На правах рукописи

Багрянцева Ирина Николаевна

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор химических наук
Пономарева Валентина Георгиевна

Официальные оппоненты: Бушкова Ольга Викторовна,
доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Исупова Любовь Александровна,
доктор химических наук, руководитель научно-технологического отдела прикладного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 2 июля 2014 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: http://www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «15» мая 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время твёрдые электролиты с высокой протонной проводимостью являются важнейшими функциональными материалами. Благодаря высокой униполярной проводимости протонные электролиты находят применение в различных электрохимических устройствах таких, как датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, реакторы (де)гидрирования углеводородов, водородные насосы, электролизеры для получения водорода, топливные элементы, ионисторы, электрохимические аккумуляторы.

Создание электрохимических твердотельных устройств требует разработки новых материалов, в которых эффективная высокая протонная проводимость сохраняется в широком диапазоне температур, влажности окружающей среды и величины прикладываемого потенциала. В связи с этим идет непрерывный процесс усовершенствования существующих твердых электролитов [1, 2].

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ - (ди)гидро- фосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов - обладают высокой протонной проводимостью в области средних температур (130-250°C), являются одними из перспективных протонпроводящих материалов и представляют интерес, как с практической, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Для подобных соединений при комнатной температуре характерна низкая проводимость: при 120-230°C происходит ее скачкообразный рост на порядки величин вследствие фазового перехода в суперпротонное состояние с протонной проводимостью ~10^{-2} См/см, обусловленной структурными протонами.

Наличие у кислых солей высокой растворимости в воде, узкого температурного диапазона существования суперионной фазы, недостаточной химической и механической устойчивости сдерживают их применение [3, 4]. Ряд методов, таких как катионное или анионное гомогенное замещение, гетерогенное допирование, позволяют улучшить необходимые функциональные характеристики.

Несмотря на достаточно большой объем экспериментальных и теоретических данных о кристаллической структуре, особенностях протонного переноса солей семейства $M_nH_m(AO_4)_p$, смешанные соли различных составов и механизм протонного транспорта в них исследованы не в полной мере. Выявление взаимосвязи между структурными особенностями кристаллической решетки и параметрами протонного транспорта может служить основой для понимания механизма протонного переноса и целенаправленного регулирования функциональных свойств данных соединений.

Цель работы: исследование фазовых превращений, электротранспортных и термических свойств систем $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95) и $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) в зависимости от состава электролита, а также модифицирование наиболее значимых соединений методом гетерогенного допирования.

Задачи работы:

1. Синтез соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.01-0.3 и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95).
2. Определение фазового состава смешанных солей с помощью рентгенофазового анализа и спектроскопических исследований.
3. Анализ термодинамических свойств и термической стабильности исследуемых соединений.
4. Определение и анализ транспортных свойств соединений и динамики протона в зависимости от состава и температуры.
5. Исследование и сравнительный анализ физико-химических характеристик композиционных электролитов на основе ряда солей.

Научная новизна:

Детально исследована проводимость соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95) при гомогенном замещении по аниону и катиону.

Впервые показано, что введение HSO_4^- в CsH_2PO_4 в области составов x=0.01-0.3 приводит к увеличению низкотемпературной проводимости до 4 порядков величины в зависимости от состава и исчезновению суперионного фазового перехода при x≥0.15. Рост протонной проводимости обусловлен ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов.

Установлены особенности структурных изменений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3). Впервые установлен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), с x=0.15-0.3 при комнатной температуре, и показана ее замедленная релаксация в низкотемпературную модификацию в зависимости от термодинамических условий.

Получены данные по составам фаз, определяющих транспортные и термические свойства солей $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в широком диапазоне составов. Показано, что в области составов x=0.05-0.5 формируются композиты сложного состава с различным содержанием образующейся фазы $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$), которая определяет их электротранспортные и термические свойства. При x=0.5-0.95 наблюдается образование новой разупорядоченной высокопроводящей фазы, изоструктурной β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), обусловливающей рост проводимости в низкотемпературной области до 3 порядков с максимумом при x=0.7. Определены параметры элементарной ячейки нового соединения состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7).

Исследованы и проанализированы электротранспортные и термические свойства композиционных электролитов на основе высокодисперсных диоксидов кремния и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в зависимости от состава соли и морфологии гетерогенного компонента; определены наиболее проводящие композиции.

Практическая значимость: Впервые обнаружена высокая суперионная проводимость без скачка фазового перехода соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.15-0.3) и стабильность значений вплоть до 200°C в условиях низкой относительной влажности (RH ~ 10-15%).

Установлена высокая протонная проводимость (~10^{-2} См/см при 180°С) композиционных электролитов на основе ряда смешанных солей, стабильная в течение длительного времени, что создает перспективы использования композиций в качестве протонных мембран среднетемпературных электрохимических устройств (130-200°С).

Показано существенное влияние малых добавок (x<0.05) на электротранспортные и термические свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, что важно при их практическом применении в качестве протонных мембран.

На защиту выносятся:

1. Полученные автором сведения о составе фаз, определяющих протонный транспорт и термические свойства в соединениях на основе смешанных кислых солей щелочных металлов $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (*x*=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (*x*=0.01-0.95) и ряда композиционных электролитов.
2. Данные по стабилизации в смешанной соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.15-0.3) высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), вплоть до комнатной температуры.
3. Эффект влияния малых добавок (x<0.05) на транспортные свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при сохранении кристаллической структуры исходных фаз.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях: XLVIII, XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010, 2011), X Юбилейной всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2010), Ежегодной научной конференции Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, 2011, 2013), Молодежной школе-конференции «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск, 2011), 7-ой Российской Конференции «Фундаментальные проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2011), X Int. Symp. «Systems with Fast Ion Transport» (Черноголовка, 2012), 10, 11-ом Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2010, 2012), 16 Int. Conf. «Solid State Protonic Conductors» (Гренобль, Франция, 2012), IV Int. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2013), XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии СО РАН при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере № 03У/01-11, 03У/04-12 (программа “У.М.Н.И.К”), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12-08-01339, 14-03-31697) и Интеграционных проектов УрО РАН – СО РАН №120 и №105.

Личный вклад автора. Все эксперименты по синтезу и электрохимические исследования проведены лично автором, автор принимал активное участие в выборе методов исследования, обработке результатов, подготовке и написании научных публикаций, представлял доклады на научных конференциях. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем.

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 25 публикациях, в том числе в 4 статьях, входящих в список ВАК, и 21 тезисах докладов российских и зарубежных конференций.

Объем и структура диссертации: Работа изложена на 129 страницах, включая 48 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 118 наименований. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературных данных. Рассмотрены особенности образования водородных связей и их классификация, механизмы протонного транспорта. Представлена общая характеристика семейства кислых солей щелочных металлов, более подробно описаны физико-химические свойства соединений структурных типов $MHXO_4$ и MX_2AO_4, в частности, $CsHSO_4$, CsH_2PO_4, KH_2PO_4, смешанных солей $(1\text{-}x)CsH_2PO_4\text{-}xCsHSO_4$ и композитов на их основе. Рассмотрена возможность их использования в качестве протонпроводящих мембран электрохимических устройств.

Во второй главе описаны способы синтеза соединений и методы исследования их свойств. Для синтеза монокристаллов солей применялся метод медленного изотермического испарения из водных растворов. Исследуемые соединения на основе кислых солей и композиционные электролиты с высокодисперсными матрицами были получены многократным механическим смешением исходных компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Таблетки прессовали при давлении 300-500 МПа и прогревали при температурах 150-200°С (в случае композитов при температуре близкой или выше плавления ионной соли) в течение ~30 минут в зависимости от состава. Соотношение катионов в кристаллах определяли при использовании совокупности атомно-абсорбционного метода и эмиссионной пламенной фотометрии (λ=852,1 нм), содержание $H_2PO_4^-$ - дифференциальным фотоколориметрическим методом в виде желтого ванадатно-молибденового комплекса.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов выполнен на дифрактометрах Bruker D8 Advance, ДРОН-3 (CuK_α-излучение, λ=1.5418). Монокристальные измерения проведены на дифрактометре D8 Bruker с детектором GADDS (CuK_α-излучение, λ=1.5418). Для расчета параметров элементарной ячейки были использованы программы IK и TOPAS.

ИК-спектры поглощения порошков были зарегистрированы с помощью спектрометра Digilab Excalibur 3100 с приставкой НПВО (неполного внутреннего отражения) с ZnSe кристаллом в диапазоне частот 4000–600 $см^{-1}$.

