

УДК 544.6.018.462.42; 544.6.018.47

DOI: 10.15372/ChUR2019132

Исследование фазового состава и электротранспортных свойств систем на основе одно- и двузамещенных фосфатов цезия и рубидия

В. Г. ПОНОМАРЕВА^{1,2}, И. Н. БАГРЯНЦЕВА^{1,2}, А. А. ГАЙДАМАКА^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Проведено подробное исследование фазового состава, транспортных и термодинамических характеристик систем на основе одно- и двузамещенных фосфатов цезия и рубидия $(1-x)\text{Mn}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) в широком диапазоне составов (молярная доля $0 \leq x \leq 1$). Для исследованных систем выделены и идентифицированы новые образующиеся фазы, определены их транспортные и термические характеристики. В цезиевой системе при $x = 0.5$ обнаружено существование нового соединения $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Детально изучены условия образования этого соединения, синтезированы монокристаллы, впервые определены их кристаллическая структура, а также термодинамические характеристики и протонная проводимость. Показано, что полученное соединение не имеет фазовых переходов в суперионное состояние. В рубидиевой системе обнаружена монофазная область при $x = 0.25$, соответствующая соединению $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$. Исследованы его электротранспортные и термодинамические свойства. Показано, что $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ имеет фазовый переход при 252°C в высокотемпературную фазу, которая характеризуется высокой протонной проводимостью. При других значениях молярной доли x для $(1-x)\text{Mn}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) реализуются двухфазные области, состоящие из исходного компонента, преобладающего в данной области составов, и образуемого нового соединения, которое существенно влияет на физико-химические свойства системы.

Ключевые слова: одно- и двузамещенные фосфаты цезия и рубидия, $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$, $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, протонная проводимость, твердые электролиты

ВВЕДЕНИЕ

Большинство кислых солей вида $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_z$, где $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{As}, \text{P}$, характеризуются наличием фаз со структурным разупорядочением сетки водородных связей, повышенной подвижностью протонов и высокой протонной проводимостью σ вплоть до $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} См/см при 100 – 250°C , сравнимой с проводимостью расплавов [1, 2], так называемых суперионных фаз. Соединение с наибольшей проводимостью – CsH_2PO_4 – перспективно для использования в качестве протонных мембран в

среднетемпературных топливных элементах и других электрохимических устройствах [3]. Что касается родственных солей на основе двузамещенных фосфатов цезия и рубидия, то для них до последнего времени имелись не совсем корректные данные по составу кристаллогидратов и недостаточно полная характеристика физико-химических свойств, а кристаллические структуры были установлены лишь недавно [4–6]. В то же время изучение смешанных систем $(1-x)\text{Mn}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) представляет фундаментальный научный интерес для установления взаимосвязи между

структурными особенностями кристаллической решетки и параметрами переноса протона, что может служить основой для понимания механизма транспорта протона в кислых солях, целенаправленного регулирования функциональных свойств соединений и поиска новых высокопроводящих фаз.

Цель данной работы – анализ данных фазового состава в системе одно- и двузамещенных фосфатов цезия и рубидия $(1-x)\text{MH}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$), сравнение электротранспортных и термодинамических свойств фаз, выявление и характеристика новых соединений. Статья является обобщением ряда работ, выполненных авторами по данной тематике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения MH_2PO_4 и $\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) получены медленным изотермическим испарением из водного раствора M_2CO_3 (квалификации “ч.”) и H_3PO_4 (квалификация “х. ч.”) при комнатной температуре по реакциям

$$\text{M}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{MH}_2\text{PO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad (2)$$

Синтезированные одно- и двузамещенные фосфаты $(1-x)\text{MH}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с различным мольным соотношением компонентов ($0 \leq x \leq 1$) тщательно перетирали в агатовой ступке, прессовали и прогревали в течение ~4 ч при 55–60 °С. Температуру прогрева выбирали в соответствии с термическими свойствами исходных солей и температурой потери кристаллогидратной воды в $\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эксперимент проводили с использованием методов рентгенофазового анализа на приборе D8 Advance (Bruker, Германия), дифференциального термического анализа на термоанализаторе STA 449 F/1/1 JUPITER (Netzsch, Германия), инфракрасной спектроскопии на приборе Excalibur 3100 (DigiLab, USA) и импедансной спектроскопии на приборе ИПУ-1 (Россия, рабочий диапазон частот 1 мГц – 3.3 МГц). Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония), оборудованного спектрометром INCA Energy XMax. Для измерения проводимости из смеси с определенным соотношением компонентов были изготовлены образцы в виде таблеток (диаметр 7 мм, толщина 2–3 мм, относительная плотность 96–98 %) путем прессования при 300 МПа и нанесения серебряных электродов. Для подавления дегидратации измерения проводимости рубидиевых

