

09,11,19

Исследование фазовых переходов в кристаллах $(\text{Cs},\text{NH}_4)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$

© Е.В. Селезнева, И.С. Тимаков, В.А. Коморников, В.В. Гребенев, О.Б. Зайнуллин, И.П. Макарова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: msdmriticheva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Исследованы кристаллы твердых растворов $(\text{Cs},\text{NH}_4)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ методами синхронного термического анализа и поляризационной микроскопии при изменении температуры с целью изучения фазовых переходов в этих твердых растворах. Установлены температуры структурных модификаций, а также показано, что замещение в кристаллах $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ катионов Cs на NH_4 приводит к понижению температуры фазовых превращений.

Ключевые слова: Кристаллы-суперпротоны, фазовые переходы, тепловые свойства, оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48596.36ks

1. Введение

Исследуемые в работе кристаллы-суперпротоны принадлежат семейству $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HAsO}_4, \text{HPO}_4$) [1,2], особенностью которого является перестройка системы водородных связей при фазовых переходах (ФП), обуславливающая появление высокой протонной проводимости [3]. Высокие значения проводимости при относительно невысоких температурах позволяют использовать данные соединения в качестве материалов для различного электрохимического оборудования, например, в качестве протонно-обменных мембран в топливных элементах [4,5].

С точки зрения исследований протонного транспорта представляет интерес изучение возможности модификации систем водородных связей. Примером таких исследований являются работы по изучению соединений с замещением, например, $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [6,7] и $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. Показано, что в кристаллах $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ частичная замена калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей и существенному изменению их физико-химических свойств, включая изменение кинетики и температуры формирования проводящих фаз. В настоящей работе приводятся результаты характеристики новых кристаллов, выращенных с замещением катионов цезия на аммонийные группы $(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

2. Исследование тепловых и оптических свойств

Исследуемые монокристаллы получены методом параллельных кристаллизаций из растворов с переменным

соотношением катионов цезия и аммония и постоянным соотношением анионов $\text{HSO}_4^- : \text{H}_2\text{PO}_4^-$ равным 3:1. Состав образцов по данным порошковой дифракции — $(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, где $x = 0.05; 0.15; 0.25$ (далее образцы 2, 3, 4 соответственно, и для сравнения образец 1 — $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ [9]). Кристаллизацию проводили методом программируемого снижения температуры в интервале 50–30°C. Время роста кристаллов составило семь суток.

Поведение выращенных монокристаллов при повышении и понижении температуры было изучено методами поляризационной микроскопии и синхронного термического анализа: дифференциальной сканирующей калори-

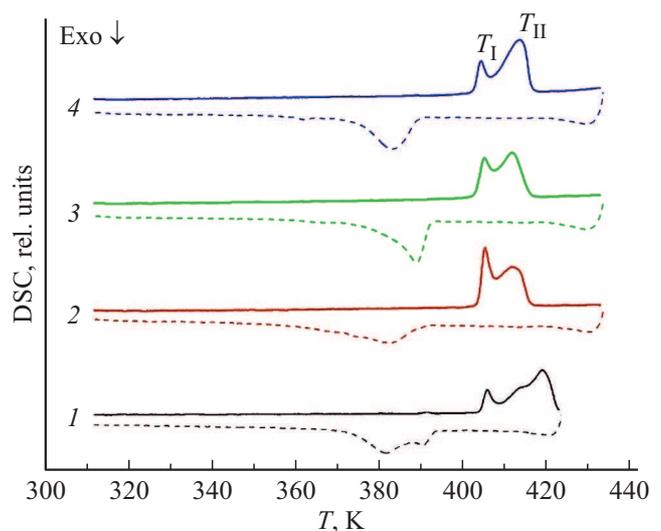


Рис. 1. Температурные зависимости сигнала ДСК монокристаллических образцов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (1) и $(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ($x = 0.05$ (2); 0.15 (3); 0.25 (4)). Сплошной линией обозначен нагрев, пунктирной — охлаждение.