Измерение электропроводности проводилось на поликристаллических образцах, спрессованных в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 1.5-3 мм. В качестве электродов использовалось впрессованное мелкодисперсное серебро. Электропроводность образцов измерялась по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью импедансметра Instek LCR-821 в интервале частот 12 Гц - 200 кГц в режиме охлаждения со скоростью 2-3°С/мин на воздухе и в изотермическом режиме при относительной влажности воздуха ~10-15%.

Спектры ^{1}H ЯМР при вращении образца под магическим углом получены на спектрометре Bruker AVANCE-500 (B_0=11.74 Тл, частота вращения образца 15 кГц, широкополосный датчик, 4 мм ротор) при комнатной температуре. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа получены на дериватографе NETZSCH STA 449C при 20-400°С со скоростью нагрева 10°С/мин (аргон, скорость подачи газа 30 мл/мин, а также на воздухе). Кроме того, был использован термоаналитический комплекс - синхронный термоанализатор STA 449 F/1/1 JUPITER, Netzsch (3°С/мин, аргон). Для некоторых образцов проведены исследования на электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2000 FX.

В третьей главе приведены результаты исследования физико-химических свойств систем $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$.

Электротранспортные и структурные свойства соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3)

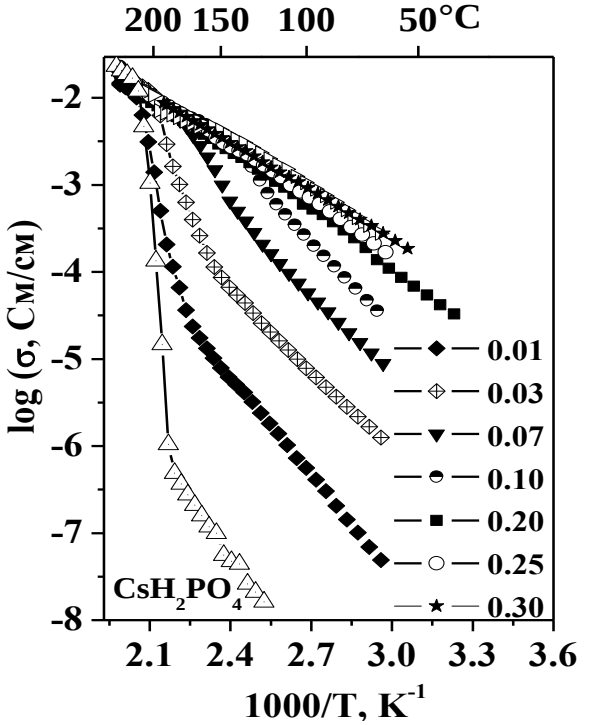


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ ($x \leq 0.3$)

При изучении транспортных свойств соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0-0.3 было обнаружено, что химическое модифицирование CsH_2PO_4 гидросульфат анионами в области составов x=0.01-0.3 приводит к увеличению низкотемпературной (НТ) проводимости на 2-4 порядка величины в зависимости от состава и постепенному снижению эффективной энергии от 0.9 до 0.42 эВ. Значение энергии активации 0.42 эВ соответствует суперионной фазе CsH_2PO_4 и обусловлено энергией активации подвижности протонов. Проводимость соединений в НТ диапазоне превышает значения для $CsHSO_4$, CsH_2PO_4, и при малых степенях замещения x=0.01 и 0.03

наблюдается рост проводимости на 2 и 3 порядка. Проводимость смешанных солей достигает значений, близких к ВТ фазе CsH_2PO_4 и незначительно зависит от состава при x>0.15. ВТ проводимость $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x = 0.15–0.3 снижается не более, чем в 1.5-2 раза. При x=0.1 суперионный фазовый переход, обусловленный реориентацией сульфатно-фосфатных тетраэдров, становится слабо выраженным, смещается в область более низких температур и практически исчезает при x>0.15, что приводит к увеличению диапазона существования суперионной фазы.

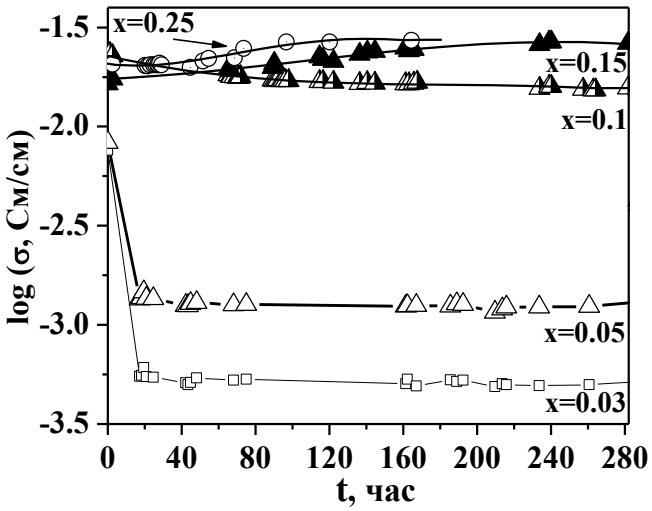


Рис. 2. Зависимость проводимости $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ от времени изотермической выдержки при T=190°C

Было показано, что значения ВТ проводимости стабильны в течение длительного времени (более 280 часов). На рис. 2 представлены зависимости протонной проводимости от времени изотермической выдержки. Видно, что высокие значения протонной проводимости (~$2\cdot10^{-2}$ См/см) для составов x=0.15, 0.25 сохраняются при температуре T=180-200°C и низкой влажности воздуха (RH ~10-15%).

Изучение фазового состава (рис. 3) и структурных особенностей системы при частичном изоморфном замещении близких по размеру PO_4 и SO_4 тетраэдров показало, что при комнатной температуре соединения $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ существуют в виде разупорядоченных твердых растворов: при x=0.01–0.1 – изоструктурных НТ модификации CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) с увеличенными параметрами элементарной ячейки (a, c); при x=0.15–0.3

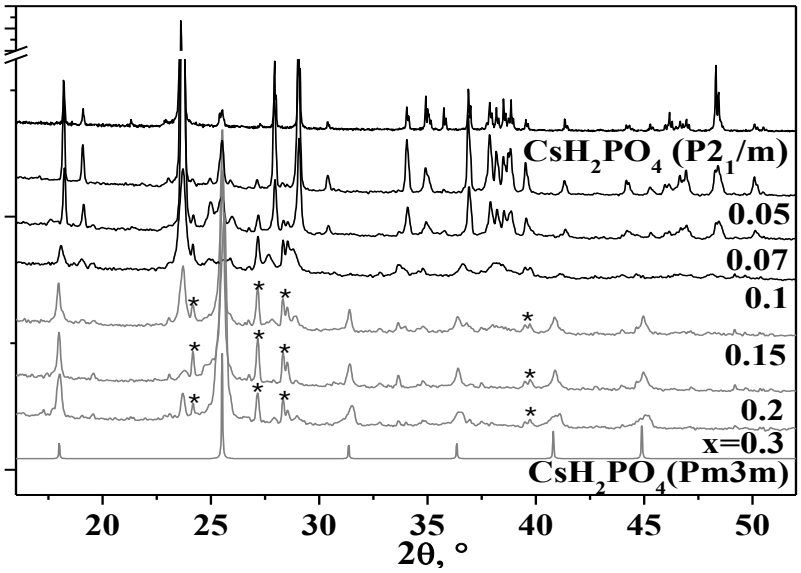


Рис. 3. Рентгенограммы $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0-0.3 (*-рефлексы Cs_2SO_4)

Наблюдается стабилизация твердых растворов, изоструктурных высокотемпературной (ВТ) кубической фазе CsH_2PO_4 (Pm3m) с уменьшенным параметром ячейки. Наряду с ВТ фазой фиксируется незначительное количество CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) и Cs_2SO_4.

На рис. 4 представлены ИК спектры исследуемых систем в сравнении с CsH_2PO_4. В ИК спектре CsH_2PO_4 выделяют область 2800-1600 $см^{-1}$ с интенсивными полосами поглощения, соответствующими валентным и деформационным колебаниям ОН-групп, участвующих в водородных связях (рис. 4(а)). Область 1300-600 $см^{-1}$ соответствует спектральному диапазону валентных колебаний SO_4 и PO_4 тетраэдров (υ_{P-O} и υ_{S-O}) и деформационных колебаний гидроксильных групп (рис. 4(б)), которые недостаточно хорошо разрешены в $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, что связано с наличием двух типов P и S - содержащих XO_4 тетраэдров в близких позициях. Характер спектров исследуемых систем соответствует спектру CsH_2PO_4 и меняется незначительно при x=0.01-0.1; бóльшие изменения наблюдаются при x>0.15. В твердых растворах x=0.05-0.15 центры тяжести полос валентных колебаний OH^-, ~2684 $см^{-1}$, смещаются в область больших частот, ~2708 $см^{-1}$. Наблюдается смещение полос поглощения 2320 $см^{-1}$ до 2309 $см^{-1}$, полосы деформационных колебаний OH^- 1685 $см^{-1}$ до 1676 $см^{-1}$ (x=0.1) и 1660 $см^{-1}$ (x=0.3), что связано с ослаблением водородных связей. С ростом x наблюдается увеличение интенсивности и сдвиг полосы υ_{P-O} =1072 $см^{-1}$ в область бóльших частот (1089 $см^{-1}$ при x=0.3), соответствущий усилению P–O связи. Напротив, полосы поглощения при 937 и 880 $см^{-1}$, относящиеся к $\nu_{P-O}+\gamma_{OH}$ и $\nu_{S-O}+\gamma_{OH}$, сдвигаются в область меньших частот с ростом x.