образцов проводили при высоких температурах в увлажненном потоке аргона, пропускаемом через барботер ($T = 70\text{--}80$ °С), что соответствовало парциальному давлению паров воды $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.3\text{--}0.56$ атм. Скорость потока фиксировали с помощью регулятора газовых смесей УФПГС. Скорость нагрева–охлаждения составляла 1 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для солей CsH_2PO_4 и RbH_2PO_4 обнаружены переходы в так называемые суперионные фазовые состояния при 230 и 276 °С соответственно (рис. 1–3), в то время как для калиевой и натриевой соли таковых нет [7, 8]. Фазовый переход в CsH_2PO_4 из моноклинной ($P2_1/m$) фазы в суперионную кубическую ($Pm\text{-}3m$) при 230 °С приводит к структурному разупорядочению протонов, росту подвижности и увеличению проводимости до $6 \cdot 10^{-2}$ См/см благодаря участию протонов в процессе переноса. Суперионная фаза CsH_2PO_4 имеет достаточно узкий температурный интервал стабильности вследствие процесса дегидратации, что затрудняет ее практическое использование.

Аналогичным фазовым перестройкам, но при более высоких температурах подвергается соединение RbH_2PO_4 . Его суперионная фаза существует в более узком интервале температур из-за различий в размерах катионов ($R_{\text{Cs}^+} = 1.74$ Å и $R_{\text{Rb}^+} = 1.61$ Å) [9]. Кислые соли характеризуются наличием системы водородных связей, которые для исследуемых систем являются достаточно сильными, длиной 2.4–2.6 Å. В соответствии с этим в низкотемпературной области наблюдаются достаточно высокие энергии активации (~0.9–1.1 эВ) и низкая протонная проводимость (менее 10^{-6} См/см). При комнатной температуре RbH_2PO_4 существует в виде тетрагональной фазы $I\text{-}42d$, которая при 90–130 °С переходит в моноклинную $P2_1/a$; температура перехода зависит от термодинамических условий эксперимента. Фаза $P2_1/a$ стабильна до 250 °С в нормальных условиях, далее вплоть до 320 °С происходит медленная дегидратация с образованием $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [10], что затрудняет исследование характеристик соли в суперионном состоянии. В соответствии с фазовой диаграммой для расширения температурного диапазона изучения суперионной фазы проводят при создании повышенного давления либо повышенной влажности, в частности, парциальном давлении паров воды ~0.56 атм. Методами

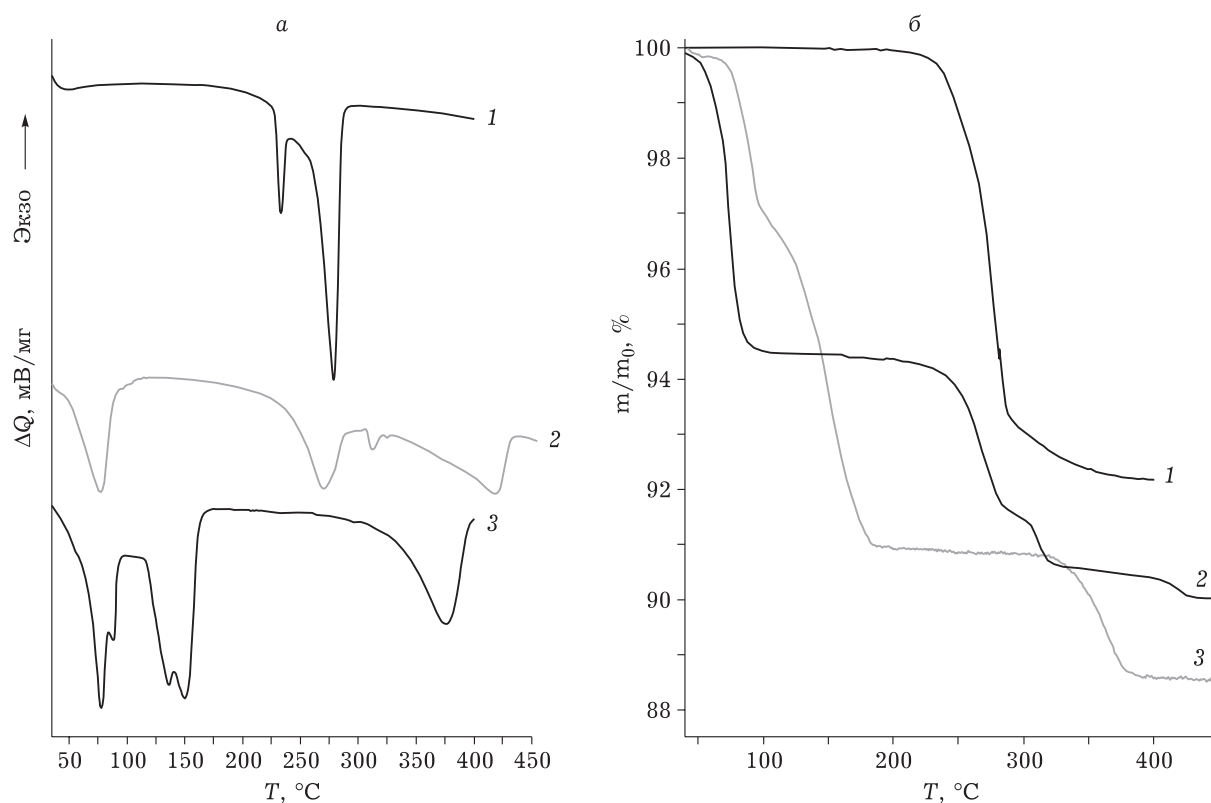


Рис. 1. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрии (б) для солей состава $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 / x\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где мольная доля $x = 0$ (1), 0,5 (2), 1 (3).

