)_2$  показывают, что дегидратация соли начинается при  $T = 210-220^\circ C$  и проходит в две стадии, суммарная потеря веса составляет 10.8%. Это с хорошей точностью согласуется с теоретической потерей веса при выделении двух молекул воды с последовательным образованием  $BaH_2P_2O_7$  и  $Ba(PO_3)_2$ , соответственно (10.88%). Следует отметить, что надежные данные по термодинамическим и электротранспортным свойствам  $Ba(H_2PO_4)_2$  в литературе отсутствуют. Установлено, что энтальпия эндоэффекта дегидратации составляет  $-244.6 \text{ J/g}$  [25]. Как видно из рис. 3, для  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  ( $x = 0.03-0.1$ ) температура суперионного фазового перехода практически не изменяется. Эндоэффекты, обусловленные дегидратацией, смещаются в область более низких температур, приближаясь к фазовому переходу  $CsH_2PO_4$  (рис. 3b). Кривая потери массы в  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  также смещается в область более низких температур по сравнению с аналогичной кривой для  $CsH_2PO_4$ . Двухстадийность процесса дегидратации в частично замещенных соединениях  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  при  $x = 0.03-0.1$  становится менее выраженной. В то же время суммарная потеря веса при нагревании до  $450^\circ C$  для порошкообразных образцов составляет 7.5 и 7.8% ( $x = 0.02$  и  $0.1$  соответственно), что несколько меньше теоретически возможных значений (7.92 и 8.29%) при полной дегидратации солей. Этот факт свидетельствует о замедленной кинетике дегидратации из разупорядоченных соединений. С ростом  $x$  до 0.15 характер изменения веса при дегидратации соединения изменяется. Стадии дегидратации соединения разделены: первая стадия с изменением веса  $\sim 2.5\%$  наблюдается до температур  $230^\circ C$ , вторая начинается выше  $310^\circ C$ , причем потеря веса ниже теоретически возможной (8.55%).

На рис. 4 приведен годограф импеданса частично замещенных образцов в сравнении с данными для исходной соли  $CsH_2PO_4$ . Годограф импеданса представляет собой полуокружность, связанную с релаксацией носителей в электролите, и дугу при более низких частотах, относящуюся к электродным процессам. Сопротивление электролита и протонная проводимость определялись исходя из значений высокочастотной отсечки на оси абсцисс с минимальной емкостью. Видно, что протонная проводимость НТ-фазы частично замещенной соли увеличивается в зависимости от температуры и значительно возрастает по сравнению с таковой для исходной соли

CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Наблюдается значительный рост протонной проводимости Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в НТ-области (рис. 4, 5) в зависимости от доли замещения катионами бария. Рост проводимости достигает двух порядков величины при  $x = 0.02$ , трех — при  $x = 0.05$  и при дальнейшем возрастании доли Ba<sup>2+</sup> проводимость увеличивается, достигая значений  $5 \cdot 10^{-3}$  S/cm при  $T \sim 150^\circ\text{C}$