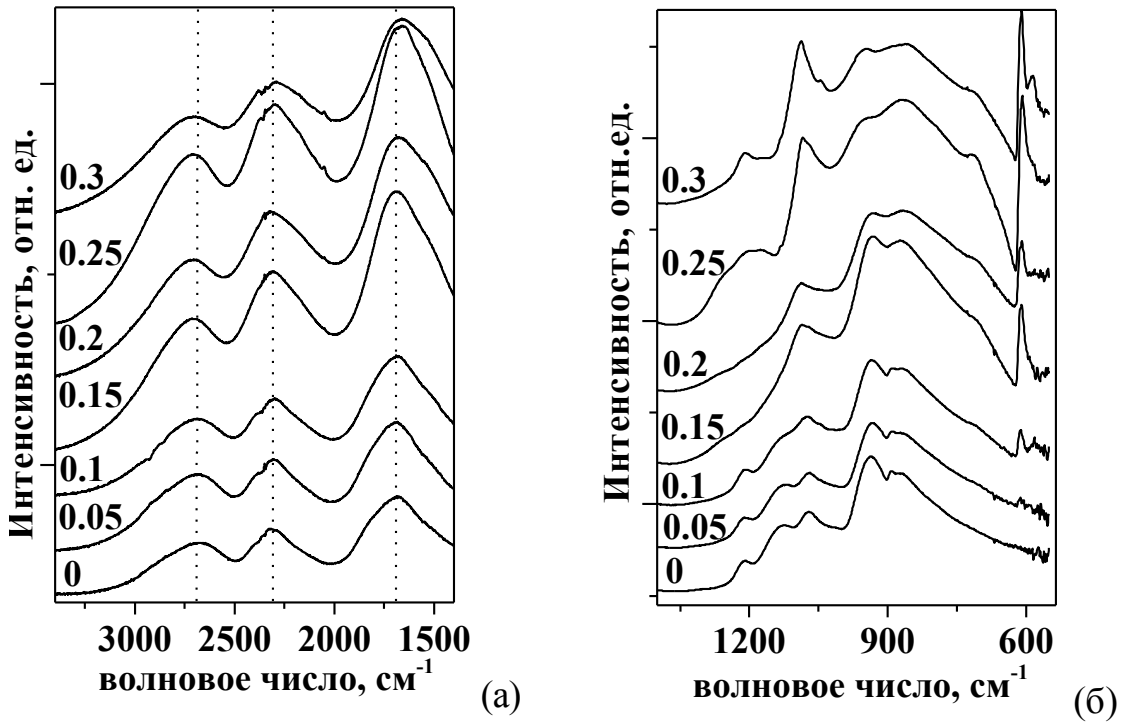


Рис. 4. ИК-спектры $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.05-0.3 в области валентных и деформационных колебаний (а) водородных связей и (б) SO_4 и PO_4 – тетраэдров

В целом, характер изменений ИК-спектров показывает бóльшую разупорядоченность структуры при ослаблении водородных связей, незначительном увеличении длины P-O···H (S-O···H), уменьшении длины P-O связи, что коррелирует с ростом проводимости твердых растворов в сравнении с CsH_2PO_4.

Анализ данных показывает, что наблюдаемый при малых степенях замещения (x=0.01-0.1) значительный рост НТ проводимости соединений $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ связан с образованием дефектов и изменением их подвижности. При химическом модифицировании CsH_2PO_4 HSO_4^- анионами при увеличении параметров ячейки, число свободных позиций для протонов становится несколько больше числа протонов, возникают нарушения и ослабление сетки водородных связей, в частности, вдоль направления *c*, соединяющего цепи тетраэдров. Это способствует повышению подвижности протонов и росту проводимости соединений в НТ области.

С ростом доли HSO_4^- число свободных протонных позиций возрастает, усиливаются нарушения в структуре и системе водородных связей CsH_2PO_4, что фактически и приводит к стабилизации ВТ фазы при низких температурах.

Возникает вопрос, как долго может сохраняться суперионная ВТ фаза с высокой проводимостью при комнатной температуре, какие условия необходимы для ее более длительного существования. На рис. 5 представлены данные РФА, демонстрирующие динамику изменения фазового состава образца $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ при хранении в виде измельченного порошка в условиях комнатной температуры и относительной влажности воздуха, RH ~15%. ВТ фаза сохраняется в течение более чем 30 дней, при этом ее содержание медленно снижается, а содержание НТ фазы возрастает. На вставке рис 5 изображено изменение интегральной интенсивности основного рефлекса (110) ВТ фазы.

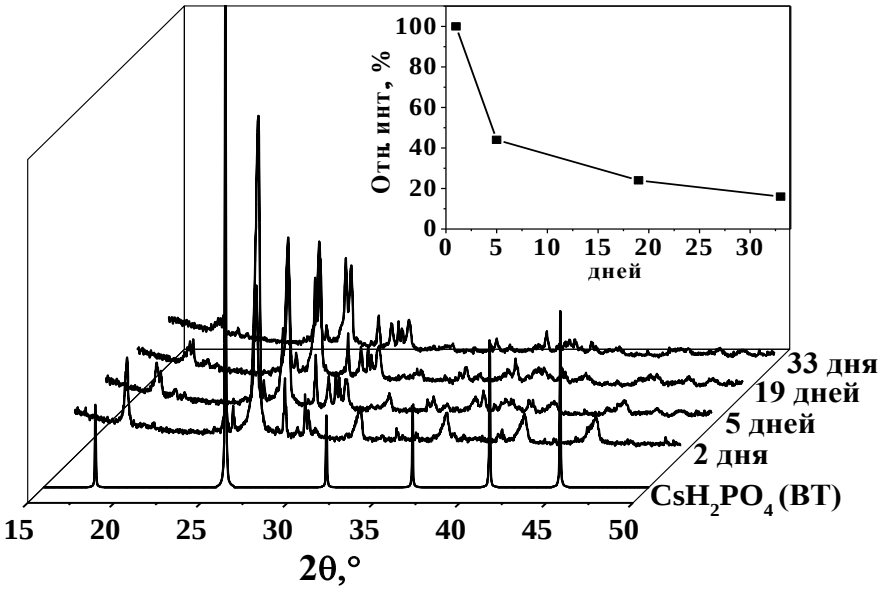
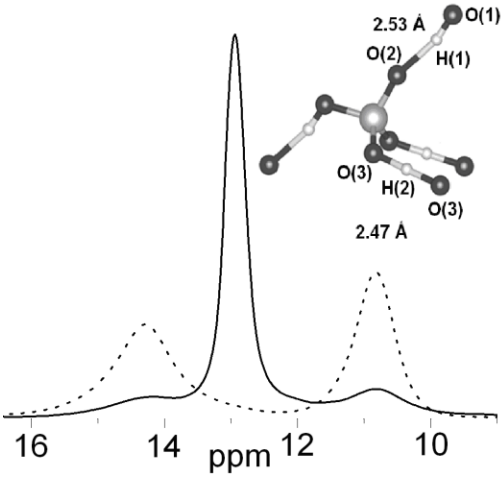


Рис. 5. Динамика изменений рентгенограмм $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(CsHSO_4)_{0.25}$ при T=25ºC и RH=15%. Для сравнения представлена рентгенограмма ВТ фазы CsH_2PO_4

