

## Протонная проводимость, структурные и термические свойства $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

© В.Г. Пономарева<sup>1,2</sup>, И.Н. Багрянцева<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](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru)

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2017 г.)

С целью создания высокопроводящих протонных электролитов в среднетемпературной области впервые исследованы структурные, электротранспортные и термодинамические свойства системы  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в широкой области составов ( $x = 0.1-0.4$ ). При  $x = 0-0.1$  наблюдалось образование разупорядоченных твердых растворов замещения, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ), с уменьшением параметров элементарной ячейки и значительным ростом протонной проводимости вследствие образования вакантных позиций в подрешетке цезия и ослабления системы водородных связей. При  $x = 0.15-0.4$  образуются гетерофазные высокопроводящие системы, демонстрирующие высокие значения протонной проводимости  $\sim 10^{-2}$  S/cm при  $x = 0.15-0.2$ , стабильные при длительных изотермических выдержках и низкой влажности ( $T \sim 200-210^\circ\text{C}$ , RH  $\sim 15\%$ ). Фазовый переход исчезает, энергия активации проводимости снижается от 0.9 до 0.55 eV при  $x = 0.2$ . Проводимость высокотемпературной фазы не изменяется с ростом доли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  до  $x = 0.2$ . Обсуждаются механизмы переноса протонов. Показано, что при  $x > 0.10$  возрастает вклад в проводимость протонов молекул воды, адсорбированной на границе раздела фаз композитных систем.

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

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44855.058

### 1. Введение

Проблема получения новых функциональных мембранных материалов с высокой протонной проводимостью в диапазоне средних температур  $150-300^\circ\text{C}$  в условиях низкой влажности является одной из актуальных для создания эффективных электрохимических устройств.  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в суперионной фазе является наиболее высокопроводящим протонным твердым электролитом семейства кислых солей  $M_n\text{H}_m(\text{XO}_4)_p$ , где  $n, m, p = 1-5$  [1-4], с проводимостью  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  S/cm при  $250^\circ\text{C}$  и 0.3 atm и используется в качестве протонной мембраны [5,6]. В то же время  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  при температурах ниже точки суперионного фазового перехода имеет значения проводимости более чем на четыре порядка ниже. С целью улучшения электротранспортных свойств проводят модифицирование свойств  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  методами гетерогенного допирования и гомогенного замещения в анионной и катионной подрешетках [7-15].

В работе [16] впервые рассматривалась возможность введения иновалентных добавок с более высокой степенью окисления в катионную подрешетку  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Было проведено частичное замещение катионов цезия в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  катионами бария, исследован фазовый состав, электротранспортные, термические свойства  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  при степенях замещения  $x = 0-0.15$ ,

определена область существования твердых растворов, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . 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. Показано, что замещение катионов  $\text{Cs}^+$  катионами  $\text{Ba}^{2+}$  значительно изменяет степень разупорядочения катионной подрешетки в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  за счет образования вакантных катионных позиций цезия в  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , что влияет на систему водородных связей, а также на подвижность протонов в низкотемпературной фазе вследствие облегчения вращения тетраэдров  $\text{PO}_4$  и определяет электротранспортные свойства. При изменении доли заместителя имеет место существенное увеличение протонной проводимости образующихся соединений. Проводимость увеличивается на два порядка величины в низкотемпературной области уже для состава с  $x = 0.02$  и возрастает с ростом мольной доли катионов бария на три и четыре порядка при  $x = 0.05$  и 0.1 соответственно. Суперионный фазовый переход, характерный для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , практически исчезает. Показано, что при  $x = 0.15$  образуются высокопроводящие гетерофазные системы на основе солей, демонстрирующие высокую протонную проводимость и снижение энергии активации проводимости до 0.63 eV. Проводимость высокотемпературной фазы

$\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  практически не изменяется с ростом доли заместителя при  $x = 0-0.15$ .