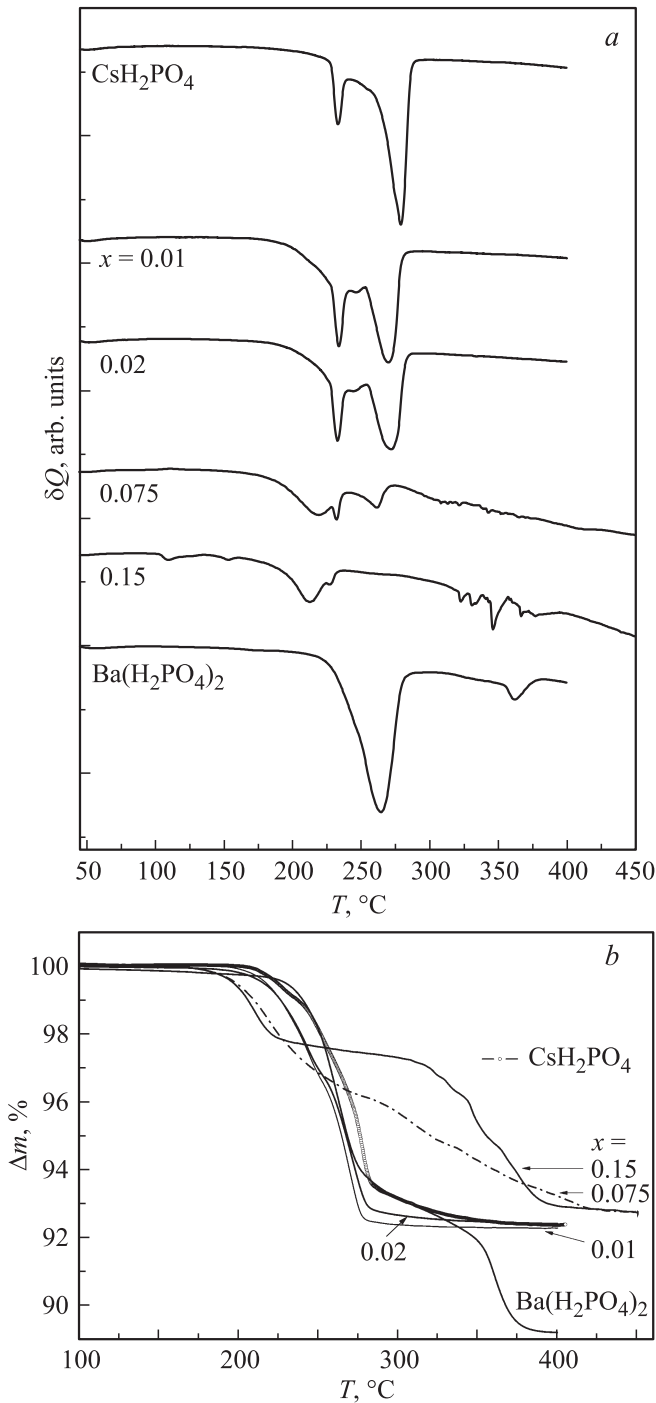


Рис. 3. Данные ДСК (а) и ТГ (b) для образцов Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> различных составов в сравнении с данными для исходных солей CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

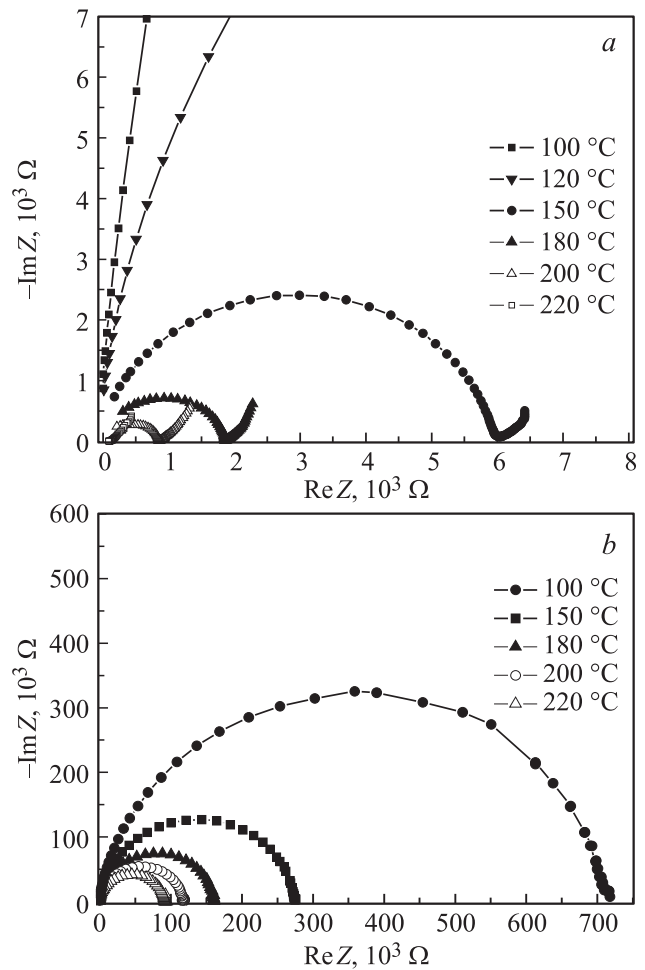
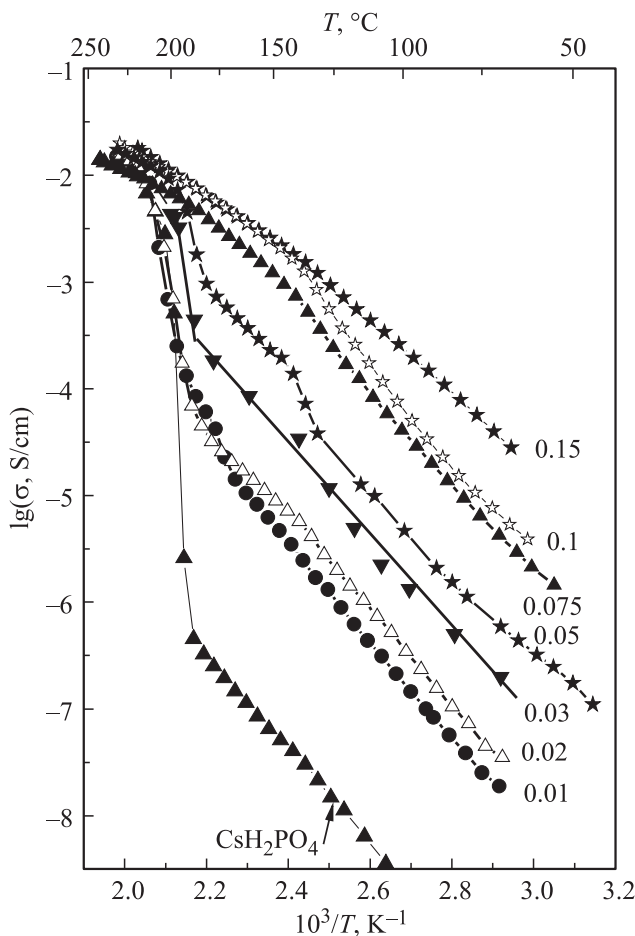