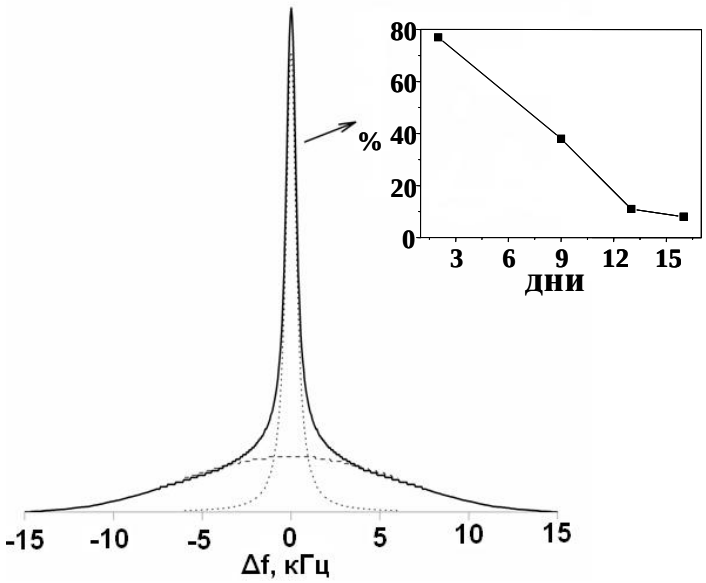
Для образцов в виде спрессованной таблетки характерна более медленная релаксация ВТ фазы, что связано с меньшей поверхностью взаимодействия с парами воды. Показано, что скорость перехода смешанной соли в фазу, изоструктурную НТ модификации CsH_2PO_4 зависит от относительной влажности атмосферы, снижаясь с ее уменьшением. Данные ^{1}H ЯМР при вращении образца под магическим углом для $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.25) (рис. 6(а)) показали одновременное присутствие двух типов протонов, соответствующих наличию двух фаз соединения при комнатной температуре. Причем подтверждено преимущественное существование протонов с высокой подвижностью (более 80%) наряду с небольшим количеством малоподвижных. Аналогично CsH_2PO_4, линии с химическим сдвигом 10.8 м.д. и 14.4 м.д. были отнесены к протонам двух структурно-неэквивалентных водородных связей НТ фазы (рис. 6(а), таблица), 12.9 м.д. – к высокоподвижным протонам суперионной ВТ фазы, однако ее положение отличается от соответствующей величины 11.8 м.д. для кубической фазы CsH_2PO_4 [5], что, вероятно, связано со сжатием элементарной ячейки или перераспределением протонов по всем альтернативным позициям при образовании водородных связей ВТ динамически разупорядоченной кубической фазы.

Аналогично данным РФА, с помощью ^{1}H ЯМР показана замедленная релаксация ВТ фазы в НТ модификацию смешанной соли при длительном хранении на воздухе при комнатной температуре. Спектр ^{1}H ЯМР широких линий $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ (рис. 6(б)) состоит из двух резонансных линий, различающихся по ширине. Широкая линия с полушириной ≈12.7 кГц обусловлена магнитными диполь-дипольными взаимодействиями относительно неподвижных протонов НТ фазы. Более узкая линия с полушириной ~0.7 кГц в



CsH_2PO_4	x=0.25	
10.9	**10.8**	**O(1)-H(1)…O(2)**
14.3	**14.4**	**O(3)-H(2)…O(3)**
11.8	**12.9**	**ВТ фаза**

(а)



(б)

Рис. 6. Спектр ^{1}H ЯМР $Cs(H_2PO_4)_{0.75}(HSO_4)_{0.25}$ (T=25°C): (а) при вращении образца под магическим углом после двух дней хранения (сплошная линия) в сравнении с CsH_2PO_4 (прерывистая линия). (б) Спектр ^{1}H ЯМР широких линий

центре спектра относится к протонам ВТ фазы, для которых дипольные взаимодействия эффективно подавляются за счет быстрой миграции протонов. На вставке рис. 6 представлено изменение интегральной интенсивности узкой линии ВТ фазы в условиях хранения при T=25ºC и RH~30%. Видно, что интегральная интенсивность уменьшается со временем, количественно согласуясь с данными РФА.

Таким образом, исследованные смешанные соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ x=0.15-0.3 представляют сложные гетерогенные системы, в составе которых преобладает ВТ фаза, сосуществующая с небольшими количествами НТ модификации и Cs_2SO_4. Наличие суперионной фазы в $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ обусловливает высокие величины протонной проводимости в диапазоне средних температур. Высокая проводимость наряду с термической устойчивостью в широком температурном диапазоне делает эти электролиты перспективными для использования в электрохимических устройствах в области средних температур.

Физико-химические свойства соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95)

Транспортные, термические свойства и фазовый состав системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ были исследованы в широком диапазоне x=0.01-0.95.

Как следует из рассмотрения $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, введение малых концентраций допирующей добавки, x<0.1, может вызвать значительный рост протонной проводимости.

На дифрактограммах системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.01-0.05 практически не наблюдается изменений, что, по-видимому, связано с образованием твердых растворов со структурой KH_2PO_4. По данным ИК спектроскопии, в этом диапазоне составов имеет место незначительное ослабление системы водородных связей, полоса ~2700 см$^{-1}$ валентных колебаний OH^- групп смещается в область несколько больших частот в сравнении с KH_2PO_4. Данные термического анализа показывают, что содержание адсорбированной воды в замещенных соединениях не превышает исходные соли.

На рис. 7 представлены температурные зависимости протонной проводимости соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, для которых мольная доля введенного $CsHSO_4$, x, не превышала 0.07. В отличие от суперпротонной соли CsH_2PO_4, для

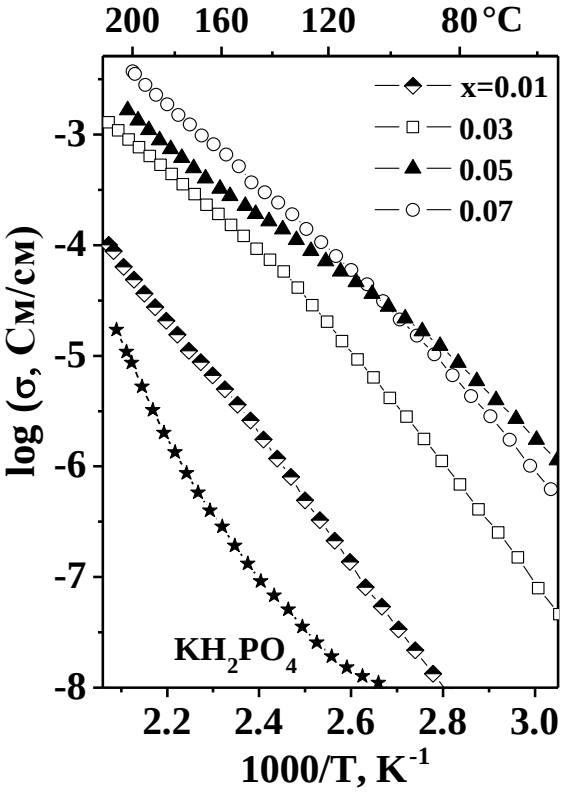


Рис. 7. Проводимость соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0-0.07)

KH_2PO_4 не существует суперионной фазы, и проводимость обусловлена собственными дефектами. Введение малых добавок $CsHSO_4$ ($x \leq 0.05$) значительно влияет на транспортные свойства соединений. Наблюдается увеличение протонной проводимости до 3 порядков величины, несмотря на уменьшение количества протонов при введении добавки $CsHSO_4$. При этом значения энергии активации проводимости составов x=0.01-0.05 близки к значениям для KH_2PO_4. Однако, возникающие нарушения сетки водородных связей вследствие появления свободных позиций для протонов, могут приводить к повышению подвижности протонов и росту проводимости соединений.

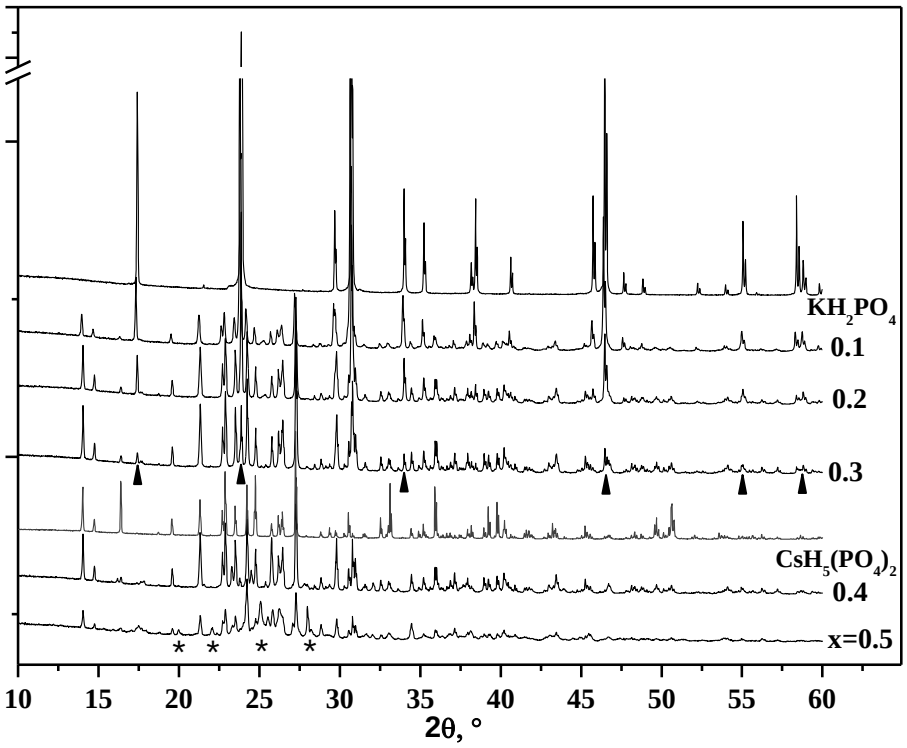


Рис. 8. Рентгенограммы *KH_2PO_4*, $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при *x*=0.1-0.5 и *$CsH_5(PO_4)_2$* (▲- рефлексы *KH_2PO_4*, *– $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$)

