На правах рукописи

Марцинкевич Владислав Викторович

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО И ПРОТОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ

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: Анимица Ирина Евгеньевна
доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой неорганической химии Института естественных наук ФГАОУ ВПО Уральского Федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Мороз Николай Клавдиевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук г. Черноголовка Московской области

Защита состоится 9 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 « 20 » мая 2014 г.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ионные соединения с высокой подвижностью протона (твердые протонные электролиты) занимают особое место среди твердых электролитов в силу уникальности носителя тока, а также благодаря широким возможностям их практического использования в качестве мембран электрохимических устройств. Количество материалов, кристаллических и аморфных, органических и неорганических, где протонный транспорт играет ведущую роль, непрерывно растет. Однако известные на сегодняшний день электролиты не в достаточной мере отвечают всему комплексу требований, предъявляемых к высокотехнологичным материалам. Соединения со структурно-разупорядоченными фазами $M_nH_m(XO_4)$ (где M=Cs, Rb, K и NH_4^+, X=S, Se, P и As), для которых характерна высокая проводимость при средних температурах, являются одним из наиболее перспективных классов протонных электролитов. Быстрый протонный перенос в таких системах связывают с высокой симметрией аниона, возможностью вращения тетраэдрических SO_4 анионов и оптимальной энергией сетки водородных связей.

Среди соединений данного семейства наиболее высокие величины суперионной проводимости проявляют $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4, а также смешанные соли на их основе.

Двойные соли на основе CsH_2PO_4 с замещением по катиону ранее не были систематически исследованы. Изучение систем $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, представляет фундаментальный интерес с точки зрения понимания кристаллохимических факторов, влияющих на суперионный характер проводимости и фазовые переходы, а также может оказаться важным в практическом плане для использования в различного рода электрохимических устройствах.

Кроме того, незначительные отклонения от стехиометрического состава, как при избытке, так и недостатке протонов в CsH_2PO_4, очевидно, могут оказывать существенное влияние на транспортные свойства. Проблема изучения электротранспортных и термических свойств вблизи стехиометрического по протонам состава для кислых солей щелочных металлов типа MH_2PO_4 практически не исследована.

Целью работы является синтез двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (где M=Na, K, Rb), $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ и изучение влияния катионного замещения на электротранспортные, структурные, термодинамические свойства протонных электролитов, а также исследование физико-химических свойств CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ вблизи стехиометрического состава по протонам.

Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

1. Синтез двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$.
2. Анализ структурных свойств, исследование области существования твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ и определение параметров их кристаллической решетки.

3. Изучение электротранспортных и термических свойств $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb, и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$.
4. Сравнительный анализ свойств двойных солей и установление зависимости электропроводящих характеристик и температуры суперионного фазового перехода от вводимого типа вводимого катиона и состава электролита.
5. Изучение структурных, электротранспортных и термических свойств соединений CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ с малыми отклонениями от стехиометрического состава по протонам.

Научная новизна работы

1. Впервые синтезированы соединения $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ и установлена их структура.
2. Показано существование непрерывного ряда твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ со структурой CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) с уменьшением параметров элементарной ячейки при комнатной температуре. Твердые растворы $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ с замещением M=Rb существуют в широкой области составов, x=0-0.9; для M=K – при x=0-0.3; для M=Na – при x=0-0.2. Область твердых растворов $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ ограничена x=0-0.1. В высокотемпературной области показано образование твердых растворов $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x=0-0.4, изоструктурных кубической фазе CsH_2PO_4 (Pm-3m) с уменьшением параметров ячейки.
3. Проведен анализ электротранспортных и термических свойств двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb, и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$. Выявлена высокая протонная проводимость двойных солей и ее взаимосвязь с долей катионной добавки.
4. Показано существенное влияние незначительных отклонений стехиометрического состава по протонам в CsH_2PO_4 и двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ на транспортные и термические свойства. В соединениях с недостатком кислотных центров обнаружено повышение низкотемпературной проводимости и термической стабильности в высокотемпературной фазе в условиях низкой влажности.

Практическое значение работы

1. Получены новые данные по кристаллическим структурам двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$. Структурные данные по двойным солям $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x=0.1 и x=0.4 включены в базу данных ICDD.
2. Показано значительное влияние малых отклонений стехиометрии протонов в CsH_2PO_4 и двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ на транспортные и термические свойства, что необходимо учитывать при их использовании в качестве мембраны в электрохимических устройствах.
3. Обнаружена повышенная термическая устойчивость суперионной фазы в условиях низкой влажности для ряда составов, что создает перспективы их использования в качестве протонных мембран.

На защиту выносятся

1. Данные о параметрах кристаллической структуры и области существования твердых растворов двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb, и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$.
2. Экспериментальные результаты комплексного исследования транспортных и термических свойств двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Na, K, Rb, и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ различных составов в области существования твердых растворов.
3. Влияние малых отклонений кислотно-основных свойств от стехиометрического состава на электротранспортные и термические свойства CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях: XIV Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2007); XLV, XLVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2007, 2008); 2-ой научной школе «Использование импедансметрии в электрохимических исследованиях» (Черноголовка, 2008); IX, X Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008, 2010); 5-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009); X International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар, 2010); 18 International Conference «Solid State Ionics» (Варшава, Польша, 2011); 16 International Conference «Solid State Protonic Conductors» (Гренобль, Франция, 2012).

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 № 14У/03-10 (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. Эксперименты, связанные с синтезом образцов и электрохимическими исследованиями, проведены лично автором. Автор принимал активное участие в выборе методов исследования, обработке и интерпретации 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 13 публикациях, в том числе в 4 статьях, входящих в список ВАК, и 9 тезисах докладов российских и зарубежных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста, включая 53 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 133 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбора темы, сформулирована цель работы, представлены научная и практическая значимость работы.

В **первой главе** дан краткий литературный обзор семейства кислых солей щелочных металлов, влияния на их свойства водородных связей, представлены механизмы протонного переноса. Рассмотрены особенности кристаллических структур исследуемых кислых солей, их физические и химические свойства. Проанализированы имеющиеся данные по смешанным и двойным солям данного семейства на основе CsH_2PO_4 и $CsHSO_4$.

Во **второй главе** описаны методики синтеза исходных и двойных солей, экспериментальные методы исследования, использованные в работе. Кристаллы исходных солей MH_2PO_4, где M=Cs, Rb, Cs_2HPO_4 $CsH_5(PO_4)_2$, а также двойных солей, были получены методом изотермического испарения из водных растворов. Кроме того, двойные соли получали перекристаллизацией из водных растворов соответствующих дигидрофосфатов и механическим смешением с последующим прогревом. Соотношение катионов в образцах определяли при использовании совокупности атомно-абсорбционного метода и эмиссионной пламенной фотометрии, содержание $H_2PO_4^-$ - дифференциальным фотоколориметрическим методом.

Рентгенофазовый анализ был использован для установления фазового состава образцов, определения параметров элементарной ячейки и выполнен на дифрактометрах Bruker D8 Advance, ДРОН-3 (CuK_α-излучение, λ=1.5418). Параметры элементарной ячейки рассчитаны по программам IK и TOPAS.

Для исследования локального окружения ионов применялись методы ИК и КР спектроскопии с использованием Digilab Excalibur 3100 с приставкой НПВО с ZnSe кристаллом в диапазоне частот 4000–600 $см^{-1}$ и спектрометра BRUKER RFS 100/S в области 100–3600 $см^{-1}$; для возбуждения спектра использовалась линия 1064 нм Nd-YAG лазера.

Термические свойства характеризовались данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) и получены на NETZSCH STA 449C (режим нагрева 10°C/мин, аргон, воздух) и термоаналитическом комплексе - синхронном термоанализаторе STA 449 F/1/1 JUPITER, Netzsch (3°C/мин, аргон).

Электропроводность двойных солей, спрессованных в виде таблеток с серебряными электродами, измерялась при помощи импедансметрии (RLC-1/2008 (ИПУ)) в интервале частот 0.1 Гц до 3 МГц по двухэлектродной схеме в режиме охлаждения со скоростью 1-2 град/мин или в изотермических условиях на воздухе при относительной влажности 10-15%.