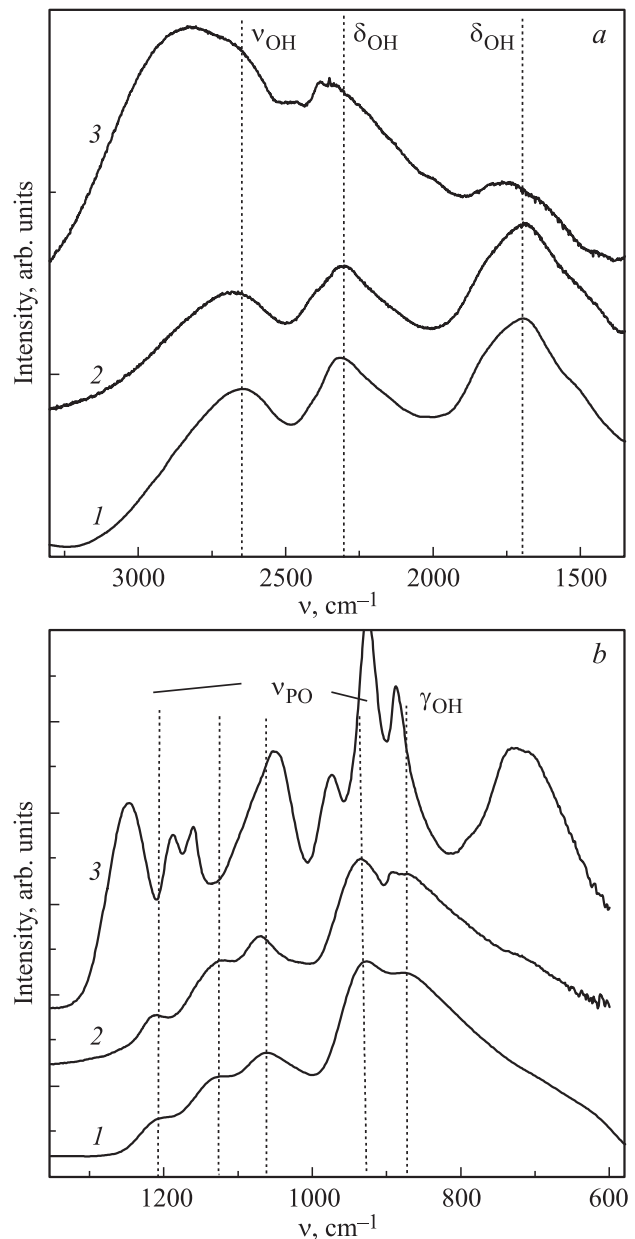
Рис. 4. Годограф импеданса Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( $x = 0.05$ ) температурах 100–220 °C (а) в сравнении с данными для CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (b).