порошковой дифракции и импедансметрии при повышенном давлении ~ 1 ГПа установлено, что высокотемпературная фаза RbH_2PO_4 относится также к кубической сингонии $Pm\text{-}3m$ [11, 12].

Установлено, что в отличие от дигидрофосфатов, двузамещенные фосфаты цезия и рубидия не имеют суперионных фазовых переходов (см. рис. 1–3) [13]. Показано, что из водных растворов они кристаллизуются в виде дигидратов, имеющих моноклинную сингонию $P2_1/c$. Так, установлено, что параметры элементарной ячейки $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляют: $a = 7.4764 \text{ \AA}$,

$b = 14.1898 \text{ \AA}$, $c = 7.9535 \text{ \AA}$, $\beta = 116.880^\circ$, $Z = 4$ [4]. Показано, что $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его структурные характеристики, а также данные для других солей представлены в табл. 1.

Несмотря на изоструктурность $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, их термические (см. рис. 1, 2) и электротранспортные (см. рис. 3) свойства различаются. Дегидратация $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отличие от $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, начинается при 55°C и характеризуется двумя близкими по скорости стадиями. После потери кристаллоги-

ТАБЛИЦА 1

Структурные данные для одно- и двузамещенных фосфатов цезия и рубидия, $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	ПГС	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	Z	ссылка
CsH_2PO_4	$P2_1/m$	4.8725	6.3689	7.9007	107.742	2	[14]
RbH_2PO_4	$I\text{-}42d$	7.607	7.607	7.299	–	4	[15]
$\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	7.4764	14.1898	7.9535	116.880	4	[4, 5]
$\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	7.3640	13.6496	7.7341	118.176	4	[4]
$\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$	$Pnam$	28.570	10.277	6.090	–	4	[16]
$\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$Pbca$	7.4721	11.4369	14.8509	–	4	[17]
CsH_2PO_4	$P2_1/m$	4.8725	6.3689	7.9007	107.742	2	[14]

Прим. Прочерк означает, что данные не известны.