<u>Третья глава</u> посвящена определению кристаллической структуры образующихся фаз, области их существования, транспортных и термических свойств двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Na, K, Rb) и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, а также исследованию физико-химических свойств CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ вблизи стехиометрического состава по протонам.

С этой целью были исследованы двойные соли на основе дигидрофосфата цезия, модифицированного катионами щелочных металлов Na^+, K^+ и Rb^+. Рентгенограммы двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ различных составов при комнатной температуре представлены на рис. 1. Видно, что при гомогенном замещении сохраняется моноклинная ($P2_1/m$) структура дигидрофосфата цезия с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки. Однако, если в $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ твердые растворы существуют в широком диапазоне составов (x=0-0.9) при монотонном уменьшении параметров элементарной ячейки, то для $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ и $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ область существования твердых растворов ограничена и составляет x=0-0.2 и x=0-0.3, соответственно. При дальнейшем росте мольной доли введенного катиона, x, появляются дополнительные рефлексы индивидуальных фаз NaH_2PO_4 и KH_2PO_4.

Такой характер поведения систем связан с размерами вводимых катионов

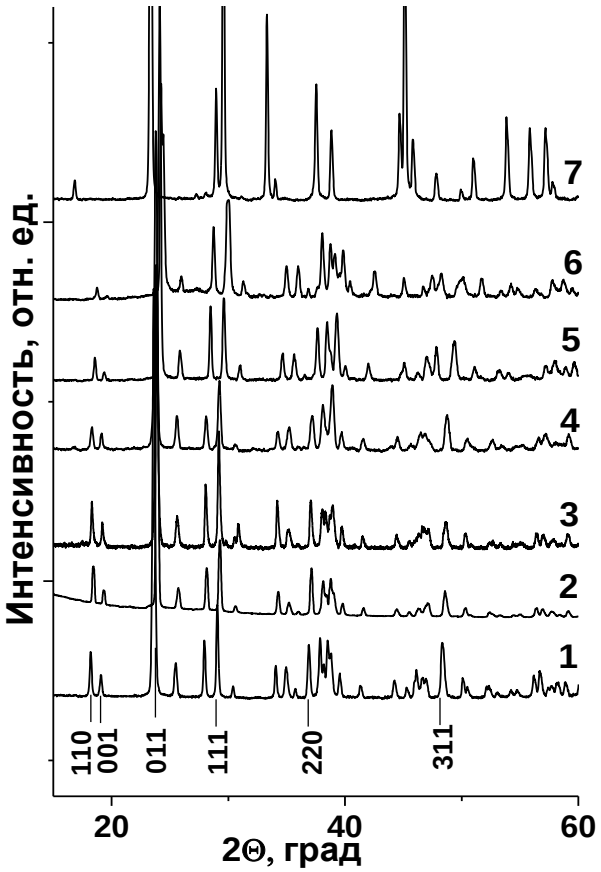


Рис 1. Рентгенограммы CsH_2PO_4 (1), $Cs_{0.8}Na_{0.2}H_2PO_4$ (2), $Cs_{0.7}K_{0.3}H_2PO_4$ (3), $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x: x=0.3 (4); 0.6 (5); 0,9 (6) и RbH_2PO_4 (7).

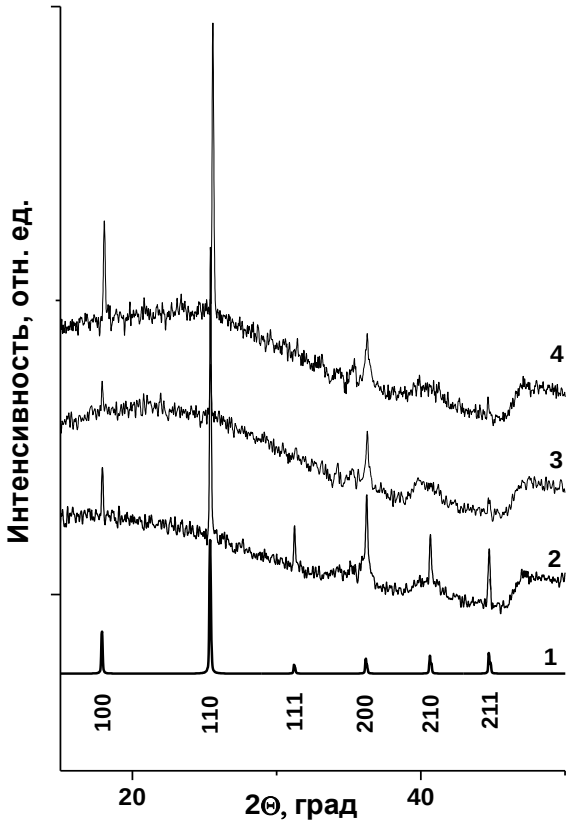


Рис. 2. Рентгенограммы суперионной фазы CsH_2PO_4 [1] (1) и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x=0.1 (2); 0.2 (2); 0.4 (4).

и структурными особенностями фаз исходных солей. Эффективный размер катионов существенно отличен и равен 1,18, 1,51, 1,61, 1,74 Å (по Шеннону)

для Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+, соответственно, что определяет более узкую область существования твердых растворов с ионами натрия и калия. Существованию Rb-замещенных твердых растворов в столь широкой области составов способствует наличие у RbH_2PO_4 фазового перехода при ~79ºС в моноклинную фазу ($P2_1/c$), подобную $P2_1/m$ в CsH_2PO_4. Данные по кристаллическим структурам двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ включены в базу данных ICDD.

Сравнение данных показывает, что параметры элементарной ячейки двойных солей с частичным замещением Cs^+ на Na^+, K^+ и Rb^+ (таблица 1) уменьшаются, как с изменением размера вводимого катиона в ряду Rb – K – Na, так и с увеличением доли катиона.

Таблица 1. Сравнение параметров элементарной ячейки CsH_2PO_4, $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$, $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ и $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ близких составов.

Соединение	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, º	V, Å^3
CsH_2PO_4	7.9109(2)	6.3898(3)	4.8805(2)	107.713(2)	235.01
$Cs_{0,9}Na_{0,1}H_2PO_4$	7.8712(1)	6.3709(2)	4.8651(1)	107.653(3)	232.48
$Cs_{0,8}Na_{0,2}H_2PO_4$	7.8114(2)	6.3244(1)	4.8497(2)	107.69(2)	228.25
$Cs_{0,9}K_{0,1}H_2PO_4$	7.8796(2)	6.3725(2)	4.8744(2)	107.695(2)	233.18
$Cs_{0,7}K_{0,3}H_2PO_4$	7.8221(6)	6.2423(4)	4.8272(4)	107.90(4)	224.30
$Cs_{0,9}Rb_{0,1}H_2PO_4$	7.8921(3)	6.3785(2)	4.8776(1)	107.84(1)	233.73
$Cs_{0,7}Rb_{0,3}H_2PO_4$	7.8373(3)	6.3334(2)	4.8541(1)	108.02(2)	229.12

Из таблицы 1 видно, что объем и параметры элементарной ячейки уменьшаются, угол *β* растет, причем изменение параметра *c* несколько меньше изменения параметров *a* и *b*. При таком характере наблюдаемых изменений можно ожидать уменьшения различия в длине неэквивалентных водородных связей вдоль осей *a* и *c* кристаллической структуры CsH_2PO_4 ($P2_1/m$).

Данные рентгенофазового анализа $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$, x=0.03-0.4 при 240ºС показывают наличие твердых растворов на основе высокотемпературной фазы CsH_2PO_4 (Pm3m) [1] с постепенным уменьшением параметра *a* (рис. 2). Данные по параметрам элементарной ячейки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры ячейки высокотемпературной фазы $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ различных составов при T= 240 ºС.

Доля Rb^+	*a*, Å	V, Å^3
0	4.961	122.10
0.1	4.9561(1)	121.74
0.2	4.952(2)	121.43
0.4	4.946(8)	120.96

В исследуемых системах объемы элементарных ячеек моноклинной (и кубической для Rb-аналогов) фазы снижаются с ростом доли заместителя. Уменьшение параметров и объема элементарных ячеек согласуется с законом Вегарда и зависит в большей степени от радиуса катиона.