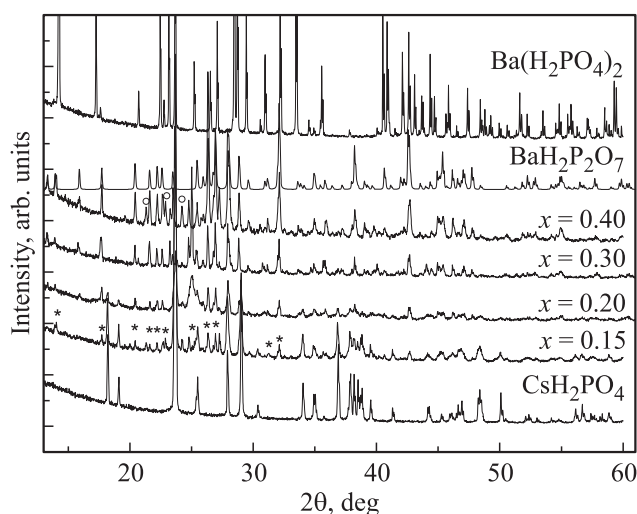
Авторами [17,18] с целью создания высокопроводящих и нерастворимых протонных электролитов были синтезированы и исследованы соли близкого семейства с различной степенью замещения по катионам бария  $\text{Ba}_{3-x}\text{Na}_x\text{H}_x(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ba}_{3-x}\text{K}_x\text{H}_x(\text{PO}_4)_2$ . Однако протонная проводимость  $\text{Ba}_{3-x}\text{K}_x\text{H}_x(\text{PO}_4)_2$  составляла  $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $T = 250^\circ\text{C}$  ( $x = 0.8$ ).

Дигидрофосфат бария принадлежит к семейству двухвалентных металлов с общей формулой  $M(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), имеющих ламелярную структуру и являющихся хорошими матрицами для интеркаляции [19,20]. В силу структурных особенностей соединения возможна интеркаляция гостевых молекул или заряженных частиц в межслоевое пространство  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  с образованием солей с различными функциональными свойствами [20].

Настоящая работа направлена на изучение электротранспортных и структурных свойств системы  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в широком диапазоне составов при больших содержаниях добавки  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ :  $x = 0.15-0.4$ .

## 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  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  дополнительно определялось из данных синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом выделяемых продуктов:  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Содержание  $\text{Cs}^+$  в образце определялось при использовании совокупности атомно-абсорбционного метода и эмиссионной пламенной фотометрии ( $\lambda = 852.1 \text{ nm}$ ), содержание  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  — дифференциальным фотоколориметрическим методом с желтым ванадатно-молибденовым комплексом. Соотношение определяемых элементов в образце с высокой точностью (не менее 1%) соответствовало составу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Кристаллы  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  были выращены путем изотермического испарения из водных растворов, содержащих  $\text{BaCO}_3$  (осч) и фосфорную кислоту в соотношении 1:2. Синтезированный  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  прогревался при  $T = 120^\circ\text{C}$  в течение 20 h для удаления остаточной влаги. Рентгенограмма синтезированной соли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  с высокой точностью соответствовала литературным данным для орторомбической фазы *Rccn* [21] (рис. 1). Исследуемые соединения состава  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , где  $x = 0.15-0.4$ , были получены тщательным механическим перемешиванием  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в соответствующих соотношениях с последующим прогревом при  $T = 190-225^\circ\text{C}$  в зависимости от состава в течение 0.5 h.



**Рис. 1.** Рентгенограммы  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ( $x = 0.15-0.4$ ) в сравнении с данными для исходных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (№ 44-280). Звездочками отмечена фаза  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , кружками —  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  (№ 84-467).

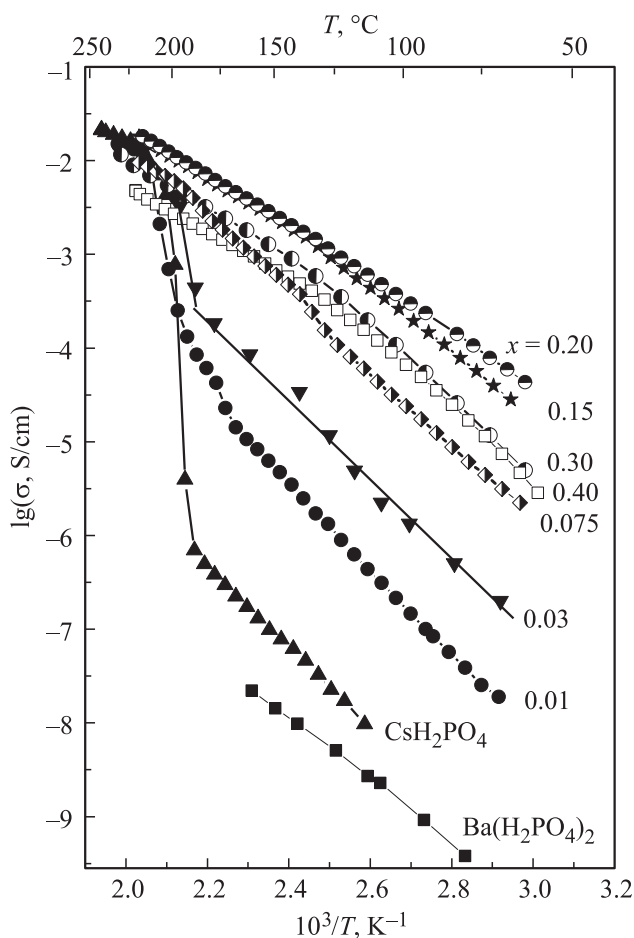
Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметров RLC-1/2008 в диапазоне частот 1 мГц–3.3 МГц и Instek LCR-821 в интервале частот 12–200 кГц. Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 1.5–3 мм, в которые впредсоевывались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