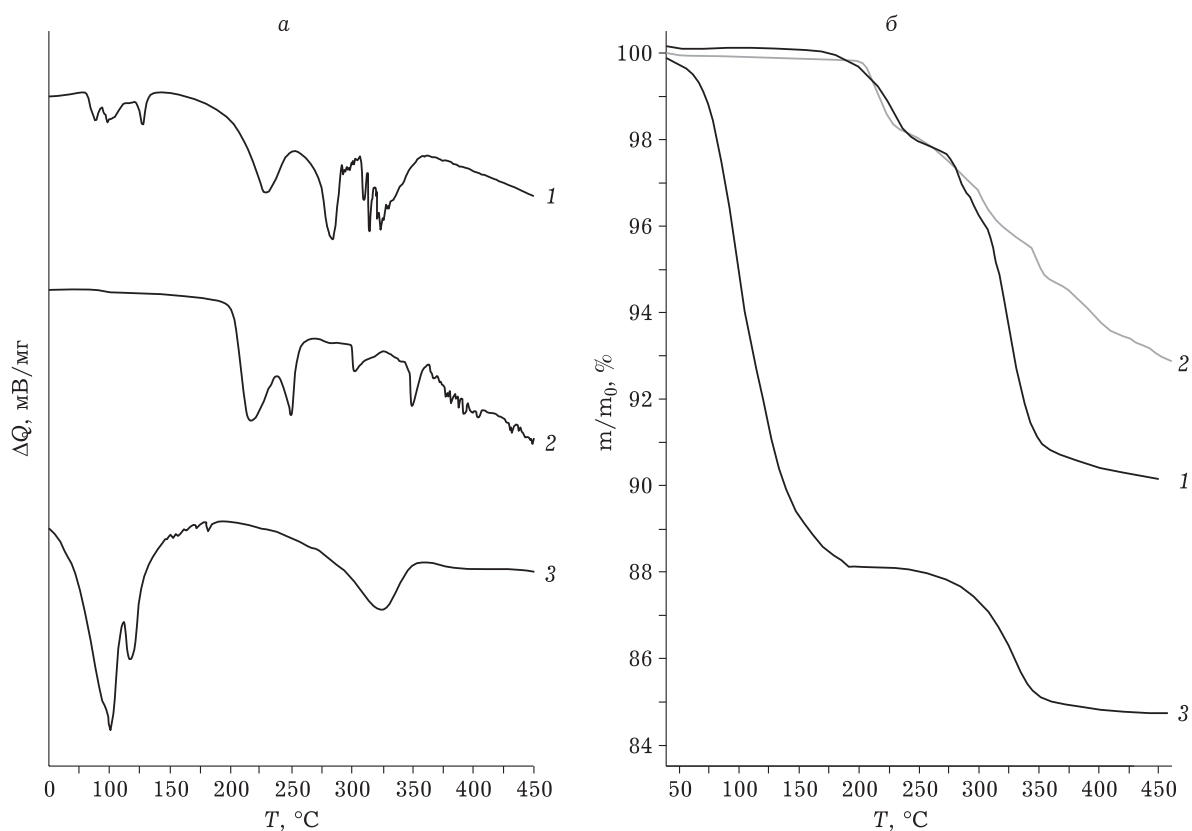


Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрии (б) для солей состава $(1-x)\text{RbH}_2\text{PO}_4 / x\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где мольная доля $x = 0$ (1), 0.25 (2), 1 (3).

дратной воды при дальнейшем нагреве солей M_2HPO_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) образуется пирофосфат $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Потеря массы вследствие выделения молекул воды в ходе нагревания полностью со-

ответствует теоретическим значениям стадий дегидратации (рис. 1, б, 2, б). Интервал стабильности образуемой соли Rb_2HPO_4 на 70°C меньше, чем для Cs_2HPO_4 ; последняя устойчива

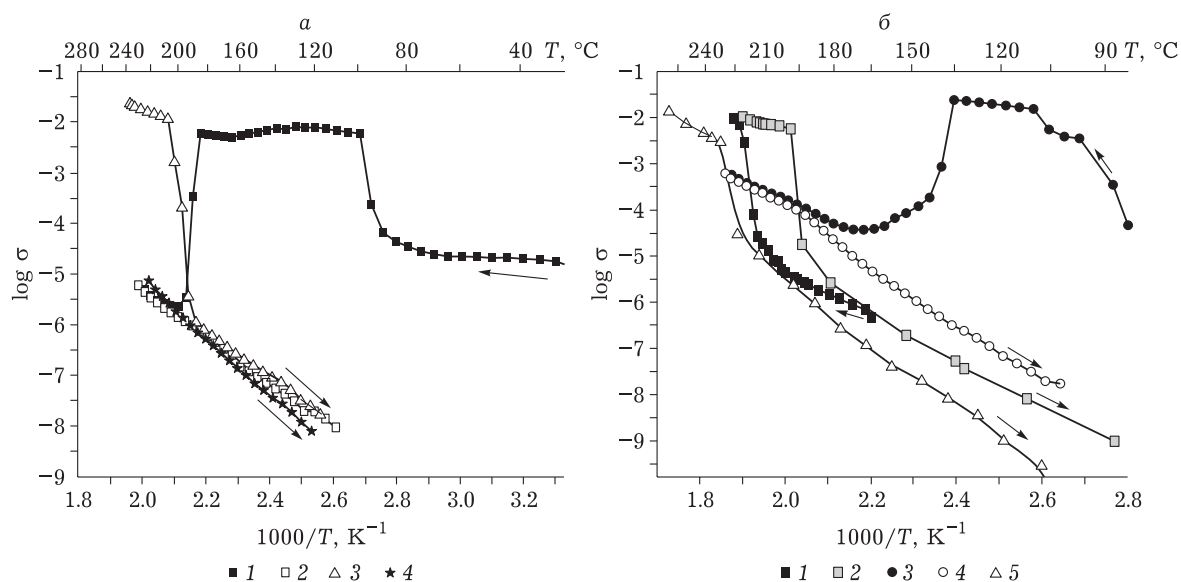


Рис. 3. Температурные зависимости протонной проводимости σ (См/см) при влажности 0.56 атм солей Cs (а): $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – нагрев (1) и охлаждение (2); CsH_2PO_4 – охлаждение (3), $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – охлаждение (4); и солей Rb (б): $\text{Rb}_3\text{H}_7(\text{PO}_4)_3$ – нагрев (1) и охлаждение (2), $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – нагрев (3) и охлаждение (4), RbH_2PO_4 – охлаждение (5).

вплоть до 320 °С. Различие в термической устойчивости солей, вероятно, связано с разницей ионных радиусов рубидия и цезия, что приводит к изменению длины и прочности связей.