При химическом модифицировании KH_2PO_4 введением $CsHSO_4$ в диапазоне составов x=0.1-0.4 (рис. 8) происходит образование новой фазы $CsH_5(PO_4)_2$. При x<0.3 наряду с $CsH_5(PO_4)_2$ сосуществует фаза исходного KH_2PO_4, содержание которой уменьшается с ростом x, при x=0.3-0.4 преимущественно проявляется фаза $CsH_5(PO_4)_2$.

В соответствии с образованием фазы $CsH_5(PO_4)_2$ происходит изменение ИК-спектров соединений (рис. 9). Положение полос поглощения в области водородных связей и фосфатно-сульфатных тетраэдров при x=0.1-0.4 близко к соответствующим полосам поглощения спектра $CsH_5(PO_4)_2$ (рис. 9(а)).

Механизм образования $CsH_5(PO_4)_2$ в исследуемой системе и композита на его основе достаточно сложен. Процесс образования $CsH_5(PO_4)_2$ для состава x=0.1 происходит по реакции (1):

$$0.9\ KH_2PO_4 + 0.1\ CsHSO_4 = 0.7\ KH_2PO_4 + 0.1\ CsH_5(PO_4)_2 + 0.1\ K_2SO_4 \qquad (1)$$

$CsH_5(PO_4)_2$ имеет иную стехиометрию в сравнении с исходными соединениями, однако, как было показано, именно его свойства определяют протонную проводимость и термические характеристики системы при x=0.1-0.5.

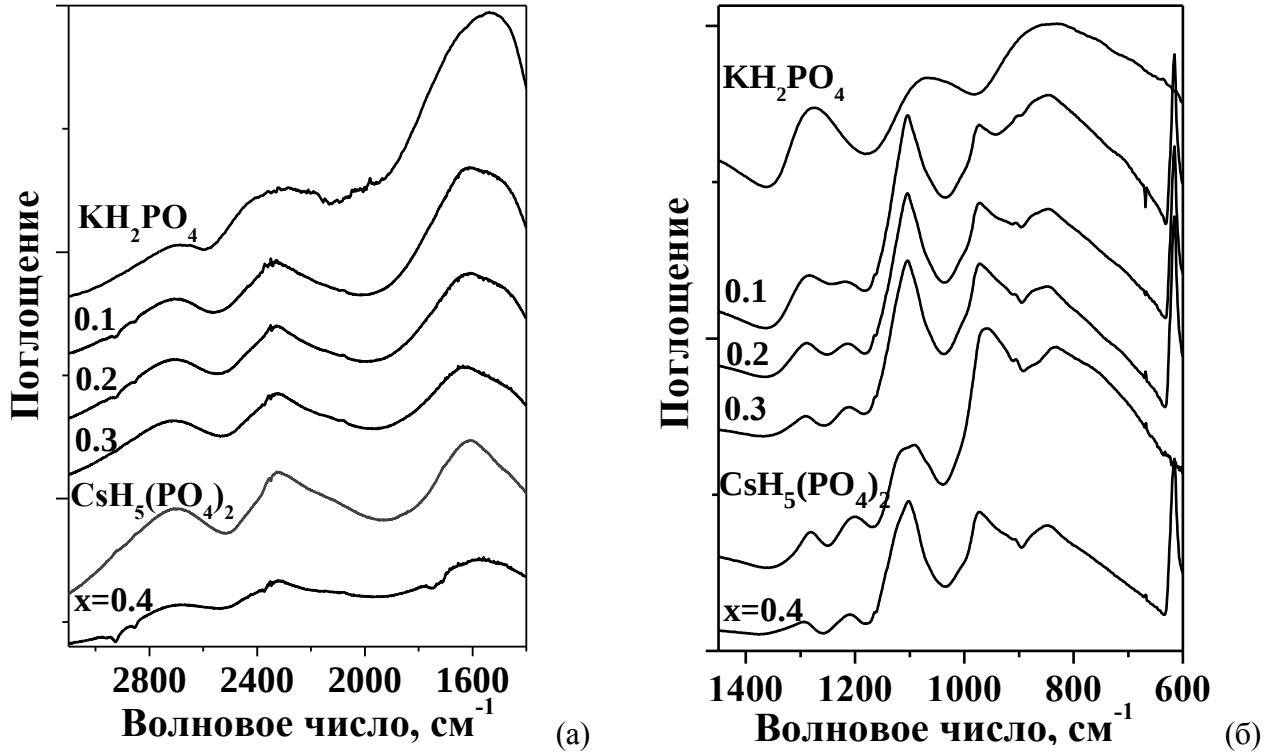
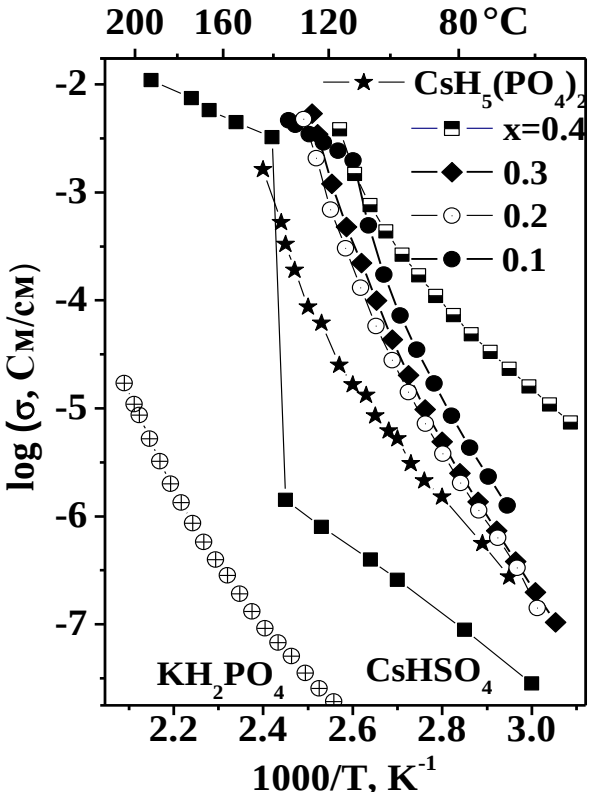


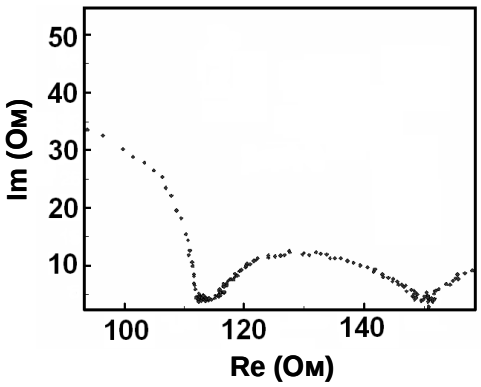
Рис. 9. ИК-спектры KH_2PO_4, $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.1-0.4) и $CsH_5(PO_4)_2$ в области валентных и деформационных колебаний: (а) водородных связей, (б) SO_4/PO_4 – тетраэдров

Температурная зависимость протонной проводимости и ее величины для составов x=0.1-0.4 близки по характеру к индивидуальному $CsH_5(PO_4)_2$ (рис. 10(а)). $CsH_5(PO_4)_2$ характеризуется невысокой проводимостью и высокими значениями эффективной энергии активации. Годограф импеданса (рис. 10(б)) представляет три полуокружности, соответствующие сопротивлениям электролита, межзеренной области и электродным процессам. По-видимому, в диапазоне составов *x*=0.1-0.4 образуется своего рода композиционная система, в которой $CsH_5(PO_4)_2$ с относительно низкой температурой плавления ($T_{пл}$=151.6°C) равномерно распределяется по границам зерен термически более устойчивой матрицы из KH_2PO_4 и K_2SO_4. Это и обусловливает достаточно низкое зернограничное сопротивление, несмотря на малое содержание $CsH_5(PO_4)_2$, и высокие величины проводимости, причем значения проводимости композитов в области составов x=0.2-0.4 слабо зависят от содержания добавки. Наряду с изменениями структурных и транспортных свойств наблюдается изменение и термической устойчивости образующихся фаз. Показано, что соединения с x=0.1-0.4 характеризуются меньшей термической устойчивостью (T~150°C), вследствие дегидратации соли при температурах, близких к плавлению.