при  $x = 0.1-0.15$ . Суперинный фазовый переход в Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> при малых степенях замещения становится замедленным и более размытым, смещается в низкотемпературную область и практически исчезает с ростом степени замещения до 0.075–0.1. Энергия активации НТ-проводимости изменяется от 0.95 eV для CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> до 0.87 eV при  $x = 0.01-0.02$ , 0.72 eV при  $x = 0.075-0.1$  в области температур до 130 °C. Протонная проводимость Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в высокотемпературной области практически не изменяется с ростом доли заместителя. Энергия активации ВТ-проводимости составляет 0.48 eV при температурах вплоть до 150 °C для составов  $x = 0.075-0.15$ . При дальнейшем росте доли катионного замещения до  $x = 0.15$  проводимость в НТ-области увеличивается, хотя, согласно данным РФА, твердые растворы, изоструктурные CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, в этой области не образуются. При  $x = 0.15$  образцы Cs<sub>1-2x</sub>Ba<sub>x</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> демонстрируют высокую протонную проводимость при отсутствии суперинного фазового перехода и дальнейшее снижение энергии активации проводимости в НТ-области до 0.63 eV.

Частичное катионное замещение цезия барием приводит к изменениям в ИК-спектрах солей (рис. 6). ИК-спектр исходных солей  $CsH_2PO_4$  и  $Ba(H_2PO_4)_2$  по положению полос поглощения (ПП) соответствует литературным данным [26,27]. В  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  наблюдается сдвиг ПП  $2650\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $OH^- (\nu_{OH})$  в  $CsH_2PO_4$ , в область более высоких частот ( $2695\text{ cm}^{-1}$ ). ПП  $1707\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $OH^-$ -групп, смещается в область более низких частот до  $1687\text{ cm}^{-1}$ . Проявляется также смещение ПП  $2315\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей обертонам деформационных колебаний  $OH^-$ -групп, до  $2301\text{ cm}^{-1}$ . В области валентных колебаний  $P-O$  наблюдается увеличение интенсивности, уширение и небольшой сдвиг в область бóльших частот, ПП  $1060$  и  $927\text{ cm}^{-1}$  смещаются до значений  $1071$  и  $936\text{ cm}^{-1}$  соответственно. Это, вероятно, связано с незначительным увеличением длины  $P-O...H$ , усилением связи  $P-O$ , увеличением разупорядочения и повышением симметрии  $PO_4$ -тетраэдров при частичном ослаблении системы водородных связей. Эти изменения согласуются



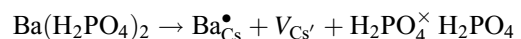
**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  различных составов в сравнении с данными для  $CsH_2PO_4$  (режим охлаждения,  $1-2^\circ\text{C}/\text{min}$ , воздух,  $RH = 15\%$ ).



**Рис. 6.** ИК-спектры  $CsH_2PO_4$  (1),  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  ( $x = 0.01$ ) (2) и  $Ba(H_2PO_4)_2$  (3) в области валентных и деформационных колебаний: водородных связей (a) и  $PO_4$ -тетраэдров (b).

с увеличением протонной проводимости соединений  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  с ростом доли катионного замещения.

Можно предположить, что при гетеровалентном замещении цезия в дигидрофосфате двухзарядными катионами  $Ba^{2+}$  при малых степенях замещения происходит разупорядочение структуры в соответствии с квазикимическим уравнением



Уменьшение параметров элементарной ячейки  $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$  с ростом доли  $Ba^{2+}$  подтверждает,