## 3. Результаты и обсуждение

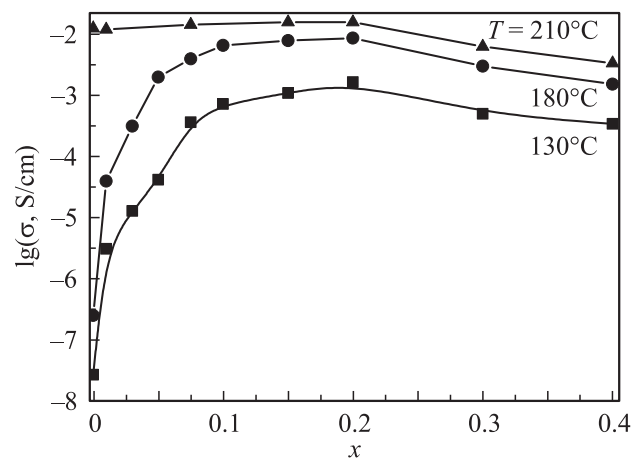
Данные РФА показывают, что в отличие от малых степеней замещения, при которых образовывались твердые растворы, для составов  $x = 0.15-0.2$  на фоне основной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  появляются слабоинтенсивные рефлексы  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  либо при более длительной термической обработке образцов при 230°C фазы  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [22]. На рис. 1 рефлексы  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  отмечены звездочками. С ростом мольной доли  $x$  фактически образуется гетерофазная композиционная система на основе солей с некоторой долей аморфизации; рефлексы на рентгенограмме сильно уширены, снижена их интенсивность.

Новых индивидуальных соединений не образуется. Наблюдается дальнейший рост протонной проводимости в пределах 0.5–0.7 порядка величины (в зависимости от температуры) по сравнению с таковой для состава с  $x = 0.1$ . Энергия активации проводимости снижается до 0.78 eV при  $x = 0.15$  и 0.55 eV при  $x = 0.2$ . Супер-ионный фазовый переход исчезает. В диапазоне составов  $x = 0–0.2$  проводимость в высокотемпературной области практически не изменяется; в низкотемпературной увеличивается более чем на 4 порядка величины (рис. 2). На рис. 3 представлены изотермы проводимости при различных температурах в зависимости от мольной доли добавки. Величины протонной проводимости в низкотемпературной области достигают максимальных значений при  $x = 0.2$ , составляя  $3 \cdot 10^{-4}–10^{-2}$  S/cm при температурах 100–200°C.

С ростом доли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  до  $x = 0.3$  рентгенограммы изменяются, хотя новых соединений не образуется (рис. 1). Состав фаз соответствует существенному увеличению доли разупорядоченной фазы  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и частично дегидратированной  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , наряду с ис-