Рассмотрим физико-химические свойства системы при бóльших значениях x, что фактически соответствует введению добавки KH_2PO_4 в $CsHSO_4$.



(а)



(б)

Рис. 10. Температурные зависимости проводимости $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (*x*=0.1-0.4), исходных солей *$CsHSO_4$, KH_2PO_4* и *$CsH_5(PO_4)_2$ (а).* Годограф импеданса, x=0.1 (T=135°C) (б)

При химическом модифицировании $CsHSO_4$ малой добавкой KH_2PO_4 (x=0.95) данные РФА (рис. 11) показывают появление на фоне рефлексов исходной соли $CsHSO_4$ новой фазы смешанной соли со структурой наиболее близкой к кристаллографическим данным для $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), которая сохраняется вплоть до x=0.6. При мольных долях x=0.7-0.8 наблюдается единственная фаза К-содержащей смешанной соли. Для сравнения свойств и определения структурных параметров из водных растворов были выращены кристаллы состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7), по стехиометрии близкие к смешанной соли цезия $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$. Показано, что данные РФА и величины протонной проводимости соединения близки β-модификации смешанной соли $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c) [6]. С помощью монокристального рентгеноструктурного анализа удалось определить параметры элементарной ячейки соли $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$: a=19.7999(7) Å, b=7.8266(3) Å, c=9.0352(5) Å, β=100.388(14)°, *Z*= 4.

Проводимость ВТ фазы для исследуемых соединений в диапазоне x=0.6-0.95 остается близкой к $CsHSO_4$ (рис. 12). НТ проводимость существенно зависит от состава и возрастает более чем на 2 порядка с ростом доли KH_2PO_4. Для соединений характерно наличие суперионного фазового перехода, температура которого зависит от доли KH_2PO_4 и снижается с ростом его содержания. Так, при x=0.5 температура суперионного фазового перехода снижается (~30°C) в сравнении с исходным $CsHSO_4$, область существования суперионной фазы расширяется. Рост проводимости при x=0.5-0.95 обусловлен

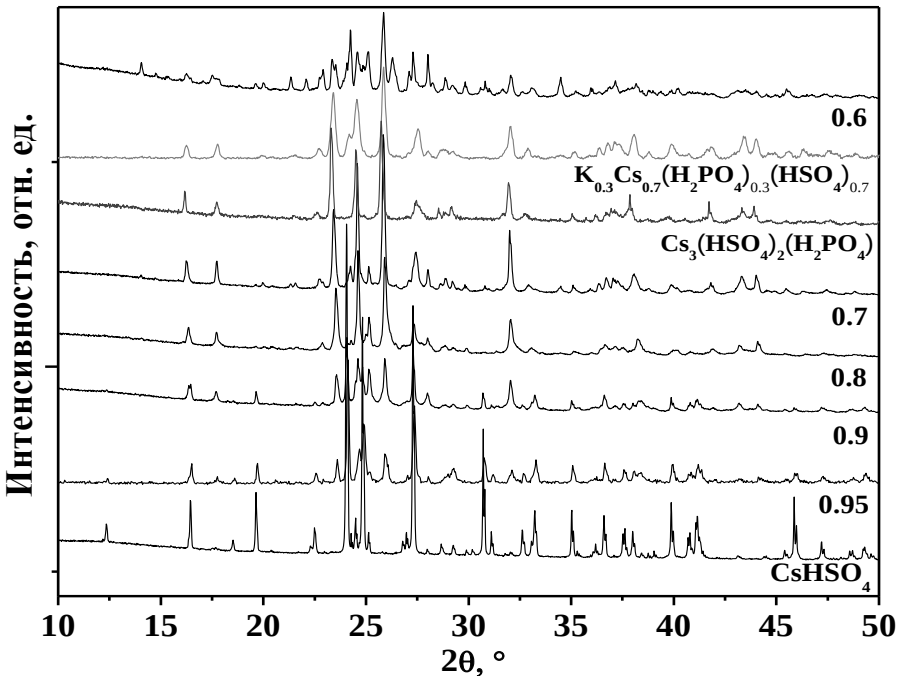


Рис. 11. Рентгенограммы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.6-0.95), *$CsHSO_4$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$* и $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ *(x=0.7)*, синтезированного в виде монокристалла

формированием разупорядоченных K^+-содержащих фаз на основе соединения β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), характеризующегося достаточно широким диапазоном существования при варьировании соотношения SO_4/PO_4 тетераэдров. НТ проводимость в данном диапазоне составов значительно превышает исходные KH_2PO_4, $CsHSO_4$ и смешанную соль $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$.

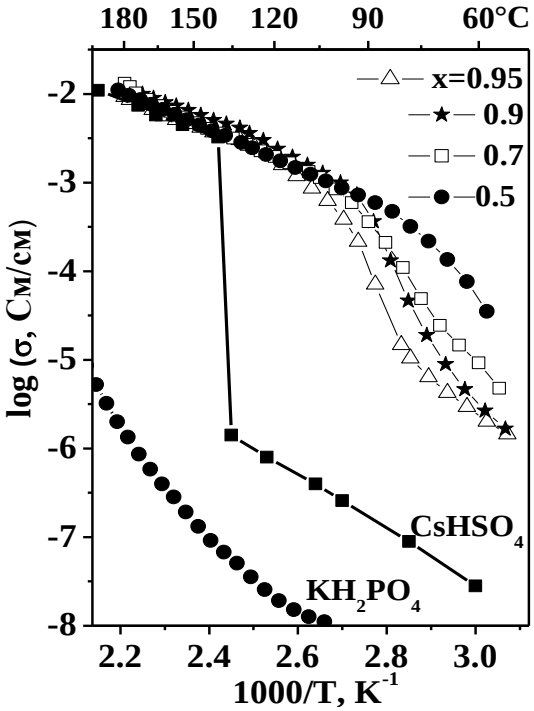


Рис. 12. Температурные зависимости проводимости $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.5-0.95) и исходных солей.

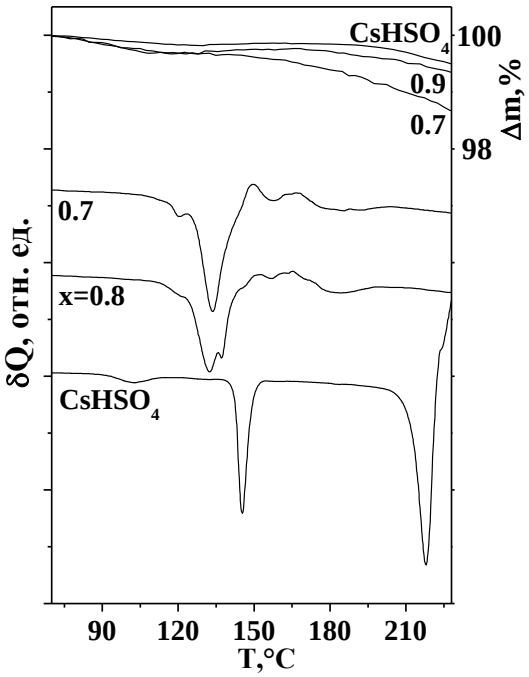


Рис. 13. Данные ДСК и ТГ для $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.7-0.9) (режим нагрева 10 град/мин)

Данные ДСК (рис. 13) хорошо согласуются с данными проводимости (рис. 12). С уменьшением доли HSO_4^- для соединений в диапазоне составов x=0.7-0.9 проявляется тенденция к снижению температуры суперионного фазового перехода, что наблюдается и для смешанных солей цезия $Cs_m(H_2PO_4)_n(HSO_4)_p$ различных составов. Эндоэффекты на кривых ДСК, связанные с фазовыми переходами и дегидратацией, уширяются с ростом доли KH_2PO_4, смещаются в область более низких температур. Для состава x=0.7, по стехиометрии наиболее близкого к $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, происходит уменьшение температуры суперионного фазового перехода на ~5 градусов. Сравнение термических свойств показывает, что составы с большим содержанием $CsHSO_4$ (x~0.9) (рис. 13) наименее подвержены дегидратации и наиболее стабильны.