что катионы  $\text{Ba}^{2+}$  действительно входят в структуру, занимая места цезия в кристаллической решетке и образуя твердые растворы замещения. В результате структурного разупорядочения появляются вакантные кристаллографические позиции, занимаемые ранее цезием. Вероятно, протекание обменного процесса облегчается из-за наличия незначительных количеств адсорбированной воды на поверхности дигидрофосфата бария. Для ряда твердых электролитов при небольшой степени замещения проводимость изменяется пропорционально концентрации допанта вследствие образования дефектов либо вакансий [28]. В случае протонных проводников наличие дефектов в виде межузельных ионов либо вакантных позиций в одной из подрешеток может опосредованно воздействовать на систему водородных связей, приводя к изменению подвижности и концентрации дефектов. Несмотря на то что водородная связь является достаточно слабой по сравнению с другими типами связей, она существенно влияет на свойства солей данного типа. Вероятно, вследствие этих факторов и наблюдаемой частичной аморфизации соли зависимость протонной проводимости в системах  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  изменяется нелинейно с долей добавки при некотором снижении энергии активации с ростом содержания допанта. В отличие от случая замещения однозарядными и близкими по размеру катионами рубидия протонная проводимость этих систем в исследуемом интервале температур значительно выше [8,9].

Таким образом, высокие значения протонной проводимости  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  в области существования твердых растворов с  $x = 0-0.1$ , изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , связаны со структурным разупорядочением (появлением вакантных кристаллографических позиций в подрешетке цезия), ослаблением системы водородных связей, облегчающим реориентацию фосфатных тетраэдров, и образованием фазы с некоторой долей аморфизации с ростом  $x$ . Можно предположить, что незначительные количества адсорбированной воды на границах зерен  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  либо выделившейся в процессе синтеза систем  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , могут вносить вклад в перенос протонов в частично замещенных фазах с ростом доли добавки. Однако специально проведенные эксперименты по выдержке плотных спрессованных таблетированных образцов с  $x = 0.1$  в течение длительного времени при  $210^\circ\text{C}$  не показывают значимой потери массы (она составляет не более  $\sim 0.1\%$ ) в условиях, контролируемых кинетическими затруднениями, в отличие от экспериментов для порошкообразных образцов (рис. 3, *b*) и свидетельствуют о постоянстве величин проводимости. Зависимости проводимости были неоднократно воспроизведены при многократных циклах нагрев-охлаждение, причем в условиях различной относительной влажности атмосферы, изменяющейся в пределах 10–45%. Эти факты позволяют отдать предпочтение механизму увеличения проводимости за счет структурного разупорядочения.

Как указывалось выше, при  $x = 0.15$  на рентгенограммах появляются рефлексы  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Дальнейшее повышение протонной проводимости в пределах 0.5 порядка величины при росте степени замещения до  $x = 0.15$  связано с образованием гетерофазной системы — своего рода композиционного электролита на основе двух солей. Для исследуемой системы имеет место переход от гетеровалентного замещения при малых степенях замещения (фактически дефектообразования) и образования твердых растворов к гетерофазным системам на основе солей различного химического и фазового состава, так называемым структурным композитам. Исходные соли в композите имеют низкие значения протонной проводимости в области температур до  $200-230^\circ\text{C}$ . Значительное влияние на процесс протонного транспорта оказывает интерфейсное взаимодействие компонентов, подобное имеющему место в композиционных системах ионная соль—оксид [29–32]. В то же время в этих системах с ростом доли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  снижается температура дегидратации в системе  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , и с ростом доли замещения при  $x \geq 0.10$  в процессе переноса протонов наиболее вероятно участие протонов воды, адсорбированной на границе раздела фаз, что приводит к дальнейшему увеличению проводимости. Соответствующие гетерофазные системы представляют интерес для дальнейших более детальных исследований механизма проводимости протонных проводников и будут рассмотрены в последующих работах.

#### 4. Заключение

Показаны возможности метода гетеровалентного замещения в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  катионов цезия катионами бария для получения нового класса высокопроводящих твердых протонных электролитов в средне- и низкотемпературной области в семействе кислых солей щелочных металлов. Синтезированы соединения с частичным замещением  $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  —  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $x = 0-0.15$ ) — и детально исследованы их электротранспортные свойства в диапазоне температур  $50-230^\circ\text{C}$ . Показано, что при  $x = 0-0.1$  в  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  наблюдается образование твердых растворов замещения, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ) с уменьшенными параметрами элементарной ячейки. Структурное разупорядочение с образованием катионных вакансий в подрешетке цезия в твердых растворах приводит к незначительному ослаблению водородных связей и усилению связи P—O, что делает возможным реориентацию фосфатных тетраэдров при более низких температурах, чем температура суперionного фазового перехода в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Протонная проводимость НТ-фазы  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  увеличивается на два порядка величины при  $x = 0.02$  и возрастает далее с ростом доли введенных катионов бария. С ростом доли добавки увеличение проводимости составляет три-четыре порядка величины ( $x = 0.05-0.1$ ), суперionный фазовый переход практически исчезает; создается возможность частичной аморфизации соли, также способствующей повышению протонной проводимости.