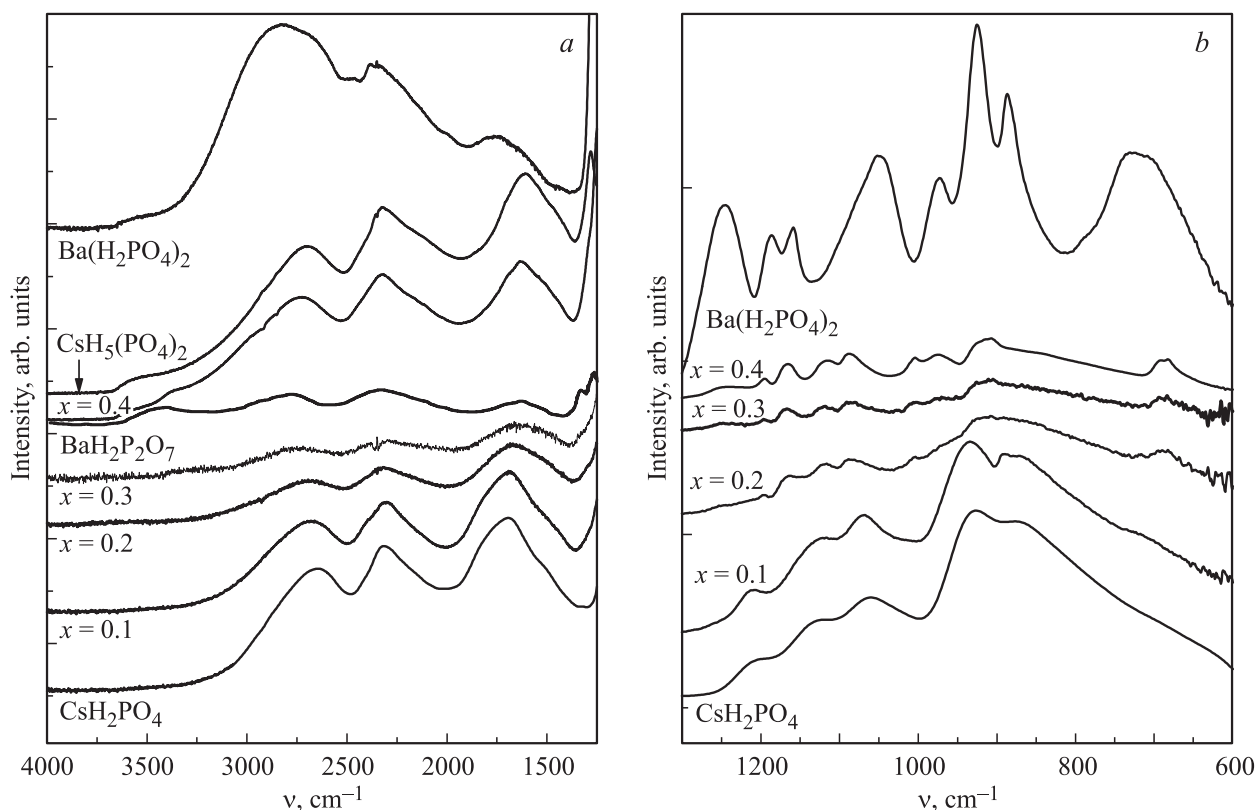
**Рис. 2.** Температурные зависимости проводимости  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в сравнении с данными для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (режим охлаждения, 1°C/min, RH = 15%).



**Рис. 3.** Изотермы проводимости  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в зависимости от состава.

ходными  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . С ростом  $x$  возрастает степень аморфизации солей. При  $x = 0.4$ , согласно РФА, основной фазой является  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , на фоне которой проявляются рефлексы соли состава  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ , образуемой на поверхности  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [23,24].

Данные ИК-спектроскопии при  $x = 0.15–0.2$  также согласуются с изменением фазового состава (рис. 4). Отметим, что ИК-спектр исходных солей  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  по положению полос поглощения (пп) соответствует литературным данным [25–27]. Для состава с  $x = 0.1$  положение полос поглощения близко к  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . В то же время наблюдались смещения ряда полос поглощения: сдвиг пп  $2650\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{OH}^-$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , в область более высоких частот ( $2695\text{ cm}^{-1}$ ). Полоса поглощения  $1707\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп, смещалась в область более низких частот до  $1687\text{ cm}^{-1}$ . Проявлялось также смещение пп  $2315\text{ cm}^{-1}$ , относящейся к обертонам деформационных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп, в область низких частот до  $2301\text{ cm}^{-1}$ . В области валентных колебаний P–O (пп  $1060$  и  $927\text{ cm}^{-1}$ ) наблюдались уширение и небольшой сдвиг в область больших частот, что обусловлено незначительным увеличением длины P–O...H, усилением связи P–O, увеличением разупорядочения и повышением симметрии  $\text{PO}_4$ -тетраэдров при частичном ослаблении системы водородных связей. Эти изменения согласовались с увеличением протонной проводимости соединений  $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$  с ростом доли катионного замещения. Для  $x = 0.2$  и  $0.3$  ИК-спектры соединений кардинально меняются, проявляя большее сходство полос поглощения в области водородных связей с пирогидрофосфатом бария,  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; существенно уменьшается интенсивность полос поглощения. На рис. 4 для сравнения приведены справочные данные для  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [26]. Для состава  $x = 0.4$  полосы поглощения ИК-спектра существенно меняются, и преобладающими в области водородных связей становятся полосы поглощения, со-



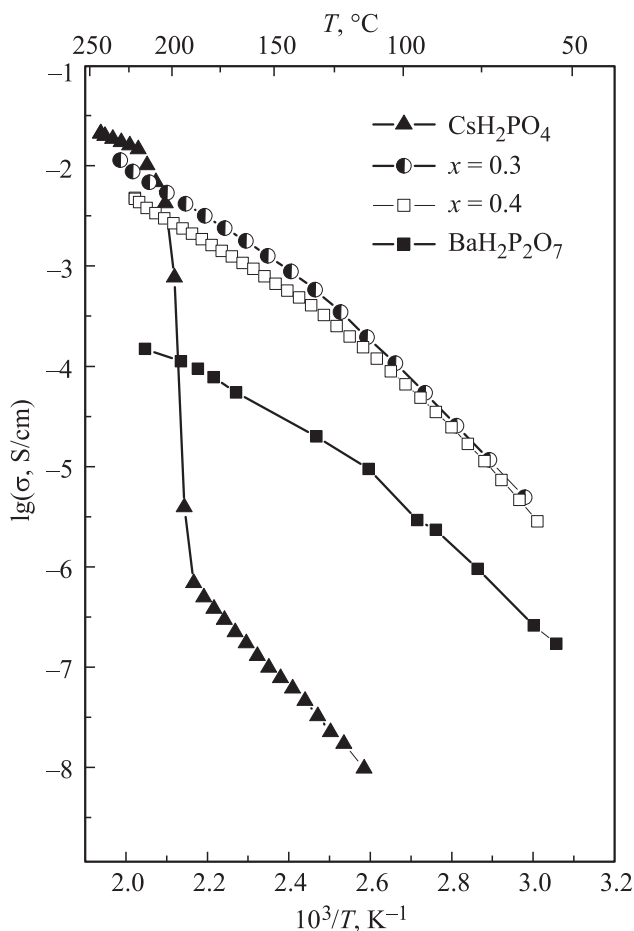
**Рис. 4.** ИК-спектры  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в области валентных и деформационных колебаний водородных связей (а) и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров (б).

ответствующие соли  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  [27] (рис. 4). Исходя из состава системы количество образуемой соли не может быть более 20 mol%, тем не менее она фиксируется данными РФА и ИК-спектроскопии. Механизм образования данного соединения не очевиден, хотя формирование  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  на границе раздела фаз было показано в ряде композитных систем на основе фосфатов [28–31]. Как правило, эти композитные системы имеют высокие значения протонной проводимости и термически устойчивы при высоких парциальных давлениях паров воды, поскольку при нормальных условиях  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  медленно дегидратирует при температурах выше  $156^\circ\text{C}$  [28].

При росте доли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  до  $x = 0.3-0.4$  проводимость  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  снижается на 0.5–1 порядка величины по сравнению с проводимостью составов с  $x = 0.2$  в зависимости от температуры (рис. 2, 3). Изменяется энергия активации проводимости, она возрастает по сравнению с величиной для  $x = 0.2$  до  $0.77\text{ eV}$ . При  $x = 0.4$  проводимость уменьшается и в высокотемпературном диапазоне в области существования суперинной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в пределах 0.7 порядка величины, что связано со снижением содержания  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в общем составе с ростом  $x$  и ростом содержания фазы  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Температурные зависимости проводимости многократно воспроизводились в режиме нагрев–охлаждение без изменения электротранспортных характеристик. Для сравнения прово-

димости  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и образуемого дегидратированного  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  исходный  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  был выдержан в аналогичных условиях при  $230^\circ\text{C}$ . На рис. 5 представлена температурная зависимость протонной проводимости  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в сравнении с данными для исходной соли  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Электропроводность  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ( $x = 0.3$  и  $0.4$ ) на 1–2 порядка превышала проводимость  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  как в низко-, так и в высокотемпературной области.