На рис. 14 представлены итоговые данные изотерм проводимости исследуемой системы и соответствующего им фазового состава. При варьировании мольной доли $CsHSO_4$ в диапазоне x=0.01-0.95 наблюдается изменение фазового состава соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$, причем можно выделить две области составов: с x=0.05-0.5 и x=0.6-0.95, где свойства системы определяются образованием преимущественно $CsH_5(PO_4)_2$ и K-содержащей фазы, изоструктурной β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c), соответственно. Образующиеся фазы существенно влияют на физико-химические, электротранспортные свойства и термическую устойчивость. Во всей изученной области составов смешанные соли $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ обладают более высокими значениями НТ проводимости в сравнении с индивидуальными исходными солями, что является весьма важным фактом и создает перспективы для дальнейших исследований соединений в качестве протонных мембран в среднетемпературном диапазоне.

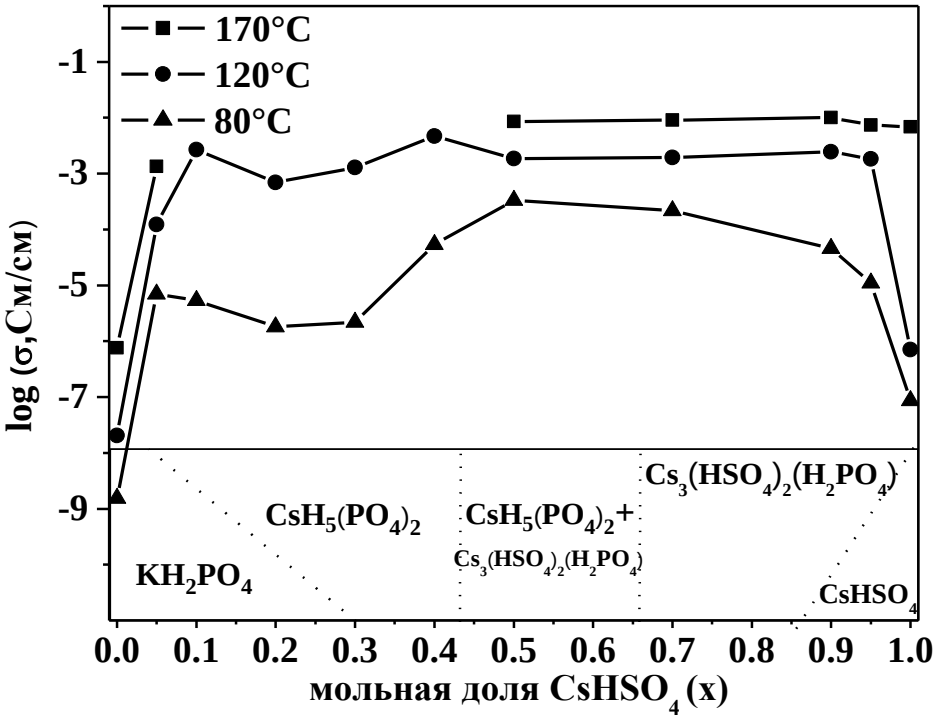


Рис. 14. Изотерма электропроводности соединений $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при температурах 170, 120 и 80°C

Композиционные электролиты

С целью улучшения транспортных, механических и термических характеристик соединений были исследованы композиционные электролиты на основе ряда солей с высокодисперсными добавками. По результатам изучения системы $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ оптимальными свойствами обладали составы с x=0.7-0.9 при формировании соединения со структурой $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, определяющего высокую протонную проводимость, и x≤0.1, где имел место рост проводимости на 2 порядка при сохранении структуры KH_2PO_4. В качестве гетерогенного компонента был использован SiO_2 с однороднопористой структурой, $S_{уд}$=300 м^2/г и размером пор, $R_{пор.}$=70Å, а также SiO_2 с каркасной упорядоченной структурой и сквозными цилиндрическими порами с гексагональным упорядочением, $R_{пор}$~ 75Å, $S_{уд}$=520 м^2/г.

В области составов x≤0.1 в композитах $(1-y)K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$–$ySiO_2$ обнаружено сильное интерфейсное взаимодействие компонентов, приводящее к ускорению дегидратации соли и низким величинам проводимости систем.

Данные РФА композитов $(1-y)\{K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x\}$-$ySiO_2$ при x=0.7-0.9 показали, что взаимодействия соли и высокодисперсной матрицы в данной области составов не происходит, реализуется фаза, изоструктурная $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c) и наблюдается рост НТ проводимости на 0.5-1

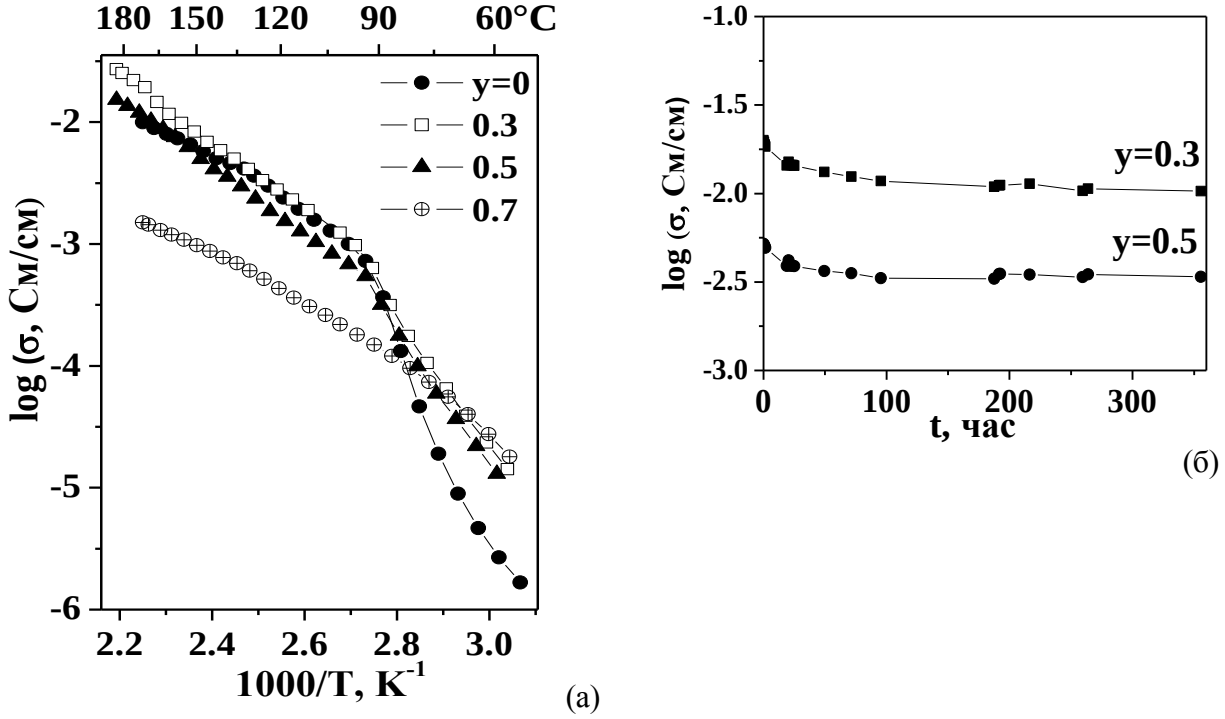


Рис. 15. Температурная зависимость проводимости композитов различных составов *(1-y)*$\{K_{0.1}Cs_{0.9}(H_2PO_4)_{0.1}(HSO_4)_{0.9}\}$-*ySiO2* ($S_{уд}$=300 м^2/г, $R_{пор.}$=70Å) (а). Проводимость композитов (y=0.3, 0.5) от времени выдержки, T=180°C (б)

порядок величины (рис. 15(а)). При росте доли добавки SiO_2 (y>0.5) происходит снижение ВТ проводимости вследствие эффекта перколяции “проводник-изолятор”. Суперионный фазовый переход смещается в область более низких температур, становится слабо выраженным и исчезает при y>0.7. Показана стабильность значений проводимости ~10^{-2} См/см в условиях длительной

изотермической выдержки при 180°С (рис. 15(б)), что создает перспективу для практического применения в качестве протонных мембран.