Значения протонной проводимости дегидратированных солей M_2HPO_4 ($M = Cs, Rb$) в диапазоне температур 100–250 °С близки и составляют 10^{-8} – 10^{-4} См/см с высокой энергией активации ~1.2 эВ (см. рис. 3), что связано с наличием у соединений сильных водородных связей [5]. При исследовании систем $(1-x)MH_2PO_4 / xM_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Rb, Cs$) в широком диапазоне составов были выделены монофазная и двухфазная области. Новые образующиеся фазы были идентифицированы, определены их электротранспортные и термические характеристики. Так, в цезиевой системе выявлена монофазная область при $x = 0.5$, соответствующая существованию нового, ранее не известного соединения состава $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ (рис. 4, а). Определены условия роста монокристаллов, детально исследован элементный состав и содержание кристаллогидратной воды в $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ и впервые утановлена кристаллическая структура (рис. 5). Показано, что соединение кристаллизуется в пространственной группе $Pbca$ и характеризуется трехмерной сеткой водородных связей, в образование которой, помимо фосфатных тетраэдров, вовлечены две кристаллографически эквивалентные молекулы воды. Для $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ характерна эквивалентность PO_4 -тетраэдров. Данное соединение, аналогично $Cs_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, не имеет суперионных фаз, а характер зависимости протонной проводимости, ее значения и энергия активации в циклах нагрев – охлаждение близки для двух солей (см. рис. 3, а). Дегидратация соединения с потерей двух молекул воды происходит при 75–160 °С с образованием $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4)$, который стабилен до 275 °С (см. рис. 1), а затем полностью превращается в пирофосфат и метафосфат цезия, $Cs_4P_2O_7$ и $CsPO_3$. Определены параметры элементарной ячейки образуемой безводной фазы $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4)$. Показано, что она принадлежит к моноклинной пространственной группе $C2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 11.1693 \text{ \AA}$, $b = 6.4682 \text{ \AA}$, $c = 7.7442 \text{ \AA}$ и $\beta = 71.822$ [17]. В отличие от кристаллогидрата $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$, дегидратированная форма имеет низкие значения электропроводности: $(6 \cdot 10^{-6}) - 10^{-8}$ См/см при 100–220 °С с энергией активации 0.91 эВ, что согласуется с наличием сильных водородных связей по данным ИК-спектроскопии (рис. 6). Так, для

кислых фосфатов в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, вовлеченных в водородные связи, наблюдаются три широкие полосы поглощения, соответствующие, как правило, связи $O \cdots O$ с длиной 2.4–2.6 Å. Для $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ положение максимумов соответствует 2790, 2350 и 1745 cm^{-1} (см. рис. 6). В ИК-спектрах кристаллогидратов этих солей обычно имеется также широкая полоса поглощения в области ~3000 cm^{-1} , связанная с валентными колебаниями молекул структурной воды, участвующих в образовании сетки водородных связей (см. рис. 6) [18, 19].

Исследование системы в широком диапазоне составов показало, что помимо монофазной области при $x = 0.5$ имеются двухфазные области при $x \neq 0.5$, соответствующие при $x < 0.5$ содержанию солей CsH_2PO_4 и $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ с различным соотношением компонентов, а при $x > 0.5$ – $Cs_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$. По существу, данные диапазоны составов можно рассматривать как композиционные системы, на термические и электротранспортные свойства которых существенное влияние оказывает образующаяся новая фаза $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$. Показано, что для композиционных систем при $x < 0.5$ в области существования CsH_2PO_4 и $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ характерна высокая протонная проводимость с суперионным фазовым переходом. Методом импедансной спектроскопии установлено, что для цезиевой системы при $x \leq 0.1$ низкотемпературная проводимость возрастает на 3–5 порядков. При температурах 60–220 °С она достигает значений 10^{-2} – 10^{-4} См/см, что связано с композитным эффектом на основе двух родственных солей, структурным разупорядочением на границе раздела фаз с высокой подвижностью протона [20]. Кроме того, протоны молекул кристаллогидратной или адсорбированной воды также могут принимать участие в процессе переноса, внося вклад в повышение проводимости системы.

В ходе исследования рубидиевой системы в широком диапазоне составов ($0 \leq x \leq 1$) обнаружена монофазная область при $x = 0.25$, соответствующая соединению $Rb_5H_7(PO_4)_4$ (см. рис. 4, б) [21] – единственному известному представителю семейства кислых солей со стехиометрией $M_5H_7(AO_4)_4$. До недавнего времени были известны только структурные характеристики данной соли, в то же время информация о термодинамических свойствах и проводимости отсутствовала. К этой же группе можно отнести и известные двойные фосфаты, $Ca_2KH_7(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ [22]