Параметры тепловых аномалий монокристаллических образцов

№	Кристалл	T_1 , К ДСК	T_2 , К оптическая микроскопия
1	$\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$	404.2	409
2	$(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $x \approx 0.05$	403.8	408
3	$(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $x \approx 0.15$	403.0	405
4	$(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $x \approx 0.25$	402.7	404

метрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ). Исследования тепловых свойств кристаллов проводили в потоке сухого аргона на комбинированном ТГ-ДСК анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур 275–435 К при скорости изменения температуры 2 К/min. Для исследований были использованы монокристаллические образцы, полученные путем раскалывания кристалла по плоскостям спайности таким образом, чтобы получилась плоскопараллельная пластина, грани которой являлись тепловым контактом с дном Pt/Rh тигля.

Полученные температурные зависимости сигналов ДСК приведены на рис. 1. Для всех образцов при нагреве наблюдаются две эндотермические аномалии: первая при температуре T_1 соответствует структурной модификации

и твердофазному процессу образования мультифазного состояния, вторая при T_2 — сопровождается частичной дегидратацией (0.2% mass.). Часть образовавшихся фаз находится в твердом состоянии, и можно наблюдать, что кристаллы сохраняют свою морфологию. Надежно определить температуры T_2 не удалось из-за большой погрешности при разделении пиков. Однако на рис. 1 хорошо видно, что температуры T_1 и T_2 достаточно близки. При охлаждении все образцы проявляют экзотермический тепловой эффект, предположительно отвечающий обратному фазовому переходу. Температуры тепловых эффектов приведены в таблице.

Исследования оптических свойств были проведены с использованием оптического нагревательного столика Linkam LTS420 и стереомикроскопа Nikon