Результаты изменения фазового состава и аморфизации соединений подтверждают и данные ДСК, показывающие, что при  $x = 0.3-0.4$  эндоэффект, соответствующий суперинному фазовому переходу, полностью исчезает (рис. 6). Потери веса при нагревании порошкообразных образцов до  $400^\circ\text{C}$  для составов с  $x = 0.3$  и  $0.4$  составляют  $\sim 4.95$  и  $4.6\%$ , что существенно меньше теоретически возможных значений  $9.41$  и  $10.08\%$  для данных составов соответственно. Замедленная кинетика выделения воды и высокое влагоудержание при повышенных температурах являются особенностью термических свойств системы  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  с ростом доли  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и определяют термические свойства ряда составов. Так, при  $x = 0.15$  эндоэффекты двух стадий дегидратации  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и соответственно максимальной скорости изменения веса существенно различаются по температурам. Для  $x = 0.15$  температуры термического разложения стадий

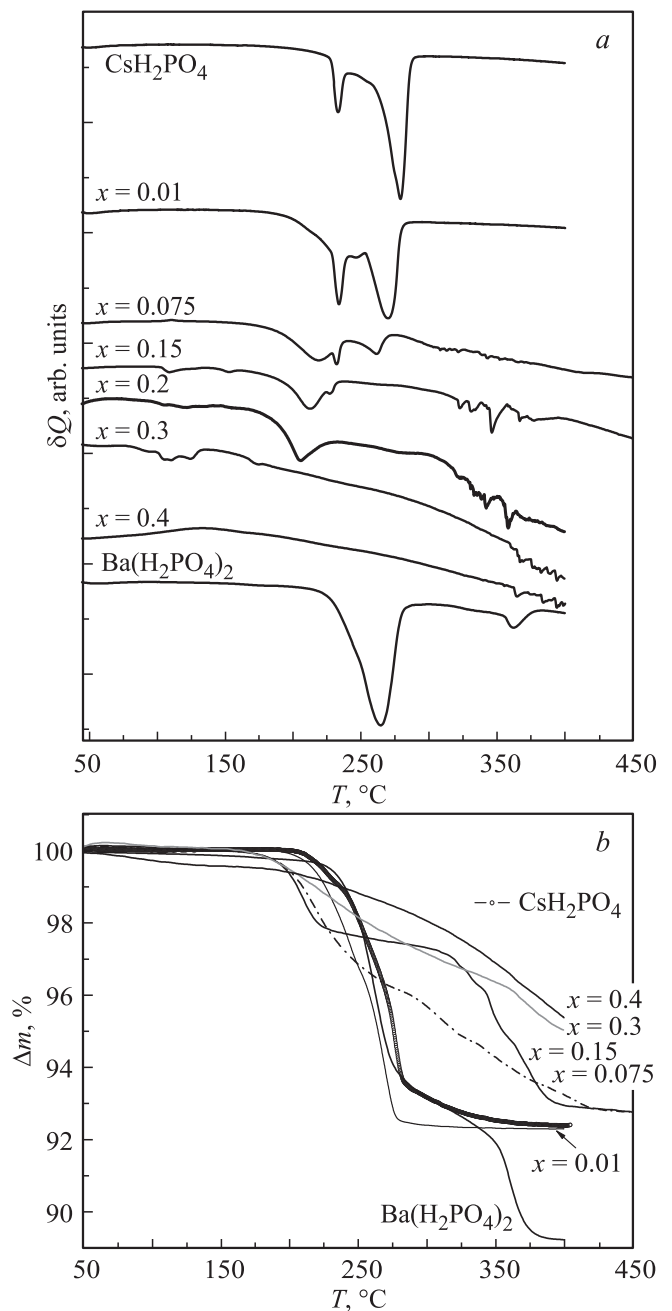


**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  при  $x = 0.3$  и  $0.4$  в сравнении с данными для  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (режим охлаждения,  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{RH} = 15\%$ ).

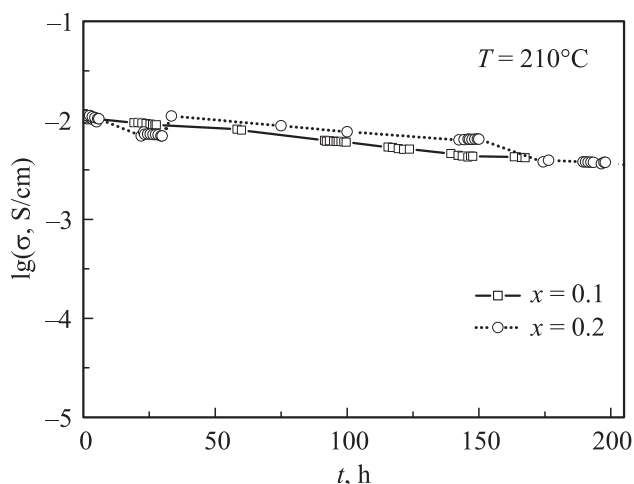
образования гидропирофосфатов и фосфатов составляют  $\sim 220$  и  $330^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 6, *b*), причем потеря веса на стадии образования гидропирофосфата составляет 2.1% при  $225^\circ\text{C}$  вместо теоретически возможных 4.27% для первой стадии дегидратации с образованием дигидропирофосфата. Замедленность реакции дегидратации, по-видимому, происходит вследствие образования пленки или слоя частично дегидратированной фазы на поверхности частиц исходной соли, препятствующей дальнейшему разложению вплоть до температуры  $330^\circ\text{C}$ . В плотных таблетированных образцах процессы выделения воды кинетически более замедлены по сравнению с происходящими в порошках. Эти факты свидетельствуют о возможном росте термической устойчивости высокопроводящих составов при  $x = 0.1-0.2$ .

Таким образом, для исследуемой системы имеет место переход от гетеровалентного замещения при малых степенях замещения (фактически дефектообразования) и образования твердых растворов при  $x = 0-0.10$  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  $200^\circ\text{C}$ . Значительное влияние на процесс протонного транспорта оказывает интерфейсное взаимодействие компонентов (подобно композиционным системам ионная соль-оксид [32–34]). При  $x > 0.10$  в процессе переноса участвуют протоны молекул воды, адсорбированной на границе раздела фаз при частичной дегидратации дигидрофосфатов и достаточно прочно удерживаемой вплоть до высоких температур, что



**Рис. 6.** Данные ДСК (*a*) и ТГ (*b*) для  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в сравнении с данными для исходных солей  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (нагрев,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Рис. 7.** Зависимость проводимости  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ( $x = 0.1$  и  $0.2$ ) от времени изотермической выдержки при  $T = 210^\circ\text{C}$ .

приводит к дальнейшему росту проводимости в низкотемпературной области и исчезновению суперионного фазового перехода при  $x \geq 0.2$  (рис. 2,3). Протонная проводимость при  $x = 0.2$  достигает максимальных значений.

Проведены исследования электротранспортных свойств ряда наиболее проводящих составов в режиме длительной изотермической выдержки при повышенных температурах, близких к температуре работы электрохимических устройств (рис. 7). Показано, что величины проводимости  $\sim 10^{-2} \text{S/cm}$  для составов с  $x = 0.1-0.2$  изменялись незначительно при выдержке при  $T = 200-210^\circ\text{C}$  более восьми суток. Протонная проводимость снижалась не более чем в 2 раза (рис. 7). Рентгенограммы образцов после длительной изотермической выдержки показали неизменность фазового состава. Для сравнения отметим, что проводимость исходных солей при данных температурах ниже на несколько порядков величин (рис. 2). Согласно данным ТГ, повышенная термическая устойчивость составов связана с образованием композиционных электролитов на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и частично дегидратированных дигидрофосфатов с низкой скоростью дальнейшей дегидратации при исследуемых температурах (рис. 6, b), поскольку температуры максимальной скорости термического разложения стадий образования гидропирофосфатов и фосфатов существенно различаются, составляя  $\sim 200$  и  $330^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 6, b). Вероятно, зависимость изотермы протонной проводимости от времени выдержки при повышенных температурах может быть оптимизирована при создании определенной повышенной влажности.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведены исследования электротранспортных, структурных и термических свойств в