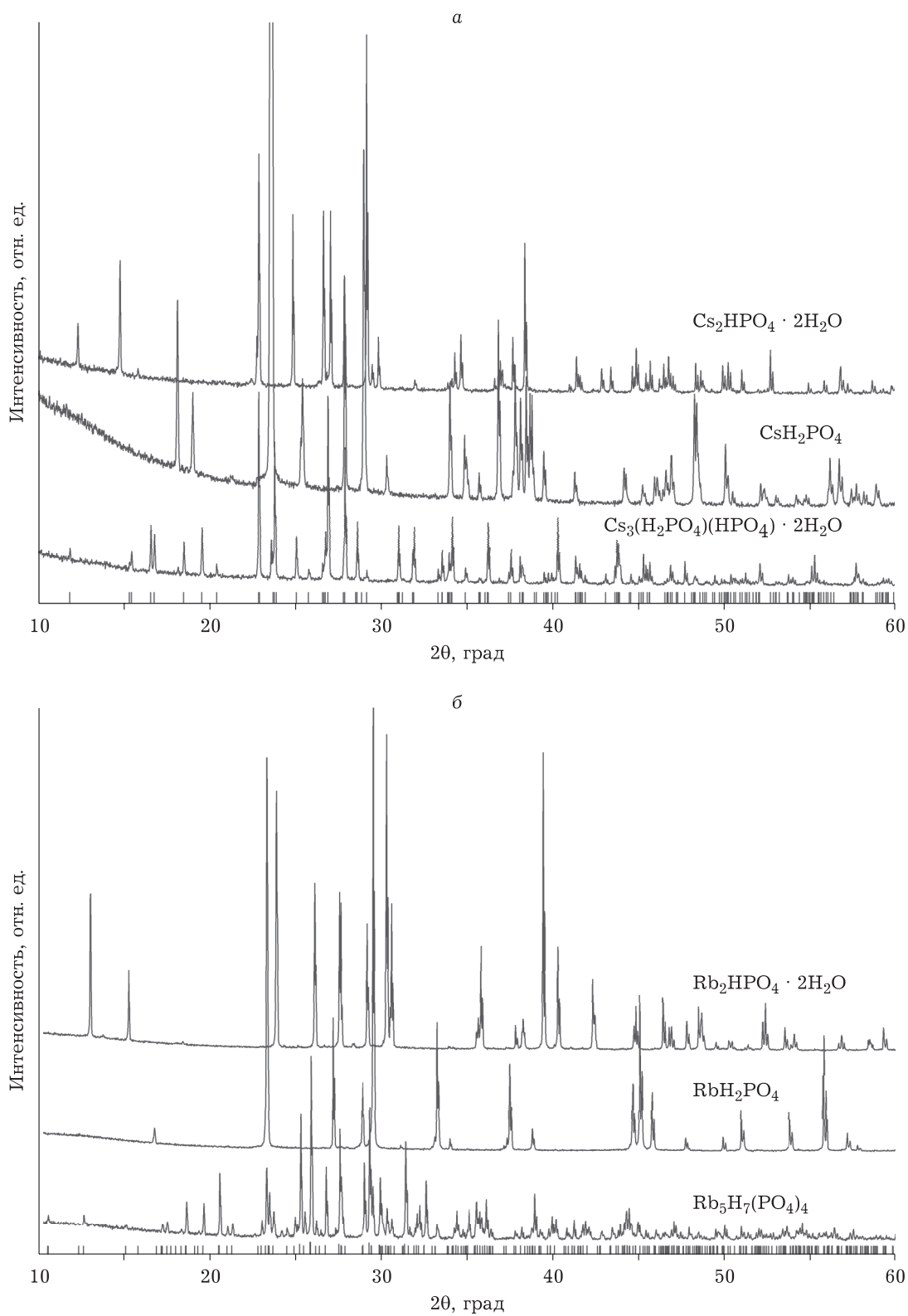


Рис. 4. Рентгенограммы солей Cs (*a*) и Rb (*б*). Для сравнения приведены теоретические штрих-рентгенограммы $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*a*) и $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ (*б*).

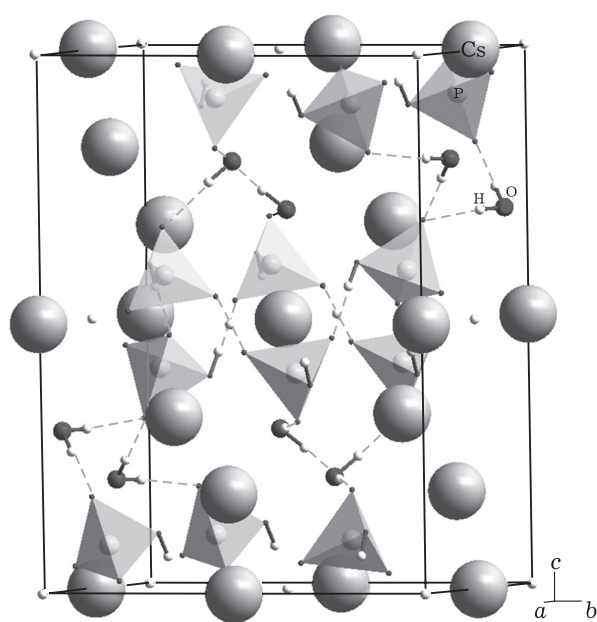


Рис. 5. Схематическое изображение кристаллической структуры $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