Для CsH_2PO_4 температуры суперионного фазового перехода и начала дегидратации близки (~230°C), эндоэффект при 345°C соответствует плавлению. Данные ДСК и ТГ (рис. 3) показывают, что в двойных солях меняется характер и температуры эндоэффектов суперионного фазового перехода и дегидратации. Процесс потери веса для индивидуальных дигидрофосфатов щелочных металлов характеризуется ярко выраженной двустадийностью, соответствующей двум стадиям дегидратации с образованием дигидропирофосфата и метафосфата щелочного металла, соответственно. Суммарная потеря веса индивидуальных солей составляет 15.0% для NaH_2PO_4, 13.0% для KH_2PO_4, 9.9% для RbH_2PO_4 и 7.8% для CsH_2PO_4, что согласуется с теоретически возможными значениями по двум стадиям дегидратации. Эндоэффект, связанный с дегидратацией и плавлением двойной соли $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$, смещается в область более низких температур (190°C) и предшествует суперионному переходу. В двойных солях $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ процессы дегидратации и суперионный фазовый переход наблюдаются при близких температурах, и сделать вывод об изменении температуры фазового перехода можно только по смещению максимума пика эндоэффекта, ему соответствующего. Для $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ (x=0.1-0.3) эндоэффект, относящийся к дегидратации, смещается в область более низких температур, ~200-210°C. Температура суперионного фазового перехода $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ также незначительно смещается в область более низких температур и составляет ~225°C (x=0.3). Таким образом, для $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ наблюдается сдвиг диапазона существования кубической фазы в область более низких температур с ростом доли катионов M^+ и более узкий интервал ее стабильности вследствие снижения температуры дегидратации.

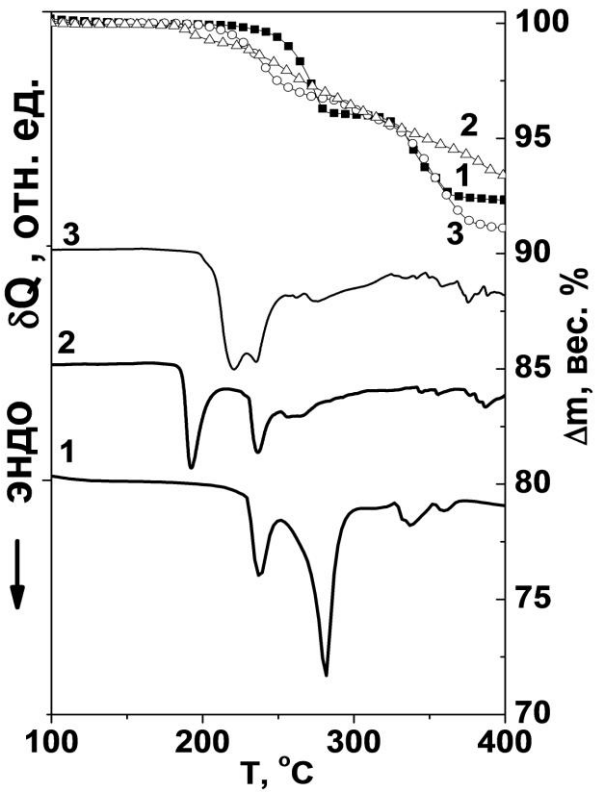


Рис. 3. Данные ДСК и ТГ CsH_2PO_4 (1), $Cs_{0,8}Na_{0.2}H_2PO_4$ (2) и $Cs_{0,7}K_{0.3}H_2PO_4$ (3) (воздух, 10°C/мин).

В двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ также меняется характер фазового перехода и его температура при изменении доли рубидия (рис. 4). При x=0-0.3 проявляется тенденция слияния пиков дегидратации и фазового перехода на кривых ДСК, что делает определение температур данных процессов затруднительным. Для уточнения температур съемка ДСК и ДТГ

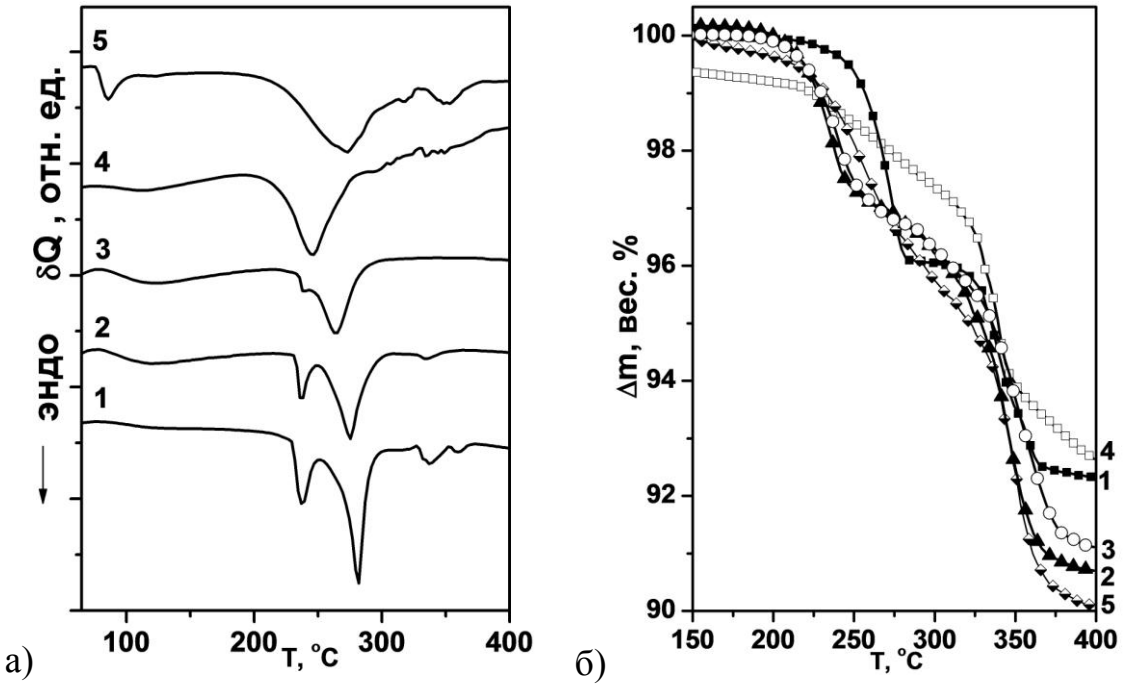


Рис. 4. ДСК(а) и ДТГ(б) CsH_2PO_4 (1), $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x=0.1 (2); 0.3 (3); 0.6 (4); RbH_2PO_4 (5) (воздух, 10°С/мин)

проводилась с более медленной скоростью нагрева (рис. 5). Видно, что для состава x=0.3 эндоэффект, соответствующий дегидратации, имеет максимум при T=236°C, а пик с максимумом при T=246°C соответствует эндоэффекту суперионного фазового перехода. Для сравнения приведены данные для CsH_2PO_4, где температура максимума эндоэффекта фазового перехода составляет T=232°C. Показано, что с ростом доли замещения x температура суперионного фазового перехода в $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ увеличивается в пределах 20°. Характер изменения веса для двойных солей с малым содержанием Rb (x<0.3) близок к индивидуальной CsH_2PO_4. Для составов x>0.3 температура дегидратации снижается. Для двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Rb, K, Na, изменение веса, как правило, теряет ярко выраженную двустадийность (рис. 3, 4), и суммарная потеря веса меньше теоретической, что соответствует несколько более медленной кинетике. Так, потеря веса для $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ (x=0.2) составляет 6.7% вместо теоретически возможных 8.65%. Замедленность дегидратации, по-видимому, связана с бóльшей степенью разупорядочения образцов с ростом степени замещения.

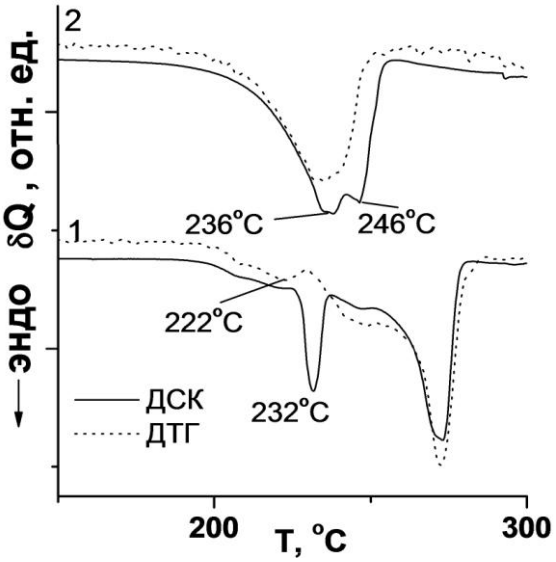
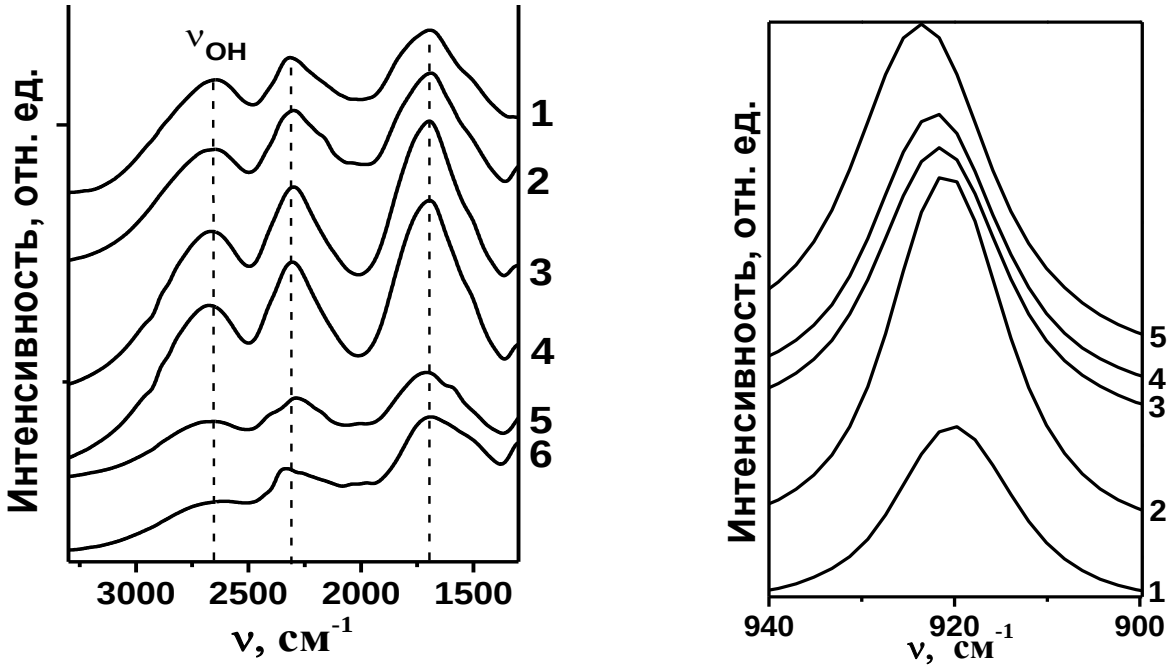


Рис. 5. ДСК и ДТГ CsH_2PO_4 (1) и $Cs_{0.7}Rb_{0.3}H_2PO_4$ (2) (воздух, 3°С/мин).

Таким образом, показано, что с ростом доли замещения температура дегидратации двойных солей снижается, температура суперионного фазового

перехода из моноклинной ($P2_1m$) в суперионную кубическую фазу ($Pm3m$) монотонно увеличивается в случае замещения рубидием и уменьшается для калийзамещенных аналогов, создавая уменьшение диапазона существования суперионной фазы.

Для выяснения структурных изменений в $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ были проведены исследования соединений методами колебательной спектроскопии. Рассмотрим их на примере двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ (рис. 6). Основные изменения в КР спектрах зафиксированы в положении и ширине самой интенсивной линии, 920 см$^{-1}$, соответствующей симметричным валентным P-O колебаниям (рис. 6 (б)). С ростом x наблюдается практически линейное уширение и смещение данной линии в область больших частот, что связано с усилением P-O связи



а) б)

Рис. 6. ИК-(а) и КР-спектры (б) CsH_2PO_4 (1), $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при x=0.1 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.6 (5); RbH_2PO_4 (6).

В ИК-спектрах двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ (рис. 6(а)) основные изменения наблюдаются в области интенсивных полос поглощения, соответствующих валентным и обертонам деформационных колебаний OH-групп (2800-1700 см$^{-1}$). Наблюдается сдвиг полосы 2650 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям OH (ν_{OH}), в область более высоких частот (~2674 см$^{-1}$ x=0.1; ~2682 см$^{-1}$ x=0.4 и 2689 см$^{-1}$ x=0.6), а также повышение относительной интенсивности широких п.п. 2400÷1600 см$^{-1}$ при x=0.1-0.4 и их незначительное смещение в область более низких частот. В двойных солях $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M = Na, K, также наблюдаются аналогичные изменения в ИК-спектрах с несколько бóльшими смещениями валентных колебаний OH^- в область более высоких частот. Наиболее вероятно, эти изменения в ИК спектрах, обусловлены ослаблением системы водородных связей при катионном

замещении, что может приводить к росту протонной проводимости при температурах ниже суперионного фазового перехода.

На рис. 7 представлена температурная зависимость проводимости двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Na, K). В низкотемпературной (НТ) области проводимость, действительно, возрастает в пределах 2-3 порядков величины с увеличением доли замещения. Энергии активации НТ проводимости двойных солей несколько выше, чем CsH_2PO_4, и составляют ~0,9-1,12 эВ.

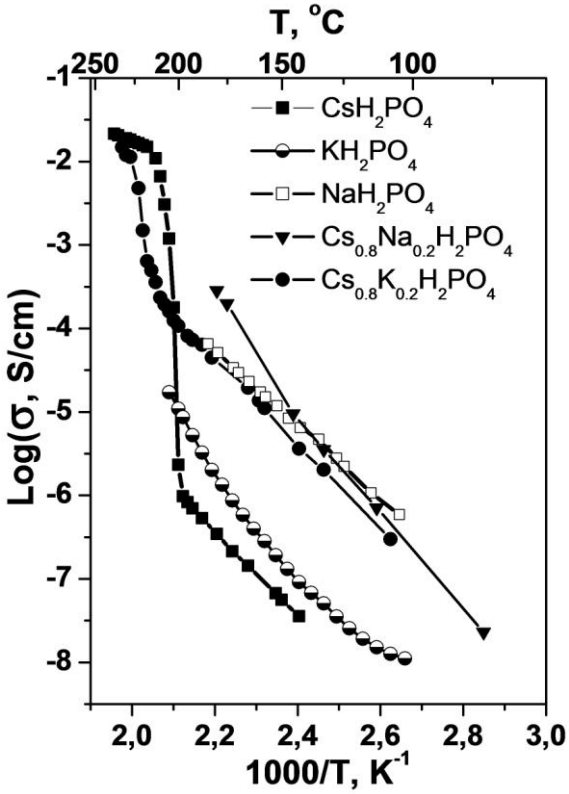


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости; кривые охлаждения, 1-2 град/мин; воздух.