$(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в широком диапазоне составов. При  $x = 0-0.1$  наблюдалось образование разупорядоченных твердых растворов замещения, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ), с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки, некоторой долей аморфизации соли и значительным ростом протонной проводимости. Рост низкотемпературной проводимости связан с появлением вакантных кристаллографических позиций в подрешетке цезия и ослаблением системы водородных связей. Суперионный фазовый переход исчезает; энергия активации протонной проводимости снижается от  $0.9$  до  $0.55 \text{eV}$  при  $x = 0.2$ . В диапазоне  $x = 0.15-0.4$  выявлено наличие гетерофазных высокопроводящих систем. Показано, что с ростом  $x$  в процессе переноса протонов участвуют молекулы воды, адсорбированные на границах раздела фаз, обуславливающие высокие значения электропроводности. Определены составы композиционных систем —  $x = 0.15-0.2$  — с наиболее высокой протонной проводимостью  $\sim 10^{-2} \text{S/cm}$ , химически устойчивые при температуре  $\sim 200-210^\circ\text{C}$  в атмосфере с низкой влажностью. Это создает перспективы для создания на их основе новых функциональных высокопроводящих протонных мембран для среднетемпературных электрохимических устройств.

#### Список литературы

- [1] A. Presinger, K. Mereiter, W. Bronowska. Mater. Sci. Forum **166**, 511 (1994).
- [2] A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandier, L.A. Shuvalov. Ferroelectrics **81**, 1147 (1988).
- [3] А.И. Баранов. Кристаллография **48**, 6, 1081 (2003).
- [4] J. Otomo, N. Minagawa, C.-J. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi. Solid State Ion. **156**, 357 (2003).
- [5] T. Uda, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. Electrochem. Solid State Lett. **9**, A261 (2006).
- [6] D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. Science **303**, 68 (2004).
- [7] V.G. Ponomareva, E.S. Shutova. Solid State Ion. **178**, 729 (2007).
- [8] A. Ikeda, S.M. Haile. Solid State Ion. **213**, 63 (2012).
- [9] T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi. J. Electrochem. Soc. **153**, 2, A339 (2006).
- [10] В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова, Г.В. Лаврова. Неорган. материалы **44**, 9, 1131 (2008).
- [11] В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева. Неорган. материалы **48**, 2, 231 (2012).
- [12] В.Г. Пономарева, В.В. Марцинкевич, Ю.А. Чесалов. Электрохимия **47**, 5, 645 (2011).
- [13] V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva. Solid State Ion. **225**, 236 (2012).
- [14] A. Ikeda, D.A. Kitchaev, S.M. Haile. J. Mater. Chem. A **2**, 204 (2014).
- [15] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova. J. Solid State Electrochem. **15**, 213 (2011).
- [16] В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева, Е.С. Шутова. ФТТ **59**, 1360 (2017).
- [17] C.R.I. Chisholm, E.S. Toberer, M.W. Louie, S.M. Haile. Chem. Mater. **22**, 1186 (2010).

- [18] S.H. Bang, S. Chun, A. Highower. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1611**, 159 (2014).
- [19] M. Ogawa, K. Kuroda. *Chem. Rev.* **95**, 399 (1995).
- [20] M.O. Machado, A.M. Lazarin, C. Airoldi. *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 130 (2006).
- [21] В.М. Агре, И.А. Кроль, В.К. Трунов, Г.М. Серебrenникова. *Кристаллография* **21**, 4, 722 (1976).
- [22] PDF Card № 44-280.
- [23] A. Norbert, D.C.R. Andre. *Seances Acad. Sci., Ser. C* **270**, 1718 (1970).
- [24] В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И.И. Мащичек, Э.Н. Гудиница, А.А. Факеев. *ЖНХ* **26**, 3213 (1981).
- [25] Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Под ред. И.В. Тананаева. Наука, М. (1981). 248 с.
- [26] V. Marchon, A. Novak. *J. Chem. Phys.* **78**, 5, 2105 (1983).
- [27] Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашионок. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. Наука, М. (1985). 240 с.
- [28] G.V. Lavrova, E.B. Burgina, A.A. Matvienko, V.G. Ponomareva. *Solid State Ion.* **177**, 1117 (2006).
- [29] T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago. *Solid State Ion.* **177**, 2463 (2006).
- [30] T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 5, A256 (2005).
- [31] T. Matsui, H. Muroyama, R. Kikuchi, K. Eguchi. *J. Jpn Petrol. Inst.* **53**, 1 (2010).
- [32] Н.Ф. Уваров. Композиционные твердые электролиты. Изд-во СО РАН, Новосибирск. (2008). 258 с.
- [33] А.Б. Ярославцев. *Успехи химии* **78**, 1094 (2009).
- [34] В.Г. Пономарева. В кн.: Мембраны и мембранные технологии / Под ред. А.Б. Ярославцева. Научный мир, М. (2013). С. 169.