и $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)\text{H}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23], но эти соединения сильно отличаются по своему строению от $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$: обе Ca-содержащие соли являются кристаллогидратами и кристаллизуются в триклинной сингонии, тогда как $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ относится к ромбической сингонии. Другие составы исследованной системы соответствуют двухфазной области и существованию солей исходных составов наряду с $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ в различных соотношениях: RbH_2PO_4 и $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ ($x < 0.25$) или $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ ($x > 0.25$) [21]. Следует отметить, что протонная проводимость рубидиевых солей различных составов ниже, чем аналогичных соединений цезиевой системы. Впервые показано, что $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ претерпевает обратимый фазовый переход при $T_{\text{фп}} \sim 237^\circ\text{C}$ [24]. Интервал стабильности высокотемпературной фазы составляет около 15°C . Согласно данным термического анализа, при обычной влажности происходит медленное разложение соли, связанное с дегидратацией, начинающейся при 200°C .

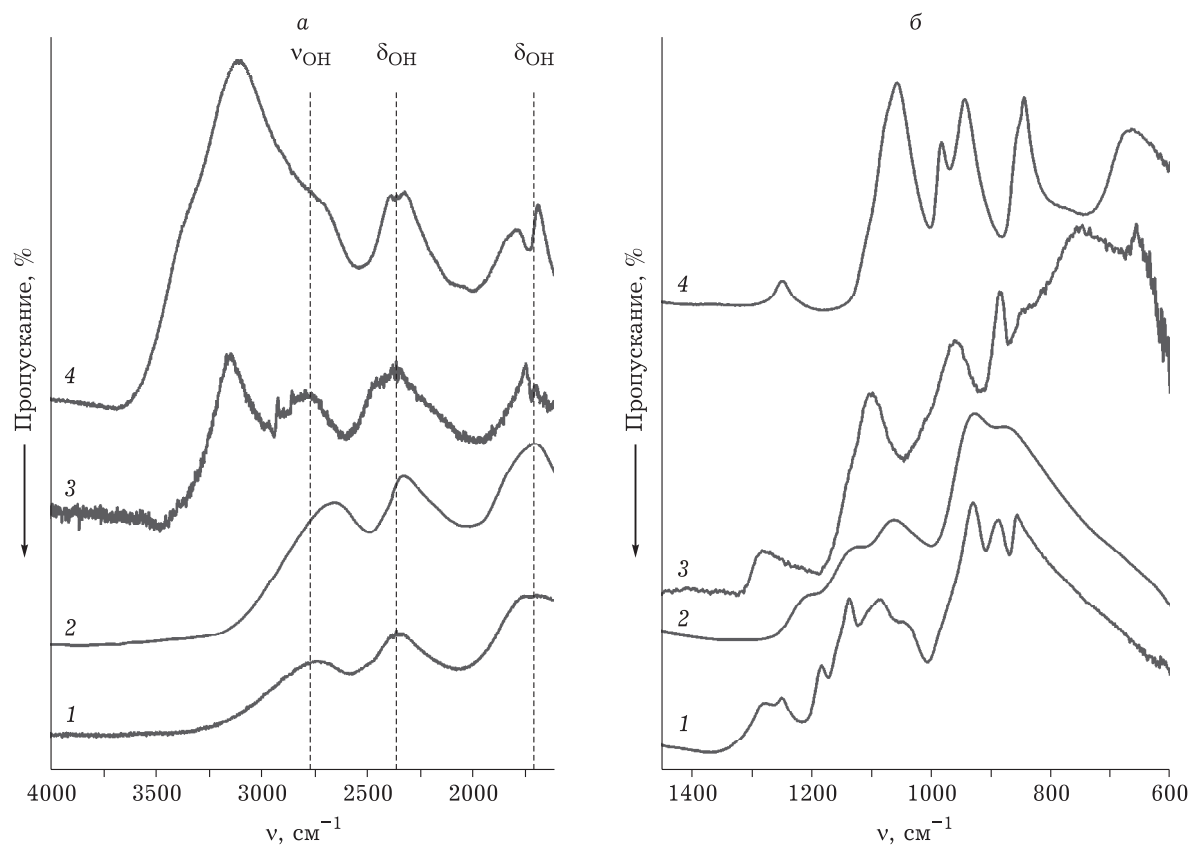


Рис. 6. Данные ИК-спектроскопии для областей водородных связей (а) и фосфатных тетраэдров (б): 1 – $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$, 2 – CsH_2PO_4 , 3 – $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В условиях высокой относительной влажности газовой среды ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.56$ атм) можно подавить частичную дегидратацию соли и наблюдать фазовый переход. В области температур 240 °С он сопровождается резким увеличением проводимости до 10^{-2} См/см – так называемый супер-ионный фазовый переход (см. рис. 2, 3, б). Показано, что обратный переход $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ является замедленным, что, вероятно, связано со структурной перестройкой. Для $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ проявляется значительный гистерезис, характерный для кислых солей. Проводимость в низкотемпературной фазе не превышает 10^{-5} См/см при $T < 237$ °С, что согласуется с данными ИК-спектроскопии, свидетельствующими о наличии сетки сильных водородных связей в структуре. Кроме того, в области ИК-спектра, соответствующей колебаниям фосфатных тетраэдров, для $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$, в отличие от других рубидиевых и цезиевых солей, наблюдается расщепление трех интенсивных полос $\nu_{\text{PO}} \sim 850, 1090$ см⁻¹ и $\delta_{\text{OH}} \sim 1260$ см⁻¹ (см. рис. 6), что свидетельствует об отклонении тетраэдров от идеальной формы и неэквивалентности фосфатных тетраэдров в кристаллической структуре соединения [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведен анализ фазового состава, транспортных и термодинамических характеристик систем на основе одно- и двузамещенных фосфатов цезия и рубидия $(1-x)\text{MH}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) в широком диапазоне составов ($0 \leq x \leq 1$). Для исследованных систем обнаружены новые, ранее не известные фазы, определена их протонная проводимость и термические характеристики. В цезиевой системе впервые обнаружено новое