

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ

 $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4$ И $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--CsHSO}_4$

© И. Н. Багрянцева, В. Г. Пономарева, 2013

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
IrinaB1989@mail.ru

Несмотря на большое количество публикаций, смешанные соли семейства $\text{M}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$; n, m, p – целые числа) на основе гидросульфатов – дигидрофосфатов цезия и калия исследованы в недостаточной мере. Данные по транспортным и структурным свойствам систем $(\text{CsH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$, $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ при малых x ($x < 0,25$) практически отсутствуют. В то же время соединения являются перспективными протонными мембранами для электрохимических устройств, и изучение структурных и физико-химических свойств солей при небольших изменениях состава крайне важны.

Данная работа посвящена исследованию транспортных и структурных свойств соединений $(\text{CsH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ и $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$.

Для смешанных солей $(\text{CsH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ $x \leq 0,3$ наблюдается формирование двух фаз, изоструктурных CsH_2PO_4 . В диапазоне составов $x \leq 0,1$ происходит образование непрерывного ряда твердых растворов со структурой CsH_2PO_4 ($\text{P2}_1/\text{m}$) и значительный рост проводимости вследствие появления свободных кристаллографических позиций для протонов, ослабления водородных связей и увеличении подвижности носителей. Интересным фактом является стабилизация высокотемпературной (ВТ) фазы CsH_2PO_4 (Pm3m) при составах $x = 0,15\text{--}0,3$, которая сохраняется длительное время при комнатной температуре. В соответствие с этим изменяются и транспортные свойства. При снижении проводимости суперионной фазы в 1,5–2 раза, проводимость в низкотемпературной области возрастает до четырех порядков, приближаясь по величинам к суперионной фазе CsH_2PO_4 при $x = 0,15\div 0,3$ при снижении энергии активации от 0,9 до 0,42 эВ; суперионный фазовый переход исчезает. Установлено, что стабильность ВТ фазы при комнатных температурах, транспортные свойства существенно зависят от относительной влажности. Исследована динамика релаксации кубической фазы с использованием ряда методов: РФА, ЯМР и импедансной спектроскопии. Проведен анализ полученных зависимостей и причин стабилизации ВТ фазы CsH_2PO_4 .

В зависимости от соотношения компонентов в системе $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ наблюдается формирование основных фаз с различными кристаллическими структурами: KH_2PO_4 при $x < 0,05$, $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ при $x = 0,05\text{--}0,5$ и изоструктурной $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (C2/c) при $x = 0,5\text{--}0,95$. Наличие разупорядоченных фаз с различными кристаллическими структурами определяет характер зависимости проводимости и ее значения, а также термическую устойчивость в системе $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 12-08-01339 и № И 105 СО РАН.