Выводы

1. Исследованы соединения на основе кислых солей щелочных металлов $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.3) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x=0.01-0.95); определен их фазовый состав и электротранспортные характеристики.
2. Впервые для систем $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x<0.1) и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ (x<0.05) выявлено существенное влияние малых добавок на электротранспортные свойства CsH_2PO_4, KH_2PO_4 и обнаружен значительный рост низкотемпературной протонной проводимости при сохранении кристаллической структуры исходной фазы, связанный с незначительным ослаблением системы водородных связей и увеличением подвижности протонов.
3. Впервые установлены особенности структурных изменений смешанной соли $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ при x=0.15-0.3. Обнаружен эффект стабилизации высокотемпературной фазы, изоструктурной CsH_2PO_4 (Pm3m), вплоть до комнатной температуры. Показано существенное влияние влажности на кинетику релаксации высокотемпературной фазы при низких температурах.
4. Показано, что частичное замещение $H_2PO_4^-$ на HSO_4^- в CsH_2PO_4 в области составов x=0.01-0.3 приводит к росту низкотемпературной проводимости на 1-4 порядка величины и исчезновению суперионного фазового перехода при x≥0.15. Показана стабильность высоких значений проводимости (10^{-2} См/см) при 200°С в длительных испытаниях при низкой влажности.
5. Показано, что в системе $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.05-0.5 формируются композиты сложного состава с различным содержанием образующейся фазы $CsH_5(PO_4)_2$ ($P2_1/c$), которая определяет их электротранспортные и термические свойства.
6. Показано, что система $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в области составов x=0.5-0.95 существует в виде разупорядоченной высокопроводящей калий-содержащей фазы, изоструктурной β-$Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (C2/c). Низкотемпературная протонная проводимость соединений превышает исходные соли $CsHSO_4$, KH_2PO_4 и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ до 2-3 порядков величины и зависит от состава, с максимумом при x=0.7. Определены параметры элементарной ячейки нового соединения состава $K_{0.3}Cs_{0.7}(H_2PO_4)_{0.3}(HSO_4)_{0.7}$ (x=0.7).
7. Определены наиболее высокопроводящие составы композиционных электролитов на основе диоксида кремния и $K_{1-x}Cs_x(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ в диапазоне составов x=0.7-0.9. Показана стабильность значений проводимости 10^{-2} См/см в условиях длительной изотермической выдержки композитов при 180°С при низкой влажности атмосферы, что создает перспективу для их практического применения.

Список цитируемой литературы

1. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. В 2 т. Т.2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун.-та, 2010. – 1000 с.
2. Colomban, Ph. Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices - Cambridge / Ph. Colomban // Cambridge Univ. Press, 1992. – 581 p.
3. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, A.N. Khodan et. al // Solid State Ionics. – 2005. –V. 176. - №39–40. - P. 2871–2874.
4. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization / D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Science. - 2004. - V. 303(5654). - P. 68–70.
5. Understanding the conduction mechanism of the protonic conductor CsH_2PO_4 by solid-state NMR spectroscopy / G. Kim, F. Blanc, Y.-Y. Hu, C. P. Grey // J. Phys. Chem. C. - 2013. – V. 117. – P. 6504−6515.
6. Haile, S.M. Structure and vibrational spectrum of β-$Cs_3(HSO_4)_2[H_{2-2x}(P_{1-2x}, S_x)O_4]$ (x~0.5), a new superprotonic conductor, and a comparison with α - $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ / S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen // J. Solid State Chem. - 1998. - V. 139. - P. 373-387

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Багрянцева, И.Н. Транспортные и структурные свойства соединений состава $(1–x)CsHSO_4–xKH_2PO_4$ / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. - № 5. - С. 654–660.
2. Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе $CsH_2PO_4–CsHSO_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Неорганические материалы. 2012. – Т. 48. - № 2. - С. 231–238.
3. Bagryantseva, I.N. Transport and structural properties of $(1−x)CsHSO_4–xKH_2PO_4$ mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. - V. 225. - P. 250–254.
4. Багрянцева, И.Н. Особенности структурных и транспортных свойств соединений в системе $CsHSO_4$-KH_2PO_4 с высоким содержанием дигидрофосфата калия / И.Н. Багрянцева, Л.А. Дунюшкина, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2013. – Т.49. - № 1. - С. 57-63.

Тезисы докладов:

1. Багрянцева, И.Н. Исследование транспортных и термических свойств соединений состава $(1-x)CsHSO_4$-xKH_2PO_4 / И.Н. Багрянцева // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLVIII Межд. научн. студ. конф. 10-14 апреля 2010 г. – Новосибирск, 2010. - С. 169.
2. Багрянцева, И.Н. Исследование транспортных и термических свойств соединений состава $(1-x)CsHSO_4$-xKH_2PO_4 / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. X Межд. Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 14-16 июня 2010). - Черноголовка, 2010. - С.140.
3. Багрянцева, И.Н. Среднетемпературные протонные мембраны для электрохимических устройств / И.Н. Багрянцева // Тезисы докл. X Межд.

Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 14-16 июня 2010). – Черноголовка, 2010. - С. 208.
4. Багрянцева, И.Н. Особенности транспортных и структурных свойств соединений состава (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. V Рос. конф. «Фундаментальные проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 22-24 ноября 2010). - СПб. 2010.- С. 98.
5. Багрянцева, И.Н. Среднетемпературные протонные мембраны для электрохимических устройств / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы Всерос. научн. конф. молодых ученых «Наука, технологии, инновации». (Новосибирск, 3-5 декабря 2010). – Новосибирск, 2010. Ч. I. - С. 167-168.
6. Багрянцева, И.Н. Исследование транспортных и термических свойств соединений состава (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 / И.Н. Багрянцева // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLIX Межд. научн. студ. конф. 16-20 апреля 2011. – Новосибирск, 2011. - С. 169.
7. Bagryantseva, I.N. Transport and structural properties of (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Abstracts 18-th Int. Conf. Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 3-8 July 2011). – Warsaw, 2011. - P.310.
8. Багрянцева, И.Н. Среднетемпературные протонные мембраны для электрохимических устройств / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы Молодежной школы-конф. “Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем” (Новосибирск, 22-23 сентября 2011). – Новосибирск, 2011. - С. 16.
9. Багрянцева, И.Н. Транспортные и структурные свойства соединений состава (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы 7-ой Рос. конф. «Фундаментальные проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 21-23 ноября 2011). – СПб, 2011. - С. 98.
10. Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперионной проводимостью в системе CsH_2PO_4-$CsHSO_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Тезисы 7-ой Рос. конф. «Фундаментальные проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 21-23 ноября 2011). – СПб, 2011. - С. 73.
11. Bagryantseva, I.N. Analysis of phase composition and transport properties in (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 system / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Abstracts X Int. Symp. «Systems with fast ion transport» (Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012). - Chernogolovka, 2012. - P. 93.
12. Bagryantseva, I.N. Transport properties of composite proton electrolytes based on (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Abstracts X Int. Symp. «Systems with fast ion transport» (Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012). – Chernogolovka, 2012. - P. 92.
13. Ponomareva, V.G. Superprotonic solid solutions in CsH_2PO_4–$CsHSO_4$ system / V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva // Abstracts X Int. Symp. «Systems with fast ion transport» (Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012).– Chernogolovka, 2012. - P. 41.

14. Пономарева, В.Г. Исследование смешанных соединений в системах CsH_2PO_4-$CsHSO_4$ и KH_2PO_4-$CsHSO_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Тезисы докл. 11-го Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 5-8 июля 2012). – Черноголовка, 2012. - С.62-63.
15. Ponomareva, V.G. Superprotonic CsH_2PO_4–$CsHSO_4$ solid solutions / V.G. Ponomareva, I. N. Bagryantseva // Abstracts 16 Int. Conf. «Solid State Protonic Conductors» (Grenoble, France, 10-14 September). – Grenoble, 2012. - P. 153.
16. Bagryantseva, I.N. Transport and structural properties of (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 mixed compounds / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Abstracts 16 Int. Conf. «Solid State Protonic Conductors» (Grenoble, France, 10-14 September 2012). – Grenoble, 2013. - P. 48.
17. Bagryantseva, I.N. Composite proton electrolytes based on (1-x)$CsHSO_4$-xKH_2PO_4 synthesized by mechanochemical activation / I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva // Abstracts IV Int. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 25-28 June 2013). – Novosibirsk, 2013. - P. 106.
18. Ponomareva, V.G. Superproton conductivity and spectroscopy studies in $Cs(H_2PO_4)_{1-x}(HSO_4)_x$ system / V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva // Abstracts IV Int. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 25-28 June 2013). – Novosibirsk, 2013. - P. 188.
19. Багрянцева, И.Н. Исследование смешанных соединений в системах CsH_2PO_4-$CsHSO_4$ / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. XVI Рос. конф. (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 16-20 сентября 2013). - Екатеринбург, 2013. Т.2. - С. 14.
20. Багрянцева, И.Н. Исследование смешанных соединений в системах CsH_2PO_4-$CsHSO_4$ / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. XVI Рос. конф. (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 16-20 сентября 2013). - Екатеринбург, 2013. Т.2. - С. 15.
21. Багрянцева, И.Н. Исследование фазового состава и проводимости смешанных соединений $(MH_2PO_4)_{(1-x)}(CsHSO_4)_x$ (M=Cs, K) / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. Рос. конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 11-14 ноября 2013). – СПб, 2013. - С. 136.