## Список литературы

- [1] T. Uda, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Electrochem. Solid State Lett.* **9**, A261 (2006).
- [2] D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Science* **303**, 68 (2004).
- [3] T. Uda, S.M. Haile. *Electrochem. Solid State Lett.* **8**, A245 (2005).
- [4] S.M. Haile, C.R.I. Chisholm, K. Sasaki, D.A. Boysen, T. Uda. *Faraday Discuss.* **134**, 17 (2007).
- [5] C.R.I. Chisholm, D.A. Boysen, A.B. Papandrew, S. Zecevic, S.Y. Cha, K.A. Sasaki, A. Varga, K.P. Giapis, S.M. Haile. *Electrochem. Soc. Interface* **18**, 3, 53 (2009).
- [6] J. Otomo, N. Minagawa, C.-J. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi. *Solid State Ion.* **156**, 357 (2003).
- [7] А.И. Баранов. *Кристаллография* **48**, 6, 1081 (2003).
- [8] В.Г. Пономарева, В.В. Марцинкевич, Ю.А. Чесалов. *Электрохимия* **47**, 5, 645 (2011).
- [9] V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva. *Solid State Ion.* **225**, 236 (2012).
- [10] A. Ikeda, D.A. Kitchaev, S.M. Haile. *J. Mater. Chem. A* **2**, 204 (2014).
- [11] В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева. *Неорган. материалы* **48**, 2, 231 (2012).
- [12] V.G. Ponomareva, E.S. Shutova. *Solid State Ion.* **178**, 729 (2007).
- [13] A. Ikeda, S.M. Haile. *Solid State Ion.* **213**, 63 (2012).
- [14] T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi. *J. Electrochem. Soc.* **153**, 2, A339 (2006).
- [15] В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова, Г.В. Лаврова. *Неорган. материалы* **44**, 9, 1131 (2008).
- [16] J.D. Gilbert, P.G. Lenhart, L.K. Wilson. *Acta Cryst. B* **33**, 3533 (1977).
- [17] В.М. Агре, И.А. Кроль, В.К. Трунов, Г.М. Серебренникова. *Кристаллография* **21**, 4, 722 (1976).
- [18] J.D. Gilbert, P.G. Lenhart. *Acta Cryst. B* **34**, 3309 (1978).
- [19] Л.П. Соловьева, С.В. Цыбуля, В.А. Заболотный. *Поликристалл — система программ для структурных расчетов. ИК СО РАН, Новосибирск (1988). 122 с.*
- [20] Y. Uesu, J. Kobayashi. *Phys. Status Solidi A* **34**, 475 (1976).
- [21] А. Вест. *Химия твердого тела. Мир, М. (1988). Т. 1. 558 с.*
- [22] C.R.I. Chisholm, L.A. Cowan, S.M. Haile, W.T. Klooster. *Chem. Mater.* **13**, 2574 (2001).
- [23] С.Е. Botez, Н. Martinez, R.J. Tackett, R.R. Chianelli, J. Zhang, Y. Zhao. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325401 (2009).
- [24] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst.* **26**, 925 (1969).
- [25] V. Ponomareva, V. Martsinkevich. In: *Abstr. Int. Conf. „Ion transport in organic and inorganic membranes“.* Krasnodar–Sochi (2015). P. 236.
- [26] Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Под ред. И.В. Тананаева. Наука, М. (1981). 248 с.
- [27] B. Marchon, A. Novak. *J. Chem. Phys.* **78**, 5, 2105 (1983).
- [28] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мулин. *Ионика твердого тела. СПбГУ, СПб. (2010). Т. 2. 1000 с.*
- [29] Н.Ф. Уваров. *Композиционные твердые электролиты. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2008). 258 с.*
- [30] А.Б. Ярославцев. *Успехи химии* **78**, 1094 (2009).
- [31] В.Г. Пономарева. В кн.: *Мембраны и мембранные технологии / Под ред. А.Б. Ярославцева. Научный мир, М. (2013). С. 169.*
- [32] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 213 (2011).