На рис. 8 представлена температурная зависимость проводимости двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$. Проводимость $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Rb, K) в области высокотемпературной (ВТ) фазы падает до ~ 0.5 порядка величины (рис. 7, 8). Снижение ВТ проводимости в двойных солях с ростом x связано с уменьшением объема элементарной ячейки, что затрудняет реориентацию фосфатных тетраэдров и замедляет протонный транспорт. С ростом доли катионов рубидия температура суперионного фазового перехода возрастает, что согласуется с данными ДСК, и диапазон существования суперионной фазы уменьшается. Протонная проводимость в НТ фазе возрастает с увеличением доли рубидия в пределах одного порядка величины. Эффективная энергия активации проводимости в низкотемпературной области незначительно возрастает от 1.0 эВ для CsH_2PO_4 до 1.05 эВ при x=0.1 и 1.14 эВ при x=0.6. Для состава x=0.8 проявляется сходство температурной зависимости проводимости с зависимостью для индивидуального RbH_2PO_4, и фазовый переход не является ярко выраженным. Рост протонной проводимости НТ фазы в двойных солях, наиболее вероятно, связан с ослаблением системы водородных связей, локальным нарушением путей миграции протонов вследствие разупорядочения структуры и связанным

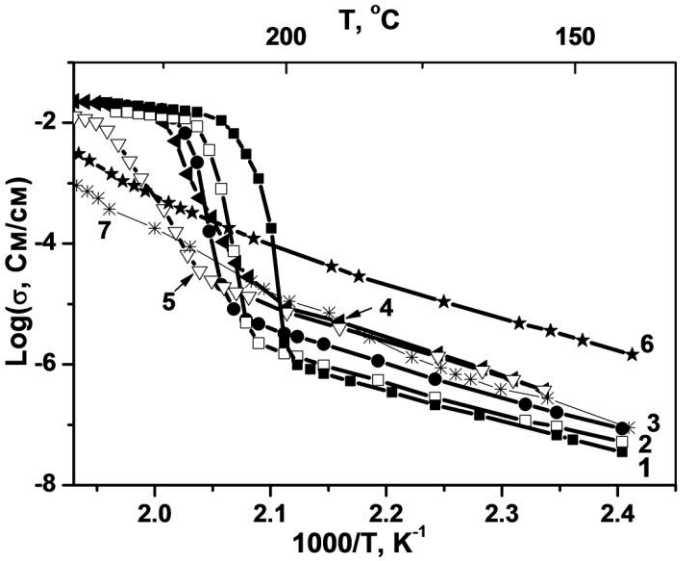


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$; *x*=0 (1); 0.1 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.6 (5); 0.8 (6); 1 (7); охлаждение, 1-2 град/мин; воздух.

с этим увеличением концентрации подвижных дефектов. Величины проводимости, характер ее температурной зависимости и изменение температуры фазового перехода согласуются с результатами появившихся работ для соединений $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, M=Rb, K [2-4].

На рис. 9 представлены изотермы проводимости при T=160°C двойных солей различных составов. Видно, что проводимость твердых растворов $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ в низкотемпературной области возрастает в ряду $Rb^+<K^+<Na^+$, что соответствует увеличению степени локального разупорядочения структуры и ослаблению системы водородных связей, согласуется с данными ИК спектроскопии.

Уменьшение ВТ проводимости и диапазона существования суперионной фазы двойных солей при химическом модифицировании уменьшает возможность их использования при высоких температурах.

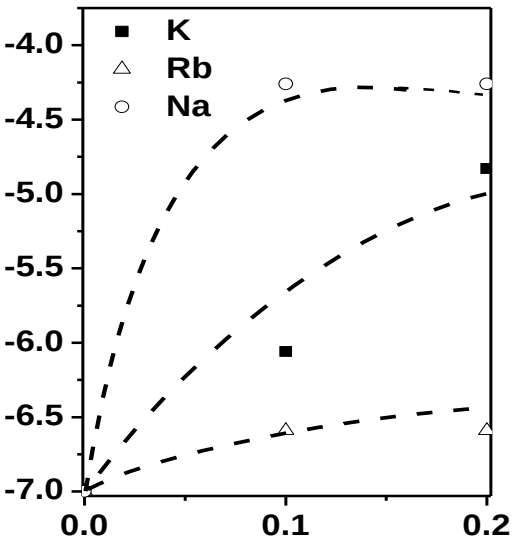


Рис. 9. Изотерма проводимости (T=160°C) двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Na, K, Rb).

В отличие от замещения однозарядными катионами, при гетеровалентном допировании CsH_2PO_4 двухзарядными катионами возможно образование вакантных мест Cs^+, что может облегчить реориентацию фосфатных тетраэдров, вносить долю разупорядоченности в структуре и сетке водородных связей, как следствие, приводить к повышению протонной проводимости в НТ области.

Данные РФА соединений с общей формулой $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ показывают образование ряда твердых растворов, изоструктурных моноклинной фазе CsH_2PO_4 ($P2_1m$), при x=0.03-0.1 с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки. Согласно ДСК и ТГ температуры суперионного фазового перехода и дегидратации смещаются в область более низких температур.

На изотермах проводимости $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ (рис. 10) видно, что в низкотемпературной фазе проводимость возрастает на 3 порядка величины при малых долях Ba^{2+} (x=0.03). При дальнейшем росте x значения проводимости увеличиваются и достигают значений 10^{-3} См/см при T=140°C. Фазовый переход $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ при малых степенях замещения (x=0.03) приобретает размытый характер и практически исчезает с ростом x. При увеличении доли катионного замещения барием до x=0.2 наблюдается дальнейший рост проводимости в пределах 0.5 порядка величины, связанный с образованием композиционного электролита на основе двух солей. Анализ данных электротранспортных свойств, РФА, ДСК, ИК спектроскопии показывает, что повышение низкотемпературной протонной проводимости $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$, наиболее вероятно, связано с ослаблением системы водородных связей,

структурным разупорядочением, образованием композиционной гетерофазной системы для бóльших значений x при аморфизации соли.

Было проведено исследование термической стабильности твердых электролитов состава $Cs_{0.8}Ba_{0.1}H_2PO_4$ (рис. 11) при измерении проводимости в режиме длительных изотермических выдержек. Видно, что проводимость $Cs_{0.8}Ba_{0.1}H_2PO_4$ при T=190°C со временем медленно снижается от $10^{-2.25}$ См/см до $10^{-3.5}$ См/см (за 140 часов), тогда как при T=210°C значение проводимости этого же образца падает всего в два раза. Отметим, что проводимость CsH_2PO_4 при этих температурах составляет менее 10^{-6} См/см. Бóльшее падение значений проводимости при T=190°C объясняется, вероятно, замедленным фазовым переходом вследствие частичной аморфизации соли. Вероятно, частичная дегидратация при T=210°C с образованием композита из двух солей и/или

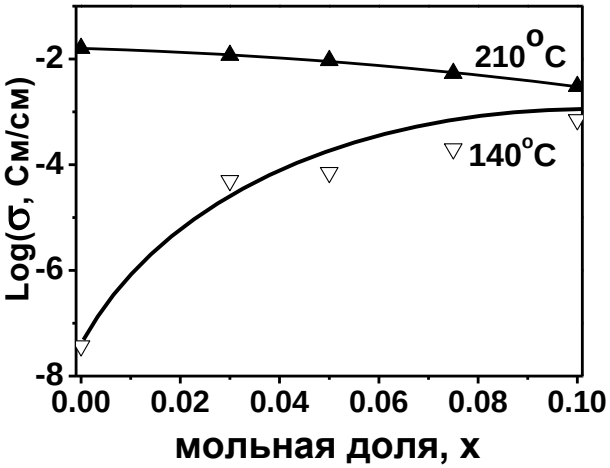


Рис. 10. Изотермы проводимости двойных солей $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$.

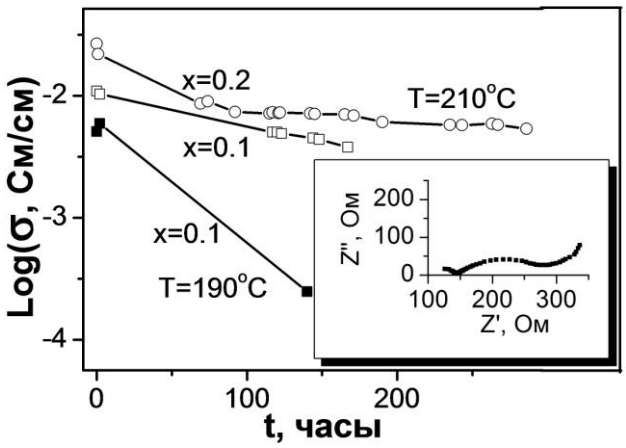


Рис. 11. Зависимость проводимости $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ от времени изотермической выдержки.

пленки из пирофосфата на поверхности границ зерен и является причиной меньшего падения значений проводимости. Отдельно обратим внимание на состав x=0.2. Этот состав демонстрирует хорошую термическую стабильность при T=210°C, сохраняя высокие значения проводимости в течение двух недель. Годограф импеданса данного образца после 5 суток термостатирования при T=210°C (вставка, рис. 11), показывает, что объемная составляющая проводимости является основной и имеет высокие значения. Факт существования высоких значений проводимости, ~10^{-2} См/см, в области средних температур в условиях низкой относительной влажности воздуха, RH~10-15%, является важным для практического использования и представляет интерес для дальнейших детальных исследований механизма проводимости протонных проводников данного типа.

Незначительные отклонения от стехиометрического состава при избытке и недостатке кислотных центров при росте кристаллов, очевидно, могут существенно влиять на транспортные свойства, поскольку проводимость CsH_2PO_4 в HT области связана с образованием протонных дефектов и их подвижностью.

С этой целью были синтезированы образцы CsH_2PO_4 и $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ с различным содержанием кислотных центров. Образцы были синтезированы двумя способами: методом изотермического испарения из растворов с различным соотношением фосфорной кислоты и механическим смешением солей. Образцы с избыточным (далее $Cs_{1-y}H_{2+y}PO_4$) и недостаточным ($Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$) содержанием протонов, y, были получены из CsH_2PO_4 и синтезированных $CsH_5(PO_4)_2$ и $Cs_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O$, соответственно. Температура плавления $CsH_5(PO_4)_2$ составляет 151.6°C, и соль может равномерно распределяться в кристалле в условиях синтеза. Для проверки идентичности соединений, полученных двумя способами, в дополнение к основным методам, проводилось сравнение pH растворов при растворении образцов.

Рентгенограммы двойных солей $Cs_{0.9}Rb_{0.1}H_2PO_4$, синтезированных из раствора с избытком кислоты 1-3 мол%, с хорошей точностью соответствуют рентгенограмме $Cs_{0.9}Rb_{0.1}H_2PO_4$ (рис. 1). В то же время детальная съемка в режиме большего накопления для состава с избытком кислоты ~6% показывает наличие слабо интенсивных рефлексов, соответствующих фазе $CsH_5(PO_4)_2$ (рис. 12, кривая 6). Аналогично, в образцах, полученных из механических смесей, при введении небольших количеств $CsH_5(PO_4)_2$ (y<0.03) на рентгенограммах не фиксируется образование новых фаз, а при y≥0.03 появляется наиболее интенсивный рефлекс, относящийся к $CsH_5(PO_4)_2$ (рис. 12, кривая 5), который увеличивается по интенсивности с ростом y. На рис. 13 представлена температурная зависимость проводимости образцов, полученных различными способами. Подобно структурным свойствам, значения проводимости и характер температурной зависимости для образцов, полученных различными способами, идентичны. НТ проводимость образцов с 1% избытком H_3PO_4, также как и $Cs_{1-y}H_{2+y}PO_4$ y=0.01, почти на 3 порядка выше проводимости CsH_2PO_4 и $Cs_{0.9}Rb_{0.1}H_2PO_4$, и возрастает с ростом доли кислотных центров. Энергия активации проводимости снижается и составляет 0.65 эВ. Суперионный фазовый переход становится размытым и сдвигается в область более низких температур ~200°C. Рост проводимости, очевидно, связан с разупорядочением структуры и увеличением концентрации протонов. Наличие избыточных протонов незначительно влияет на проводимость в высокотемпературной области. В суперионной фазе, где все

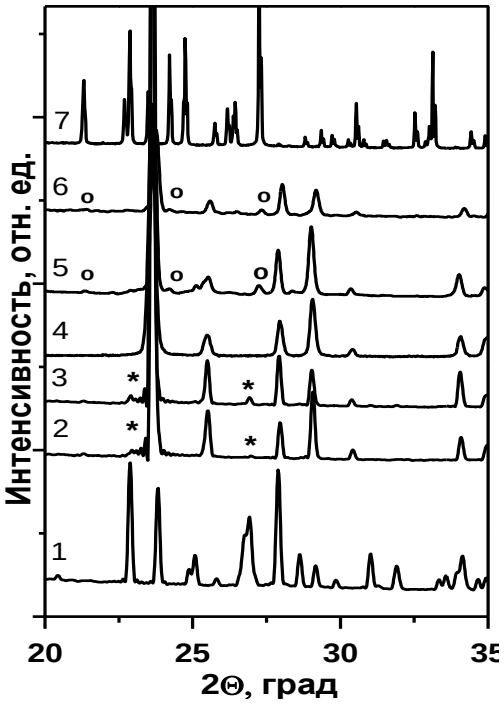


Рис. 12. Фрагмент рентгенограммы Cs_2HPO_4 (1), $(Cs_{0.97}Rb_{0.03})_{1+y}H_{2-y}PO_4$ y≈0.03 (2), $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ y=0.03 (3) CsH_2PO_4 (4), $Cs_{1-y}H_{2+y}PO_4$ y=0.05 (5), $Cs_{0.9}Rb_{0.1}H_2PO_4$, 6 мол.% H_3PO_4 (6) и $CsH_5(PO_4)_2$ (7).

протоны являются подвижными, введение дополнительных 1-5% центров слабо сказывается на транспортных характеристиках.

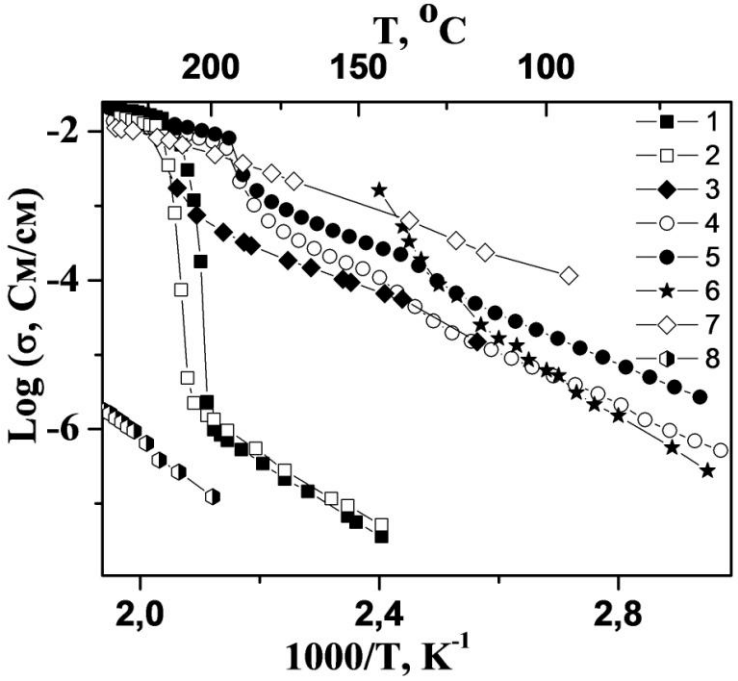


Рис. 13. Температурные зависимости проводимости CsH_2PO_4 (1), $Cs_{0,9}Rb_{0,1}H_2PO_4$ с H_3PO_4, мол. %: 0 (2); 1 (3); и (1-y)CsH_2PO_4-y$CsH_5(PO_4)_2$, y=0.01 (4); 0.05 (5), $CsH_5(PO_4)_2$ (6) [8], (1-y)CsH_2PO_4-yCs_2HPO_4 y=0.03 (7), Cs_2HPO_4 (8).

Значения проводимости и характер температурной зависимости для $Cs_{1-y}H_{2+y}PO_4$ и образцов $Cs_{0.9}Rb_{0.1}H_2PO_4$ с избытком протонов близки. Установлено, что образцы с повышенным содержанием протонов имеют меньшие температуры суперионного фазового перехода и дегидратации. Образование $CsH_5(PO_4)_2$ на границах зерен с ростом доли избыточных протонов не только определяет характер температурной зависимости проводимости, но и влияет на термическую устойчивость соли, однако практически не проявляется при малых x в рентгенофазовых исследованиях.

Влияние недостатка протонов исследовалось на соединениях (1-y)CsH_2PO_4-yCs_2HPO_4 ($Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$), где y=0-0.1, а также на двойных солях $(Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO_4$ y≈0.03 и x=0.03; 0.1. Описание структуры Cs_2HPO_4 в литературе отсутствует, однако большинство рефлексов на рентгенограмме синтезированной соли совпадают с данными [5] для $Cs_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O$ (рис. 12, кривая 1). При незначительном снижении содержания протонов в CsH_2PO_4 образования твердых растворов не наблюдается, что, по-видимому, связано с различием структур гидрофосфатов цезия различной степени замещения. Так, рентгенограммы $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ почти полностью идентичны CsH_2PO_4 (рис. 12, кривые 2, 3), однако при y>0.03 появляются слабые рефлексы, принадлежащие $Cs_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O$, интенсивность которых растет с y.

Несмотря на уменьшение доли протонов, НТ проводимость в $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ при y=0.03 возрастает почти на 3.5-4 порядка (рис. 13 (7)). ВТ проводимость падает в пределах 0.5 порядка величины. Температурные зависимости проводимости $(Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO_4$ и идентичны при x=0.03, 0.1 и y≈0.03. Скачок проводимости становится слабо выраженным, и суперионный фазовый переход смещается в область более низких температур, что было подтверждено также при фотосъемке в поляризованном свете, где моноклинная фаза медленно переходила в кубическую при ~ 200°C. Значительный рост проводимости в соединениях $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ связан, по-видимому, с увеличением степени разупорядочения структуры и образованием композиционного электролита на основе двух солей.

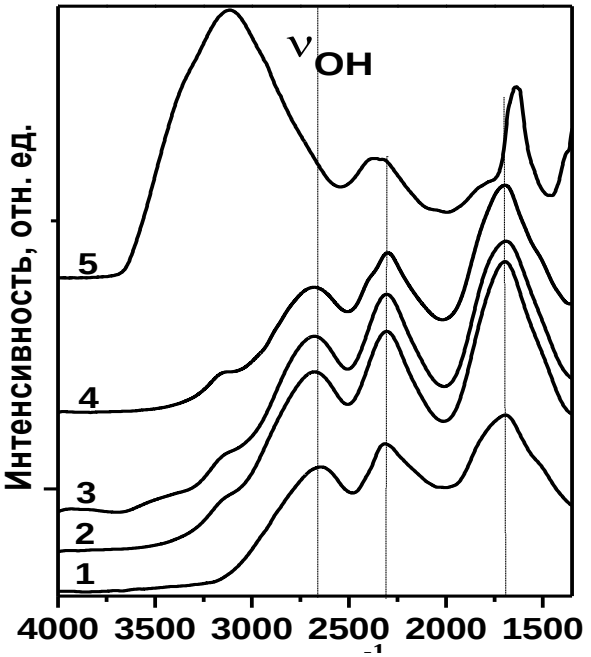


Рис. 14. ИК спектры CsH_2PO_4 (1), $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ y=0.03 (2); 0.05 (3), $(Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO_4$ x=0.1 y≈0.03 (4); Cs_2HPO_4 (5).

Рассмотрим данные ИК спектроскопии соединений состава $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ и $(Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO_4$. Для них характерны изменения, описанные выше для двойных солей с добавкой Rb^+, однако имеется ряд существенных отличий (рис. 14). Так, при y=0.03 появляется слабоинтенсивная полоса 3150 $см^{-1}$ в области частот валентных колебаний, соответствующих гидроксильным группам структурных молекул воды, вовлеченных в водородную связь. Интенсивные полосы поглощения, υ_{OH-} в этой же области частот имеются и в кристаллогидрате Cs_2HPO_4.

Наблюдается незначительное смещение полосы 2650 $см^{-1}$ в область бóльших частот. В области частот валентных колебаний P-O наблюдается смещение полосы поглощения 931 $см^{-1}$ в область более высоких частот (944 $см^{-1}$ для y=0.03 и 951 $см^{-1}$ для y=0.05), спектр становится более симметричным. Эти изменения связаны с увеличением длины P-O···H, уменьшением длины P-O связи и, как следствие, увеличением разупорядоченности и повышением симметрии PO_4 тетраэдров.

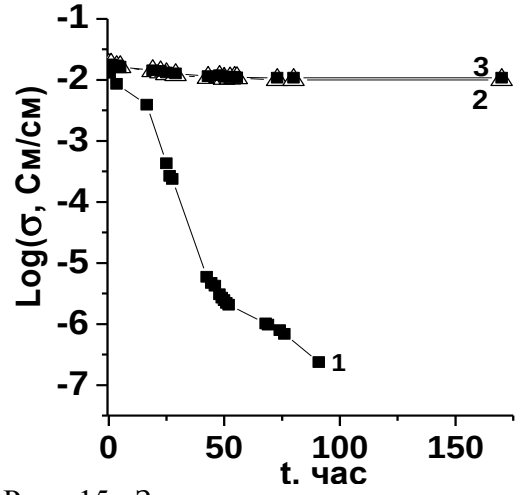


Рис. 15. Зависимость проводимости при T=235°C от времени: CsH_2PO_4 (1); $(Cs_{1-x}Rb_x)_{1+y}H_{2-y}PO_4$ x=0.03 y≈0.03 (2); x=0,1 y≈0.03 (3).

Двойные соли с недостатком протонов демонстрировали достаточно стабильные значения протонной проводимости при 235°C в условиях низкой влажности воздуха, ~ 10-15% в течение длительного времени (рис. 15). Так, если значения проводимости CsH_2PO_4 при выдержке в течение 170 часов при T~235-240°C снижались на 5 порядков за 90 часов, то для двойных солей с недостатком протонов изменение проводимости не превышало 1.5 раза. После длительного прогрева рентгенограммы соответствовали исходным, но имела место частичная аморфизация образцов.

Данные ДСК и ТГ $Cs_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O$, показывают, что эффект потери веса ~7.5% при температурах 140-200°С связан, вероятно, с потерей структурной воды, в то же время в диапазоне температур 200-290°С процесс дегидратации замедляется. При температурах выше 290°С происходит дальнейшая дегидратация с образованием фосфата цезия. В солях $Cs_{1+y}H_{2-y}PO_4$ наблюдается потеря веса ~0.5-1% при Т=150-170°С вследствие наличия Cs_2HPO_4; при 220-300°С процесс дегидратации замедляется в сравнении с CsH_2PO_4, что косвенно свидетельствует об увеличении термической стабильности ВТ фазы.

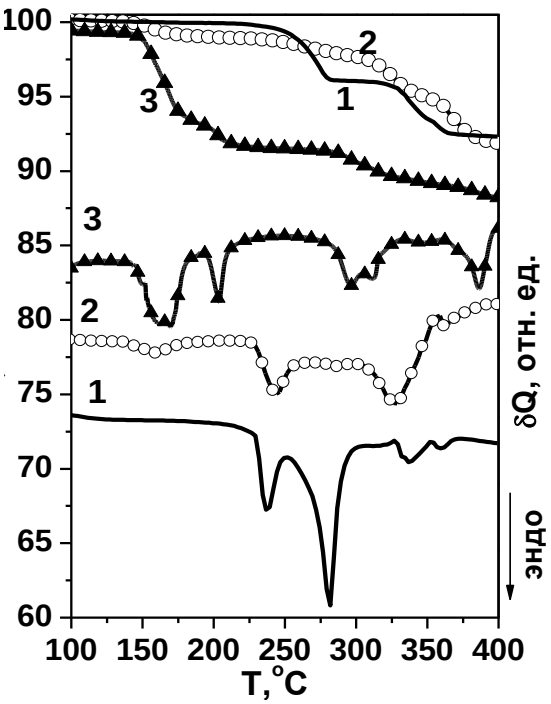


Рис. 16. ДСК и ТГ CsH_2PO_4 (1), $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ (x=0.03) (2) (воздух, 10°С/мин) и Cs_2HPO_4 (3) (аргон, 3°С/мин)

Возможные причины роста термической устойчивости могут быть связаны, как с изменением термодинамических параметров дегидратации, так и с изменением кинетики реакции. В частности, при образовании композиционного электролита из двух солей возможно появление более устойчивой при высоких температурах разупорядоченной фазы с некоторой долей аморфизации, затрудняющей протекание процессов по кооперативному механизму, и, как следствие, понижение равновесного давления паров воды в сравнении с исходным CsH_2PO_4. Другой вариант связан с тем, что в результате частичной дегидратации $Cs_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O$ вероятно образование пленки Cs_2HPO_4 на поверхности образцов, значительно уменьшающей скорость дальнейшей дегидратации CsH_2PO_4. Эта гипотеза совпадает с мнением авторов [6, 7], где была обнаружена избирательная повышенная термическая устойчивость двойной соли $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при частичном замещении ионами аммония, при x=0.07.

Показано, что избыточное и недостаточное содержание протонов в CsH_2PO_4 и двойных солях $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$, которое сложно с высокой точностью обнаружить химически или методом РФА, приводит к значительному повышению низкотемпературной проводимости. При этом эффект влияния протонов существенно превосходит влияние катионного замещения цезия в CsH_2PO_4 на рубидий, наблюдается снижение температуры фазового перехода и различие в термической стабильности. Двойные соли $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ при отклонении состава от стехиометрического с недостатком кислотных центров демонстрируют замедленность суперионного фазового перехода и повышение термической стабильности в условиях низкой влажности, что создает перспективы для использования в качестве мембран в электрохимических устройствах.

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы кристаллы двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Na, K, Rb) и $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ различных составов и CsH_2PO_4 с незначительным отклонением от стехиометрического состава по протонам; исследованы их электротранспортные, структурные и термические свойства.

2. Впервые показано, что в низкотемпературной области двойные соли $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ существуют в виде непрерывного ряда твердых растворов, изоструктурных моноклинной фазе CsH_2PO_4 ($P2/_1m$), в области составов x=0-0.9 с уменьшением параметров элементарной ячейки с ростом доли заместителя. В высокотемпературной фазе показано существование твердых растворов, изоструктурных кубической фазе CsH_2PO_4 (Pm-3m), для составов x=0-0.4 с уменьшением объема элементарной ячейки.

3. Установлено, что область существования твердых растворов на основе CsH_2PO_4 ($P2/_1m$) для двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ при частичном замещении Cs^+ на K^+, Na^+ составляет x=0-0.3, x=0-0.2, соответственно, с уменьшением параметров элементарной ячейки. Изменение объемов элементарных ячеек $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ возрастает в ряду Rb-K-Na.

4. Для двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$, где M=Rb, установлено монотонное увеличение температуры суперионного перехода с ростом x и снижение температуры дегидратации. Для калий-замещенных аналогов имеет место незначительное снижение температуры фазового перехода при уменьшении температуры дегидратации. Для двойных солей $Cs_{1-x}Na_xH_2PO_4$ суперионному фазовому переходу предшествует дегидратация соли.

5. Показано, что протонная проводимость суперионной фазы двойных солей снижается, в то время как проводимость низкотемпературной фазы возрастает на порядки величин и увеличивается в ряду Rb-K-Na – замещенных соединений, что коррелирует с ослаблением системы водородных связей.

6. Для солей $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ установлено существование твердых растворов, изоструктурных CsH_2PO_4 ($P2/_1m$), до x=0-0.1 с высокой протонной проводимостью и исчезновением скачка проводимости при фазовом переходе.

7. Показана возможность регулирования электротранспортных и термических свойств двойных солей при незначительных отклонениях стехиометрии протонов ($y<0.05$). Обнаружено, что при увеличении и уменьшении содержания протонов наблюдается рост проводимости низкотемпературной фазы, причем при снижении кислотности соединений CsH_2PO_4 и двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ наблюдается повышение термической устойчивости в условиях низкой влажности.

Список цитируемой литературы

1. Preisinger, A. The phase transition of CsH_2PO_4 (CDP) at 505 K / A. Preisinger, K. Mereiter, W. Bronowska // Materials Science Forum. – 1994. – V. 166-169. – P. 511-516.
2. Ikeda, A. Examination of the superprotonic transition and dehydration behavior of $Cs_{0.75}Rb_{0.25}H_2PO_4$ by thermogravimetric and differential thermal analyses / A. Ikeda, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 193-196.
3. Phase transformation and hysteresis behavior in $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / M.W. Louie, M. Kislitsyn, K. Bhattacharya, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 173-179.
4. Ikeda, A. Phase behavior and superprotonic conductivity in the $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ and $Cs_{1-x}K_xH_2PO_4$ systems / A. Ikeda, D. Kitchaev, S.M. Haile // J. Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 204–214.
5. Исследование термического разложения полуторагидрата двузамещенного ортофосфата цезия / Б.М. Нирша, Э.Н. Гудуница, В.А. Ефремов, А.А. Факеев // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т. 28(4). – С. 840-843.
6. Phase diagram and dielectric properties of mixed $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals /A.I. Baranov, V.V. Dolbinina, S. Lanceros-Mendez, V.H. Schmidt // Ferroelectrics. – 2002. – V. 272. – P. 225-230.
7. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, A.N. Khodan, V.V. Dolbinina, E.P. Efremova // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2871-2874.
8. Лаврова, Г.В. Поверхностная и объемная проводимость и термодинамические свойства ионной соли $CsH_5(PO_4)_2$ / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2007. – Т. 43(4). – С. 479-486.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Лаврова, Г.В. Транспортные и термодинамические свойства смешанной соли $Cs_{0.97}Rb_{0.03}H_2PO_4$ / Г.В. Лаврова, В.В Марцинкевич, В.Г. Пономарева // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45(7). – С. 857-863.
2. Структурные свойства двойных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева, Т.Н. Дребущак, Г.В. Лаврова, С.С. Шацкая // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46(7). – С. 855-859.
3. Пономарева, В.Г. Особенности транспортных и термических характеристик системы $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / В.Г. Пономарева, В.В. Марцинкевич, Ю.А. Чесалов. // Электрохимия. – 2011. – Т.47(5). – С. 645-653.
4. Martsinkevich, V.V. Double salts $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M = Na, K, Rb) as proton conductors. / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 236–240.

Тезисы докладов:

1. Марцинкевич, В.В. Исследование транспортных и термодинамических свойств смешанных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=K, Rb). / В.В. Марцинкевич,

В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова // Тезисы докл. XIV Рос. конф. (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов» (Екатеринбург, 10-14 сентября 2007). – Екатеринбург, 2007. - Т.2 – С. 82.

2. Пономарева, В.Г. Влияние катионного замещения на свойства двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=K, Rb) / В.Г. Пономарева, В.В. Марцинкевич, Г.В. Лаврова // Тезисы докл. IX Межд. Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 24-27 июня 2008). – Черноголовка, 2008. – С. 128.
3. Марцинкевич, В.В. Исследование транспортных и термодинамических свойств смешанных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=K, Rb) / В.В. Марцинкевич // Тез. докл. XLVI Межд. научн. студ. конф. «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 27-30 апреля 2008) – Новосибирск, 2008. С. 107-108.
4. Марцинкевич, В.В. Исследование транспортных и термодинамических свойств смешанных солей $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ / В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова // Тезисы докл. V Рос. конф. «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2009). – Санкт-Петербург, 2009. - С. 188-189.
5. Martsinkevich, V.V. Transport, structural and thermal properties of $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Rb, K, Na) mixed salts / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Abstracts X Int. Conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar, 7-12 June 2010). – Krasnodar, 2010. – P. 110.
6. Марцинкевич, В.В. Транспортные, структурные и термодинамические свойства двойных солей $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Rb, K, Na) / В.В. Марцинкевич, В.Г. Пономарева // Тезисы докл. X Межд. Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 14-16 июня 2010). – Черноголовка, 2010. – С. 68.
7. Martsinkevich, V.V. Peculiarities of superprotonic phase transition, transport and thermal properties of $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Rb, K, Na, Ba) double salts / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Abstracts 18th Int. Conf. Solid State Ionics, (Warsaw, Poland, 3-8 July 2011). – Warsaw, 2011. – P. 296.
8. Martsinkevich, V.V. Transport and structural properties of $Cs_{1-x}M_xH_2PO_4$ (M=Rb, K, Na) and $Cs_{1-2x}Ba_xH_2PO_4$ double salts / V.V. Martsinkevich, V.G. Ponomareva // Abstracts X Int. Symp. «Systems with fast ion transport» (Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012). – Chernogolovka, 2012. – P. 99.
9. Lavrova, G.V. Influence of additional acidic centers on the properties of CsH_2PO_4 / G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva, V.V. Martsinkevich // Abstracts 16 Int. Conf. «Solid State Protonic Conductors» (Grenoble, France, 10-14 September 2012). – Grenoble, 2013. – P.123.