соединение $\text{Cs}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0.5$ и определена его кристаллическая структура, термодинамические характеристики и протонная проводимость. В рубидиевой системе при $x = 0.25$ обнаружено соединение $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$, анализ термодинамических и электротранспортных свойств которого при повышенной влажности показал наличие обратимого супер-ионного фазового перехода при 252 °С. При других значениях x фазовый состав $(1-x)\text{MH}_2\text{PO}_4 / x\text{M}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) соответствует образованию композитов на основе двух солей: исходного компонента, преобладающего в данной области составов, и нового

соединения, определяющего физико-химические свойства системы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 381–384.
- 2 Баранов А. И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 1081–1107.
- 3 Boysen D. A., Uda T., Chisholm C. R. I., Haile S. M. // Science. 2004. Vol. 303. P. 68–70.
- 4 Stoger B., Weil M. // Acta Crystallogr. C. 2014. Vol. 70. P. 7–11.
- 5 Лаврова Г. В., Булина Н. В., Миньков В. С., Матвиенко А. А. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. С. 300–306.
- 6 Пonomарева В. Г., Багрянцева И. Н., Лаврова Г. В. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 83–88.
- 7 Baranov A. I., Kniznichenko V. P., Sandler V. A., Shuvalov L. A. // Ferroelectrics. 1988. Vol. 81. P. 183–186.
- 8 Li Z., Tang T. // Thermochemica Acta. 2010. Vol. 501. P. 59–64.
- 9 Boysen D. A. Superprotonic Solid Acids: Structure, Properties and Applications. (Degree of Doctor of Philosophy), Pasadena, California Institute of Technology, 2004. 172 p.
- 10 Botez C. E., Martinez H., Tackett R. J., Chianelli R. R., Zhang J., Zhao Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 325401.
- 11 Boysen D. A., Haile S. M., Liu H., Secco R. A. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 693–697.
- 12 Botez C. E., Tackett R. J., Hermsillo J. D., Zhang J., Zhao Y., Wang L. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 213. P. 58–62.
- 13 Gaydamaka A. A., Bagryantseva I. N., Ponomareva V. G. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Vol. 133. P. 1121–1127.
- 14 Uesu Y., Kobayashi J. // Physica Status Solidi A: Applied Research. 1976. Vol. 34. P. 475–481.
- 15 Kennedy N. S. J., Nelmes R. J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. Vol. 13, No. 26. P. 4841–4853.
- 16 Averbuch-Pouchot M. T., Durif A. // Acta Cryst. C. 1985. Vol. 41. P. 665–667.
- 17 Ponomareva V., Bagryantseva I., Zakharov B., Bulina N., Lavrova G., Boldyreva E. // Acta Cryst. C. 2017. Vol. 73. P. 773–779.
- 18 Marchon B., Novak A. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. P. 2105–2120.
- 19 Baran J., Lis T., Ratajczak H. // J. Mol. Struct. 1989. Vol. 195. P. 159–174.
- 20 Ponomareva V. G., Bagryantseva I. N. // Solid State Ionics. 2019. Vol. 329. P. 90–94.
- 21 Gaydamaka A. A., Ponomareva V. G., Bagryantseva I. N. // Solid State Ionics. 2019. Vol. 329. P. 124–130.
- 22 Prince B. Y. E., Takagi S., Mathew M., Brown W. E. // Acta Cryst. C. 1984. Vol. 2. P. 1499–1502.
- 23 Matthew M., Brown W. E. // Acta Cryst. B. 1980. Vol. 36. P. 766–771.
- 24 Gaydamaka A. A., Ponomareva V. G., Bagryantseva I. N. // Ionics. 2019. Vol. 25. P. 551–557.
- 25 Ratajczak H., Mielke Z. // J. Mol. Struct. 1968. Vol. 1. P. 397–401.