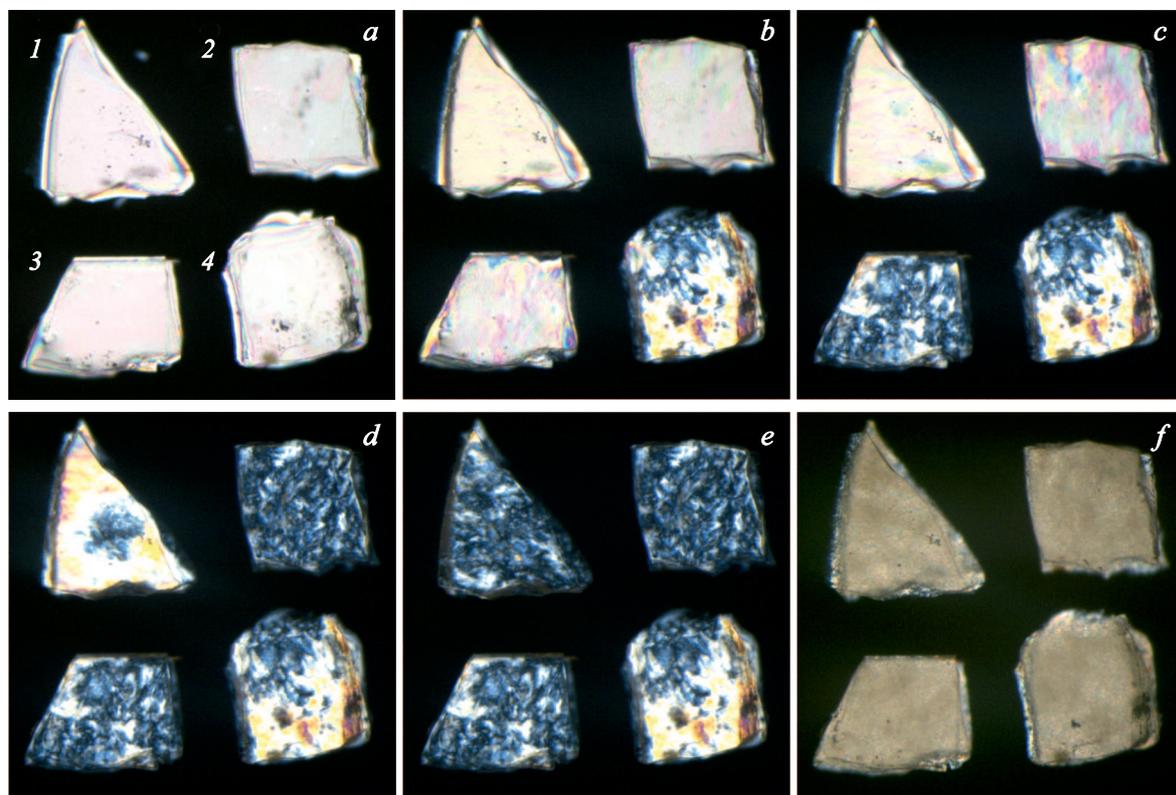


Рис. 2. Микрофотографии монокристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (1) и $(\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ($x = 0.05$ (2); 0.15 (3); 0.25 (4)) в поляризованном свете при нагреве при температурах 303 К (а), 404 К (б), 405 К (с), 408 К (д), 409 К (е), и при охлаждении при 371 К (ф).

SMZ1270 (model C-Pol) с поляризационной приставкой, позволяющего получать микрофотографии образцов с увеличением $80\times$. Исследования проведены в интервале температур 300–420 К при скорости изменения температуры 2 К/мин. Для наблюдений были отобраны четыре монокристаллических образца разных составов: $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (1) и $(Cs_{1-x}(NH_4)_x)_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (где $x = 0.05$ (2); 0.15 (3); 0.25 (4)). Образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластинок площадью $\sim 0.25 \text{ mm}^2$ и толщиной $\sim 0.3 \text{ mm}$. С целью более надежного установления температуры фазовых изменений монокристаллы были помещены на предметном стекле нагревательной ячейки таким образом, чтобы положения их погасания совпадали (рис. 2, а).

Установленные температуры фазовых изменений в кристаллах $(Cs_{1-x}(NH_4)_x)_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ сведены в таблице. Структурные изменения в кристаллах $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ наблюдаются при температуре 409 К, что совпадает с ранее полученными данными [9]. Из данных таблицы видно, что чем выше концентрация аммония, тем ниже температура фазовых изменений. При этом кристаллы твердых растворов ведут себя также, как и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. Во всех образцах по всему объему начинают проявляться мелкие домены новой фазы, что свидетельствует о том, что кристалл находится в мультифазном состоянии. Полученные температуры переходов согласуются с температурами T_I , зарегистрированными при исследовании тепловых свойств. Эффект, соответствующий частичной дегидратации поверхности при температуре T_{II} и выше, зарегистрированный на кривых ТГ, в поляризованном свете при нагревании не проявился каким-либо образом. Но на рис. 2, е у образцов после охлаждения можно заметить помутнение поверхности. Полностью обратный переход завершается при $\sim 375 \text{ K}$, что также находится в хорошем согласии с температурами экзотермических пиков рис. 1.

3. Заключение

Проведенные исследования однозначно подтвердили, что в состав кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ удалось внедрить аммонийные группы и в результате получить ряд новых твердых растворов $(Cs, NH_4)_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. Катионное замещение в кристаллах привело к регистрируемому снижению температуры фазовых изменений, которое коррелирует с составом образцов. Для установления влияния замещения цезия на аммоний на протонную проводимость кристаллов, а также определения произошедшей модификации системы водородных связей планируются исследования методами импедансной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“

РАН в части получения кристаллов сложных сульфатофосфатов цезия. Исследования тепловых и оптических свойств выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20050). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Баранов. Кристаллография **48**, 1065 (2003).
- [2] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т. 2. СПбГУ, СПб. (2010). 1000 с.
- [3] И.П. Макарова. ФТТ **57**, 432 (2015).
- [4] T. Norby. Nature **410**, 877 (2001).
- [5] R. Fitzgerald. Phys. Today **54**, 22 (2001).
- [6] Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, И.А. Мalyshkina, В.В. Долбинина, В.А. Коморников, Н.Д. Гаврилова, Р. Читра, Р.Р. Чудхари. Кристаллография **63**, 548 (2018).
- [7] E. Selezneva, I. Makarova, I. Malyschkina, N. Gavrilova, V. Grebenev, V. Novik, V. Komornikov. Acta Cryst. B **73**, 1105 (2017).
- [8] E.V. Dmitricheva, I.P. Makarova, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina, I.A. Verin. Solid State Ionics **268**, 68 (2014).
- [9] I.P. Makarova, E.V. Selezneva, V.V. Grebenev, V.A. Komornikov, A.L. Vasil'ev. Ferroelectrics **500**, 54 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская