

Гребенев Вадим Вячеславович

**СУПЕРПРОТОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОЦЕССЫ  
ТВЕРДОФАЗНОГО РАСПАДА В КРИСТАЛЛАХ КИСЛЫХ  
СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук,  
А.И. Баранов

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор, А.К. Иванов-Шиц

доктор физико-математических наук,  
Ю.Д. Стефанович

**Ведущая организация**

Московская государственная  
академия тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «22» декабря 2009 г. в 12<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан «20» ноября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Экспериментальные и теоретические исследования протонного переноса в твердых телах, процессов упорядочения – разупорядочения систем водородных связей в кристаллах, установление корреляций структура – свойство, безусловно, имеют фундаментальный научный интерес. Изучение соединений с водородными связями имеет многоплановый характер и охватывает диапазон различных физических, химических и биологических проблем. В Институте кристаллографии РАН исследования процессов протонного транспорта на модельных объектах началось в 1980-х годах, и вскоре А.И. Барановым впервые была обнаружена аномально высокая протонная проводимость кристаллов  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$  [1]. По аналогии с супериониками подобные кристаллы были названы суперпротониками. Суперпротонные кристаллы, исследованные в данной работе, – особый класс водородсодержащих солей с общей формулой  $\text{Me}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(x+y)/2}$  (где  $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ), в большинстве из которых именно за счет структурных суперпротонных фазовых переходов реализуются состояния с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей. В отличие от других суперпротонных материалов в кристаллах этой группы водородные связи частично или полностью делокализованы, что радикально влияет на их физические и физико-химические свойства. В частности, протонная проводимость в высокотемпературных фазах сравнима с проводимостью расплавов этих солей и варьируется в пределах  $10^{-3} \div 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [2]. Примерно с 2000 г. активное изучение подобных соединений в качестве протонно-обменных мембран развернулось в США, Японии и Европе. О возрастании этой активности можно судить по ряду публикаций [3-7] в которых была продемонстрирована перспективность использования материалов этого класса в мембранах и сборках мембрана-электроды (membrane electrode assemblies) для топливных элементов, работающих при средних температурах ( $150 \div 400^\circ\text{C}$ ).

К настоящему моменту накоплен обширный экспериментальный материал по изучению суперпротонных фазовых переходов в соединениях семейства  $\text{Me}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(x+y)/2}$ . Достигнуты существенные успехи в решении проблемы протонного беспорядка в системе водородных связей и фазовых переходов “порядок-беспорядок”.

Тем не менее, до сих пор существуют значительные разногласия в интерпретации целого ряда свойств суперпротонных фаз, что во многом связано с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных. Для кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  получены только косвенные свидетельства существования фазовых переходов, структуры высокотемпературных фаз не установлены, что не позволяет сделать выводы о механизме перехода в состояние аномально высокой проводимости. Практический

интерес к данным соединениям предъявляет требования стабильности суперпротонных фаз в течение длительного времени, однако временные параметры изменения электрофизических характеристик практически не изучены. Также отметим факт значительного расхождения имеющихся данных о величинах проводимости кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Поэтому естественным образом ставится вопрос о необходимости исследования стабильности суперпротонной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и возможности расширения температурного диапазона существования этой фазы, например, при помощи методов катионного и/или анионного замещения. Таким образом, логично предположить, что детальное изучение данных эффектов и явлений поможет устранить имеющиеся в литературе разногласия в интерпретации экспериментальных данных, выявить природу аномалий физических величин при повышенных температурах и объяснить слабую воспроизводимость экспериментальных результатов.

**Целью данной работы** являлось выявление особенностей фазовых переходов, протонного переноса и стабильности суперпротонных фаз в кристаллах кислых сульфатов и фосфатов щелочных металлов.

Для достижения поставленной цели было необходимо реализовать следующие **задачи**:

- Исследовать протонную проводимость и фазовые переходы в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  и соединениях с катионным и анионным замещением на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .
- Изучить физико-химические процессы, приводящие к появлению аномально высокой протонной проводимости.
- Изучить термическую и временную стабильность суперпротонных фаз кристаллов.
- Изучить влияние катиона аммония на фазовые переходы в твердых растворах  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  и стабильность суперпротонных фаз.

#### **Научная новизна:**

1. Показано, что за возникновение аномально высокой протонной проводимости в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отвечают сложные физико-химические процессы.
2. Впервые доказано наличие структурного фазового перехода в кристалле  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и показано, что этот переход характеризуется аномально медленной кинетикой.
3. Впервые изучена кинетика физико-химических процессов в кристалле  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при температурах  $T_0 \approx 360 - 390$  К и установлена диффузионная природа релаксационного поведения электрофизических и тепловых параметров.

4. Исследована стабильность суперпротонной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и изучено влияние замещения цезия катионом аммония на температуру фазового перехода, проводимость и стабильность суперпротонной фазы в системе твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ .
5. Для кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  объяснена плохая воспроизводимость экспериментальных результатов.

#### **Практическая значимость:**

Кристаллы твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  демонстрируют более высокую термическую и временную стабильность протонной проводимости по сравнению с известным протонным проводником  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Поэтому кристалл  $\text{Cs}_{0.93}(\text{NH}_4)_{0.07}\text{H}_2\text{PO}_4$  из ряда твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  является наиболее перспективным материалом для использования в качестве мембраны топливных элементов, датчиков водорода и других электрохимических устройств.

Выполненные исследования стабильности и деградации суперпротонной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  позволяют оптимизировать возможные условия работы топливных элементов.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

Результаты исследования кристаллов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  электрофизическими, оптическими и рентгеновскими методами в диапазоне температур 270 – 500 К и установление природы аномалий физических свойств.

Результаты исследования процессов твердофазного распада низкотемпературной моноклинной фазы кристалла  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .

Механизм и кинетика твердофазного распада суперпротонной фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и влияние материала электродов на процессы распада.

Результаты исследования фазовых переходов в системе  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  и стабильности проводящих свойств при повышенных температурах.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- 12 Международная конференция по твердофазным протонным проводникам (Швеция, Упсала, 2004)
- II Российская конференция по физическим проблемам водородной энергетики (Санкт-Петербург, 2005)
- XVII и XVIII Всероссийские конференции по физике сегнетоэлектриков (Пенза, 2005; Санкт-Петербург, 2008)
- 8 и 9 Российско/СНГ/Балтийско/Японский симпозиумы по сегнетоэлектричеству (Япония, Цукуба 2006; Литва, Вильнюс 2008)
- 8 Международная конференция "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2006)
- 11 Европейская конференция по сегнетоэлектричеству (Словения, Блед, 2007)

а также на конкурсе научных работ ИК РАН (2005 г. I премия и 2008 г. премия им. Н.В. Белова)

### **Личный вклад автора**

Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение результатов проводилось совместно с руководителем работы д.ф.-м.н. А.И. Барановым. Совместно с сотрудниками группы "Водораствор" выращены исследованные монокристаллы  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Диссертантом лично получены экспериментальные результаты в части электрофизических и оптических измерений, проведена обработка результатов и расчет физических параметров. Постановка задачи и определение условий эксперимента в части рентгеноструктурного анализа проделаны диссертантом лично. Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции получены Дж. Людвигом в Минералогическом институте, Гамбург, Германия. Обработка дифрактограмм проведена диссертантом лично.

### **Публикации**

В диссертацию включены результаты, изложенные в 9 статьях в российских и зарубежных реферируемых научных изданиях, а также в 10 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Список опубликованных работ приведен в конце автореферата.

### **Структура и объем работы:**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем составляет 151 страницу, включая 77 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 142 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна результатов и основные положения, выносимые на защиту. Даны сведения об объеме и структуре диссертации, публикациях, апробации отдельных результатов диссертации на конференциях.

**В первой главе** приводятся общие сведения об ионной проводимости и ее частного случая – протонной и суперпротонной проводимости, водородной связи, типах протонного беспорядка. Рассматриваются основные механизмы переноса протона на водородной связи, механизмы протонной и суперпротонной проводимости в кристаллах с водородными связями. Кроме того, описываются физико-химические свойства, структура и фазовые переходы исследуемых кристаллов.

Детальный анализ литературы позволил выявить ряд “слабых мест” в большом массиве экспериментальных данных. Например, оказалось, что в ряде исследуемых кристаллов существование фазовых переходов строго не доказано. Так, для кристалла  $K_3H(SO_4)_2$  только высказано предположение, что аномалии физических свойств при температуре  $T_{sp} = 480$  К отвечают суперпротонному и одновременно сегнетоэластическому фазовому переходу (A2/a – R-3m) [8]. Однако многие экспериментальные данные противоречат этому положению. Для кристалла  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $x \leq 1$ ) известно существование аномалий физических свойств при температурах  $T_{tr} \approx 360 - 390$  К и  $T_{sp} = 414$  К [9,10]. Но природа явления при температуре  $T_0$  не известна, а появление суперпротонной проводимости при  $T_{sp}$  в литературе связывается с существованием фазового перехода. Тем не менее, учитывая, что симметрия кристалла относится к голоэдрической группе и структура высокотемпературной фазы неизвестна, аномалия физических свойств не обязательно отвечает фазовому переходу. Для кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  наличие суперпротонного фазового перехода при  $T_{sp} = 400$  К было доказано ранее [9], однако поведение суперпротонной фазы не было изучено. Для хорошо известного кристалла дигидрофосфата цезия  $CsH_2PO_4$  было показано, что при температуре  $T_{sp} = 503$  К реализуется фазовый переход [11]. В то же время, условия образования динамически разупорядоченной сетки водородных связей отсутствуют [12] и механизмы, как фазового перехода, так и протонной проводимости, неизвестны. Поэтому в ряде работ считается, что скачок проводимости связан не с суперпротонным фазовым переходом, а с процессами твердофазного распада кристалла.

Таким образом, критический анализ имеющихся литературных данных позволяет сделать заключение о необходимости расширения доказательной базы существования фазовых переходов, отвечающих появлению суперпротонной проводимости. Кроме того, для

ряда изученных материалов при повышенных температурах наблюдаются процессы твердофазного распада, которые требуют детального исследования. Очевидно, что процессы твердофазного распада (в значительной степени обусловленные быстрой диффузией протонов) определяют стабильность фаз с высокой проводимостью.

**Во второй главе** описываются основные экспериментальные методики.

*Синтез образцов.* Все исследованные в данной работе соединения являются водорастворимыми. Поэтому для выращивания монокристаллов использовался как стандартный метод снижения температуры насыщенного раствора, так и метод отбора конденсата. Оказалось, что для кристаллов кислых сульфатов наблюдается существенная анизотропия роста граней: скорость роста граней (100) существенно выше, чем граней (001). При варьировании pH раствора и использовании кристаллографически ориентированных затравок определенной формы удалось получить монокристаллы, пригодные для экспериментальных исследований. Образцы порошков получали из монокристаллов растиранием в агатовой ступке без добавления жидкости, или с использованием инертных, по отношению к исследуемым соединениям, жидкостей –  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Для электрофизических экспериментов из порошков прессовались образцы в виде таблеток ( $d = 10\text{мм}$ , давление 2500-3000 кг).

*Оптическая активность.* Изучение температурной эволюции оптической активности монокристаллов проводилось с помощью поляризационного микроскопа. При этом, по изменению оптической активности объектов исследования, можно определить температуры структурных фазовых переходов, рост новых фаз, плавление и кристаллизацию образцов и т.д.

*Электрофизические измерения.* Для изучения проводимости образцов использовался метод импедансной спектроскопии (диапазон частот 100 Гц – 1 МГц, температурный интервал 273 – 550 К, стабилизация температуры образца с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ). Для электрофизических исследований монокристаллы вырезали в виде плоскопараллельных пластин (размерами  $\sim 5 \times 5 \times 1$  мм, размер определяется конструкцией держателя образца), на которые наносились электроды из химически инертных металлов – золота, платины или серебра. Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильной интерпретации результатов. На рис.1 показаны результаты измерений проводимости монокристаллического образца  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  на разных частотах. Видно, что ход кривых  $\sigma(T)$  качественно не различается и при высоких температурах частотная дисперсия значений проводимости мала. Соответственно, в подобных экспериментах для наблюдения аномального поведения и оценки величины проводимости образцов можно проводить измерения на частоте 1 МГц.



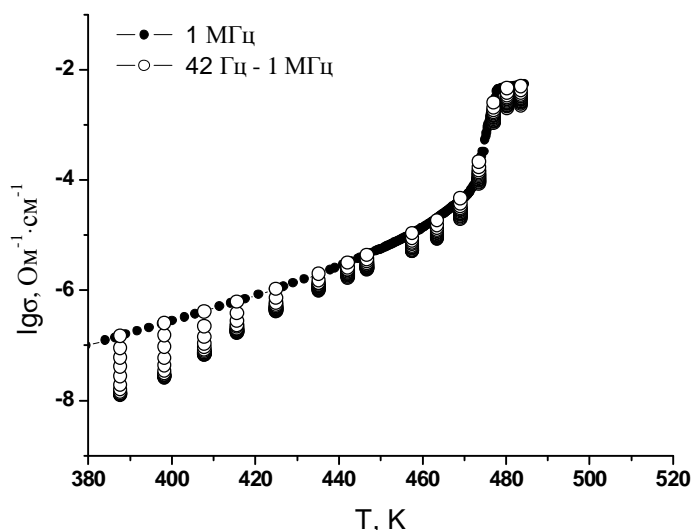


Рис. 1 Температурная зависимость проводимости монокристалла  $K_3H(SO_4)_2$  на различных частотах.

В специальных случаях проводился детальный анализ импеданса образцов во всем частотном диапазоне и определялись истинные статические объемные значения проводимости образца, осуществлялось разделение вкладов поверхностной и объемной проводимостей и т.д.

*Рентгенофазовый анализ.* Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов в диапазоне температур 273 – 500 К проводился на порошковом дифрактометре Philips X-pert с кремниевым монохроматором Si(111) на первичном пучке ( $CuK_{\alpha 1}$  – излучение,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение) и позиционно чувствительным детектором. Съемку проводили в интервале углов  $2\Theta = 10 - 60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Эффективное время съемки в точке составляло 1-3 минуты. Рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf, для фазового анализа использовали базу данных JCPDS PDF.

*Измерения тепловых эффектов.* ДСК эксперименты проводились на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH STA 409 в интервале температур 273 – 550 К (термопара Pt – Pt/Rh, навески образцов около 10-50 мг). При исследовании теплоемкости образцов (пластинки толщиной  $\sim 150 \text{ мкм}$  и площадью до  $\sim 3 \text{ мм}^2$ ) использовалась квазиadiaбатическая методика модуляции светового потока.

**В третьей главе** приведены результаты исследования кристаллов группы сульфатов:  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ .

$K_3H(SO_4)_2$ . Результаты измерения проводимости монокристаллических образцов в режиме непрерывного нагрева показаны на рис.2а. Видно, что при температуре  $T_{sp} = 480 \text{ К}$  наблюдается резкое увеличение проводимости, характерное для суперпротонных фазовых переходов. Однако детальные исследования этого “фазового перехода”, проведенные в

режиме “стабилизации температуры” (в каждой точке температура образца не изменяется до установления “равновесных” значений измеряемых параметров) свидетельствуют о существенно более сложном характере поведения электрофизических свойств (рис. 2б) (следует отметить, что установление равновесных значений происходит в течение нескольких часов, т.е. характеризуется аномально медленной кинетикой). В этом случае на кривой  $\sigma(T)$  явно проявляется новая аномалия при  $T_{tr} = 463$  К. Исследования монокристаллов в поляризованном свете также показали, что при  $T_{tr}$  наблюдается исчезновение доменной структуры моноклинной фазы (рис.3) и появление новой фазы, оптически изотропной в направлении [001]. Граница между этими фазами появляется на краях монокристалла и медленно движется в объем образца. При охлаждении оптически изотропная фаза порождает три типа доменов с относительной ориентацией  $60^\circ$ .

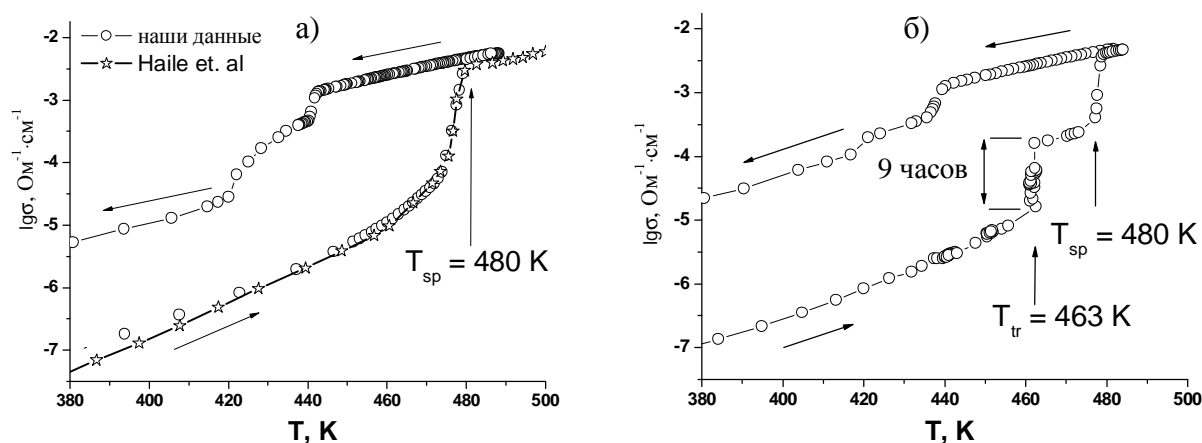


Рис. 2 Температурные зависимости проводимости монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ :

а)  $\circ$  - непрерывный нагрев со скоростью 20 К/ч; \* - Haile et al. б) – режим “стабилизации температуры” (измерения вдоль [001], измерительная частота – 1МГц).

Анализ различных срезов кристалла при температуре  $T_{tr}$ , с учетом новой доменной структуры охлажденных образцов, позволил определить точечную симметрию высокотемпературной фазы как  $\bar{3}m$ . Кинетика движения границы между фазами аномально медленная: время прохождения фронта в образце 1x1 мм составляет около 4 часов. Таким образом, становится ясно, что медленная кинетика процесса не позволяет обнаружить фазовый переход динамическими методами ДСК, ДТА, а также при измерениях электрофизических и оптических характеристик, проводящихся в режиме непрерывного изменения температуры. Именно поэтому аномальное поведение образцов при данной температуре не было обнаружено ранее.

Наши результаты по исследованию электрофизических и оптических характеристик монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  указывают на существование структурного фазового перехода

при температуре  $T_{tr}$ . Это позволило сформулировать задачу и определить условия рентгеноструктурного эксперимента. В результате методом РСА было доказано\*, что при температуре  $T_{tr}$  в монокристалле  $K_3H(SO_4)_2$  наблюдается структурный фазовый переход  $A2/a - R \bar{3}m$ .

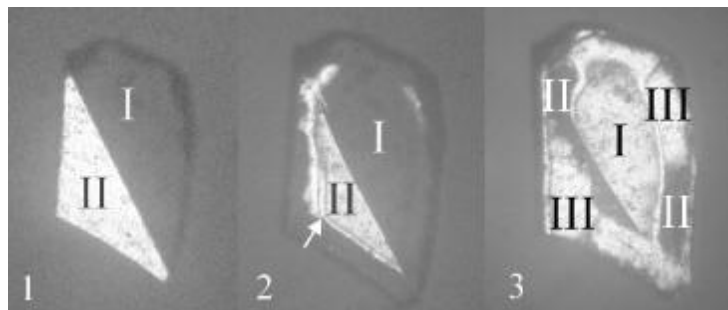


Рис. 3 Доменная структура образца монокристалла  $K_3H(SO_4)_2$  в направлении [001]:

1. Доменная структура образца (as grown) при  $T = 290$  К.
2. Движение фазового фронта между новой оптически изотропной фазой и исходной моноклинной фазой (показано стрелкой) при  $T_{tr} = 463$  К.
3. Доменная структура образца, охлажденного от температуры 467 К до 290К. Цифрами обозначены ориентационные состояния.

Детальные исследования поликристаллических образцов позволили сделать заключение, что новая тригональная фаза является метастабильной и при  $T_{tr}$  происходит твердофазный распад образцов с образованием фазы  $K_2SO_4$ . Процесс распада материала обратимый, и при охлаждении образцов от температуры  $T_{tr}$  фаза  $K_3H(SO_4)_2$  полностью восстанавливается. Кинетика наблюдаемых явлений зависит от площади поверхности образцов: при переходе от монокристалла к порошкам и, соответственно, увеличению удельной поверхности, реакции твердофазного распада проявляются в большей степени. Таким образом, при температуре  $T_{tr}$ , в зависимости от скорости нагревания и площади поверхности образца, наблюдается как фазовый переход, так и процессы твердофазного распада. Обратимся к эффекту резкого возрастания проводимости при более высокой температуре  $T_{sp} = 480$  К (рис.2а). Согласно литературным данным при этой температуре происходит фазовый переход  $A2/a - R \bar{3}m$ . Изучение в поляризованном свете быстро нагретых монокристаллов без признаков разложения позволило наблюдать резкое помутнение образцов при  $T_{sp}$ , что делает невозможным определение оптической активности, однако позволило сделать заключение о разложении кристалла. Процесс твердофазного

\* Получение экспериментальных данных и расшифровка кристаллических структур были проведены в лаборатории рентгеноструктурного анализа Черной Т.С., Симоновым А.А., к.ф.-м.н. Макаровой И.П. [9].

распада поликристаллических образцов с образованием фаз  $K_2SO_4$  и  $K_2S_2O_7$  был подтвержден методом рентгенофазового анализа при  $T_{sp}$ . Оказалось, что температура перехода в состояние с высокой проводимостью совпадает с температурой плавления фазы  $KHSO_4$ . Таким образом, можно предполагать, что высокая проводимость связана с плавлением фазы  $KHSO_4$ , образующейся в результате твердофазного распада:



Образование многофазного состояния при температуре  $T_{sp}$  является необратимым процессом.

$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . В этом кристалле нами впервые обнаружены аномалии проводимости при температурах  $T_I = 480$  К и  $T_{II} = 455$  К (рис. 4).

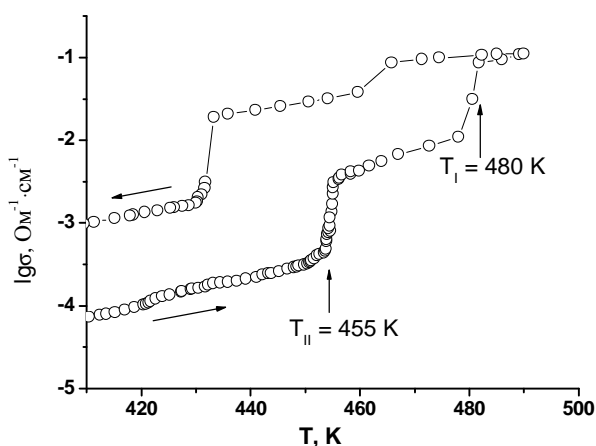
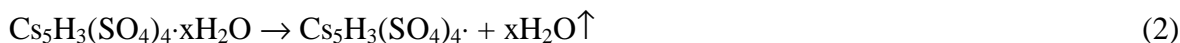


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости монокристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в цикле нагрев - охлаждение (измерительная частота 1 МГц).

Температуры данных аномалий совпадают с температурами собственного фазового перехода в кристалле  $KHSO_4$  и плавлением фазы  $KHSO_4$ , соответственно. Поэтому было предположено, что при этих температурах физико-химические процессы в кристалле  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  аналогичны процессам, наблюдаемым в  $K_3H(SO_4)_2$ .

$Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 0.5$ ). На рис.5 приведены результаты измерения проводимости этого кристалла в режиме непрерывного нагрева: видно, что аномалии электрофизических свойств наблюдаются при температурах  $T_0 \approx 360-390$  К и  $T_{sp} = 414$  К. Значение  $T_0$  варьируется, и зависит от условий выращивания кристалла, параметров эксперимента и не воспроизводится при охлаждении (рис.5). Такое поведение характерно, в частности, для диффузионных процессов. Методом порошковой рентгеновской дифракции нами было показано, что в данном интервале температур дифракционная картина практически не

изменяется, не наблюдается и многофазное состояние – рефлексы фаз  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CsHSO}_4$  отсутствуют. Исследования монокристаллов в поляризованном свете указывают, что при  $T_0$  оптическая активность образцов также не изменяется. Однако в окрестности этой температуры монокристалл резко мутнеет и в неполяризованном свете наблюдается медленное движение границы прозрачной области от краев в объем образца. Такое медленное движение фронта аналогично аномально медленному движению фазового фронта в кристалле  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Ранее было показано [9], что при нагреве образца происходит непрерывная потеря веса вплоть до температуры  $T_{sp}$ , и кристалл теряет всю кристаллизационную воду. Таким образом, можно предложить следующий механизм распада образца при температурах  $T_0$ : выделение кристаллизационной воды в объеме кристалла, ее диффузия к границам и удаление из кристалла:



Резкое помутнение кристалла, соответственно, связано с выделением фазы воды в объеме кристалла.

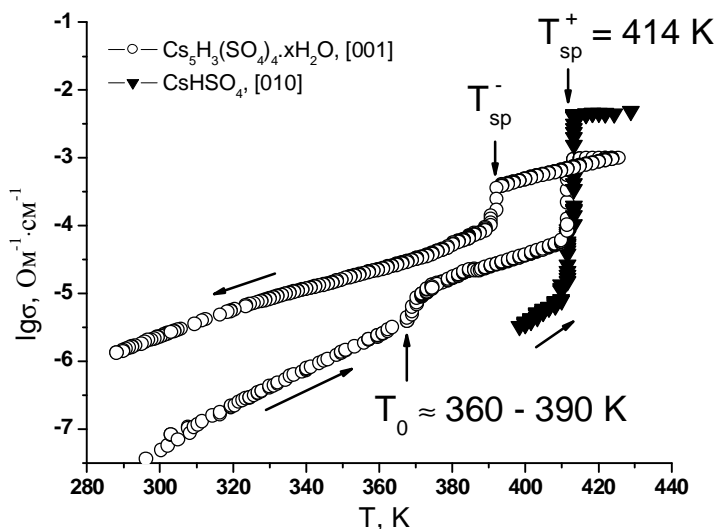


Рис. 5 Температурные зависимости проводимости монокристаллов (as grown)  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsHSO}_4$  в цикле нагрев – охлаждение (измерительная частота - 1 MHz).

В окрестности  $T_0$  временные зависимости нормированных измеряемых величин (электрофизических и тепловых\* параметров) подчиняется экспоненциальному закону:

$$x = 1 - A \cdot \exp -(t/\tau) \quad (3)$$

\* Измерения тепловых эффектов кристалла  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  проведены к.ф.-м.н. Якушкиным Е.Д.

( $x$  – измеряемый параметр,  $A$  – подгоночный коэффициент,  $\tau$  – время релаксации). Используя ранее развитые представления теории кинетики твердофазных реакции, нами было высказано предположение, что подобная временная зависимость обусловлена процессом диффузии воды, а релаксация измеряемых параметров связана с уменьшением содержания воды в кристалле. Это предположение подтверждается оптическими наблюдениями: движение прозрачной области также подчиняется экспоненциальному закону (время релаксации соответствует полностью безводному кристаллу), а форма и положение этой области определяется только геометрией образца, что подтверждает диффузионную природу процессов. Соответственно, аномалии физических свойств при температуре  $T_0$  не связаны с фазовым переходом.

Как было отмечено выше, аномальное поведение проводимости наблюдается и при  $T_{sp} = 414$  К (рис.5). Согласно литературным данным аномалия отвечает существованию фазового перехода [9]. Наши исследования поликристаллических образцов  $Cs_5H_3(SO_4)_4$  методом порошковой дифракции показали наличие процессов твердофазного распада: в частности, были обнаружены фазы  $CsHSO_4$  и  $Cs_2SO_4$ . Отметим, что  $T_{sp}$  в кристалле  $Cs_5H_3(SO_4)_4$  совпадает с температурой суперпротонного фазового перехода в кристалле  $CsHSO_4$  (рис. 5). Это позволило сделать предположение, что состояние с высокой проводимостью в кристалле  $Cs_5H_3(SO_4)_4$  реализуется за счет суперпротонного фазового перехода в фазе  $CsHSO_4$ , образовавшейся в результате твердофазного распада. Таким образом, результаты комплексного исследования показали, что собственные фазовые переходы в кристалле  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  при температурах  $T_0$  и  $T_{sp}$  не реализуются.

**В четвертой главе** приводятся результаты исследования кристаллов  $CsH_2PO_4$  (CDP), твердых растворов  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  и композитов на основе CDP\*\*.

*Моноклинная фаза кристалла  $CsH_2PO_4$ .* На рис. 7а приведены температурные зависимости проводимости монокристалла: видно, что при  $T_{sp} = 503$  К наблюдается резкое увеличение проводимости, отвечающее, по литературным данным, структурному фазовому переходу из моноклинной в кубическую фазу [11]. Известно, что суперпротонная кубическая фаза является метастабильной и в этой фазе наблюдаются процессы твердофазного распада [12], тем не менее существование фазового перехода было доказано [13]. Наши результаты указывают, что процессы твердофазного распада CDP наблюдаются уже в моноклинной фазе, т.е. до температуры суперпротонного фазового перехода. Такой вывод был сделан на основе детального анализа температурного поведения комплексной проводимости  $Y^*(\omega)$  кристалла. В этом случае нам удалось выделить вклады объемной и поверхностной проводимости в общую проводимость монокристалла. Как видно из рис.6а, при нагреве

---

\*\* Образцы монокристаллов  $CsH_2PO_4$  и твердых растворов  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  получены группой “Водораствор” ИК РАН. Порошки допированных образцов  $CsH_2PO_4$  предоставлены Е.П. Ефремовой.

выше специфической температуры  $T_1 = 425$  К проводимость границы раздела монокристалл/электрод значительно возрастает. Этот эффект мы связываем с процессами твердофазного распада поверхностного слоя образцов. Учитывая, что температура  $T_1$  в точности равна температуре плавления  $T_m$  кристалла  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  [14], нами было высказано предположение, что на поверхности  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  существует тонкий слой соединения  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Это предположение представляется корректным, если рассматривать фазовую диаграмму тройной системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ : составы растворов, находящиеся в равновесии с  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ , лежат на прямой пересекающей точку состава  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Таким образом, если кристалл CDP при комнатной температуре находился во влажной атмосфере, то могла произойти рекристаллизация его поверхности. В этом случае необратимая природа изменения зависимостей  $Y^*(\omega)$  при  $T_1$  может объясняться термическим разложением расплава при  $T \approx T_1$ , либо обратной кристаллизацией фазы  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  из расплава при охлаждении ниже  $T_1$ . Различия в частотных зависимостях адмиттанса моно- и поликристаллических образцов показаны на рис.6б. Графики адмиттанса  $Y^*(\omega)$  монокристаллических образцов, выколотых по плоскостям спайности непосредственно перед экспериментом, представляют собой практически вертикальную линию ( $\text{tg}\alpha \approx 10$ ), тогда как для поликристаллических образцов наклон существенно меньше ( $\text{tg}\alpha \approx 2$ ).

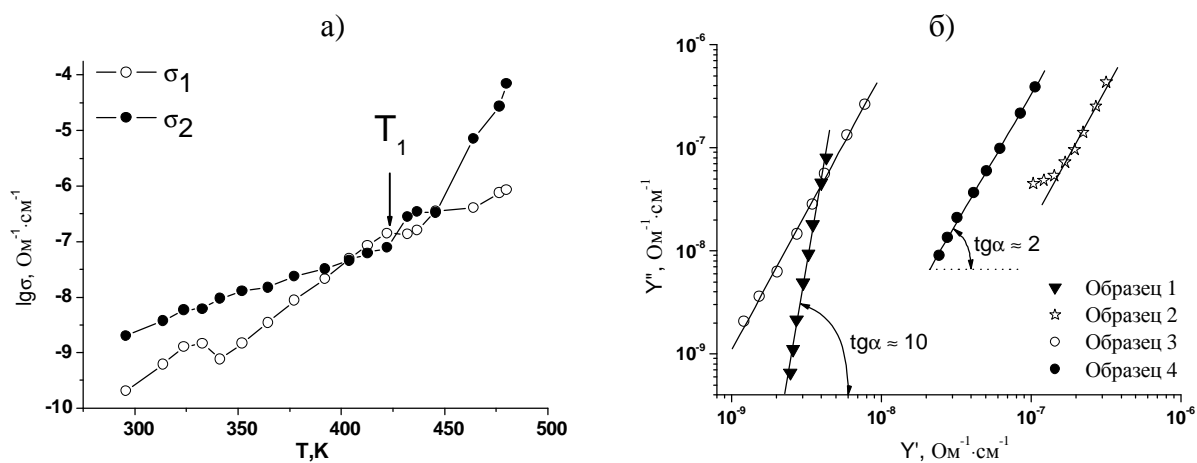


Рис. 6 а) Температурные зависимости параметров  $\sigma_1$  (объемная проводимость) и  $\sigma_2$  (проводимость границы раздела электрод – протонный проводник) монокристаллического образца CDP. б) Адмиттанс  $Y^*(\omega)$  различных образцов CDP при  $T = 290$  К:

1. Монокристалл [001] (приготовлен раскалыванием по плоскостям спайности непосредственно перед измерением).
2. Поликристаллический образец (отжиг на воздухе при 483 К в течение 1 ч.)
3. Поликристаллический образец (не отжигался).
4. Поликристаллический образец (высушен при 358 К и спрессован при 343 К, затем нагрет в вакууме до 373 К).

Наклон графика адмиттанса  $\text{tg}\alpha \approx 2$  характеризует образцы, отожженные при температурах как выше (полный распад образцов), так и ниже  $T_{\text{sp}}$ . Учитывая термическую предысторию образцов, сделан вывод, что отжиг образцов ниже  $T_{\text{sp}}$  также приводит к формированию продуктов твердофазного распада. Более того, образование продуктов распада на поверхности монокристаллического образца может быть легко обнаружено по изменению тангенса угла наклона графика адмиттанса (от  $\text{tg}\alpha \approx 10$  до  $\text{tg}\alpha \approx 2$ ).

Для образцов, в которых исходная ортофосфатная и новая метафосфатная фазы сосуществуют, график адмиттанса содержит две прямых линии с вышеупомянутыми наклонами. Образование продуктов твердофазного распада при температуре  $T_1 < T < T_{\text{sp}}$  было подтверждено изучением образцов монокристаллов в поляризованном свете.

*Кубическая фаза  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .* Нами была изучена стабильность существования суперпротонной фазы и кинетика процессов твердофазного распада этого кристалла. На рис.7а приведены температурные зависимости проводимости монокристаллов CDP, полученные при различных скоростях нагрева образцов. Видно (рис.7а кривая 2), что при медленном нагреве скачок проводимости существенно меньше; более того, выдерживание быстро нагретого образца при температуре  $T = 530$  К приводит к уменьшению значений проводимости до значений, соответствующих медленно нагретому образцу. Изучение временных зависимостей проводимости в окрестности температуры фазового перехода  $T_{\text{sp}}$  (503 К) позволило обнаружить два стабильных во времени состояния в суперпротонной фазе, связанные с особенностями процесса твердофазного распада CDP. Состояние I характеризуется проводимостью в диапазоне значений  $0.03 - 0.04 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , тогда как проводимость в состоянии II имеет более низкие значения  $\sigma < 0.003 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  (рис. 7а). Детальный анализ временных зависимостей проводимости (рис. 7б) показывает, что в общем случае они могут быть описаны суммой двух экспоненциальных функций:

$$S(t, T) = S_{\infty} + S_{01}(T) \exp(-(t - t_0)/t_1(T)) + S_{02}(T) \exp(-(t - t_0)/t_2(T)) \quad (4)$$

с характеристическими временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Проводимость  $S_{\infty}$  (значение проводимости при  $t \rightarrow \infty$ ) приблизительно соответствует проводимости при больших временах в состоянии II. Параметры  $S_{01}$  и  $S_{02}$  – начальные проводимости при данной температуре и  $t = t_0$  для двух состояний процесса разложения,  $t_0$  – время, соответствующее началу процесса разложения.



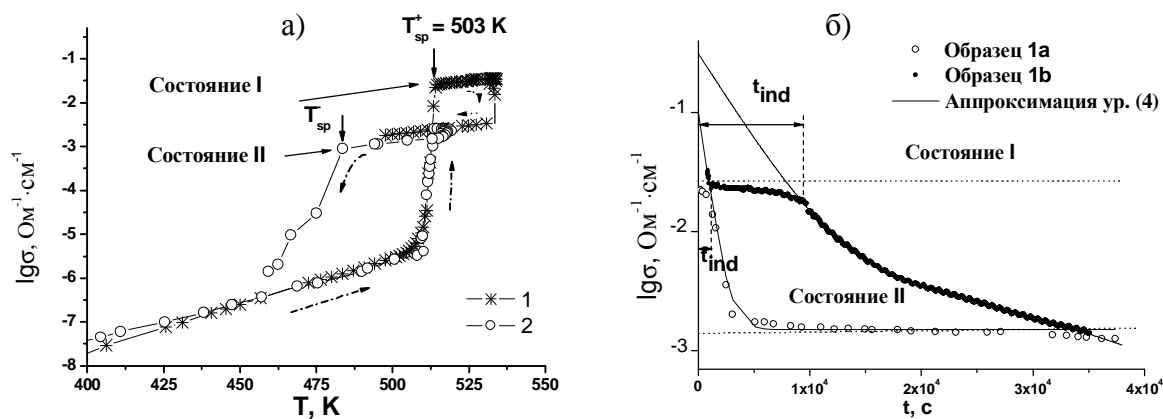


Рис. 7. а) Температурные зависимости проводимости монокристаллического образца CDP, измеренные при различных скоростях нагрева на частоте 1 МГц. 1) – медленный нагрев (0.5 К/мин) до температуры 515 К и выдержка образца при этой температуре в течение 50 мин. 2) – быстрый нагрев (3 К/мин) до температуры 530 К и выдержка образца при этой температуре в течение 50 мин. Скорость охлаждения в обоих случаях 3 К/мин. б) Временные зависимости проводимости монокристаллического образца CDP с различными типами электродов (*1a* – Cr/Ag, вакуумное напыление и *1b* – Pt, магнетронное напыление).  $T = 515$  К, измерительная частота 1 МГц, скорость нагрева 3 К/мин.

Состояние I реализуется только при нагреве со скоростью  $> 2$  К/мин до температур  $T > T_{sp}^+$ . В состоянии I проводимость практически не меняется в течение определенного временного интервала. На воздухе для исследованных монокристаллов этот временной интервал варьировался в пределах  $0 \div 10^4$  с (в зависимости от температуры и материала электродов). Затем проводимость уменьшалась до значений, соответствующих низкопроводящему состоянию II. В случае медленного нагрева реализуется только состояние II при температурах  $T > T_{sp}^+$ . Обнаружено, что процесс распада начинается на поверхности монокристаллического образца и характеризуется тремя стадиями: 1) индукционным временем; 2) ростом зародышей до полного покрытия поверхности образца продуктами распада; 3) разрастанием слоя продуктов распада в объем образца. Используя развитые ранее представления теории зародышеобразования и кинетики твердофазных реакции, была предложена следующая схема процессов распада: состояние I может соответствовать индуктивному периоду  $t_{ind}$  процесса разложения, т.е. созреванием зародышей продуктов распада до критического размера. Переход от состояния I к состоянию II может быть объяснен ускорением процесса распада: интенсивным ростом зародышей на поверхности образца. В состоянии II проводимость только медленно уменьшается со временем, что указывает на ограничение скорости реакции распада продуктами реакции. Характеристическое время состояния II превышает  $10^4$  с.

При исследовании системы монокристалл|электрод|атмосфера изучалось влияние материала электродов на процессы распада, остальные параметры системы не изменялись (атмосфера – воздух, давление 1 атм, напряжение на электродах 0.1В, скорость нагрева 3 К/мин). Нами было доказано, что кинетика распада во многом определяется состоянием поверхности образца и методом нанесения электродов (рис. 7б). В случае магнетронного напыления Pt, полученная граница раздела отвечает максимальному времени стабильности проводящих свойств. Более того, химические и каталитические особенности Pt электродов наиболее предпочтительны для стабилизации кубической фазы CDP и подавления зародышеобразования мета- и пирофосфатов по сравнению с другими типами материала электродов. Вакуумное напыление металлов типа Ag создает границу раздела, характеризующуюся меньшими временами стабильности образцов, что связано со специфическими физико-химическими свойствами поверхности водорастворимых кристаллов в вакууме (рис. 7б). Серебряная паста, нанесенная при комнатной температуре, также формирует границу раздела низкого качества, т.к. обладает слабой адгезией серебряных частиц к поверхности водорастворимых кристаллов.

*Влияние допирования и катионного замещения.* В нашей работе было исследовано влияние допирования и катионного замещения на суперпротонный фазовый переход и термическую стабильность CDP. Оказалось, что для поликристаллических образцов с замещением Cs → Al, Cr, Ba и PO<sub>4</sub> → CrO<sub>4</sub> не наблюдается значительного изменения температуры суперпротонного фазового перехода, как это видно из Таблицы 1.

Таблица 1. Температуры суперпротонного фазового перехода в CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с катионным и анионным замещением.

N	Образец	C, mol%	T <sub>sp</sub> , К
1	номинально чистый CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	–	503
2	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Al <sup>3+</sup>	0.01	503
3		1	509
4	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6	504
5	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Cr <sup>3+</sup>	0.01	503
6	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Ba <sup>2+</sup>	0.005	503

В то же время замещение катиона Cs<sup>+</sup> катионом аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> приводит к существенному смещению температуры фазового перехода: T<sub>sp</sub> понижается (от 503 до 490 К)

при увеличении концентрации ионов аммония (рис. 8а). По сравнению с чистым монокристаллом CDP и допированными поликристаллами CDP, монокристаллы  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  характеризуются существенно более стабильным состоянием I (состоянием с максимальной проводимостью). Причем монокристаллы  $Cs_{0.93}(NH_4)_{0.07}H_2PO_4$  демонстрируют наибольшее время стабильности: приблизительно 75 часов при  $T = 505$  К, а при  $T = 510$  К – около 24 часов (рис. 8б). Для сравнения, максимальное время стабильности состояния I для чистого кристалла  $CsH_2PO_4$  – около 3 часов. Также видно, что временной интервал стабильности высокопроводящего состояния увеличивается с уменьшением температуры.

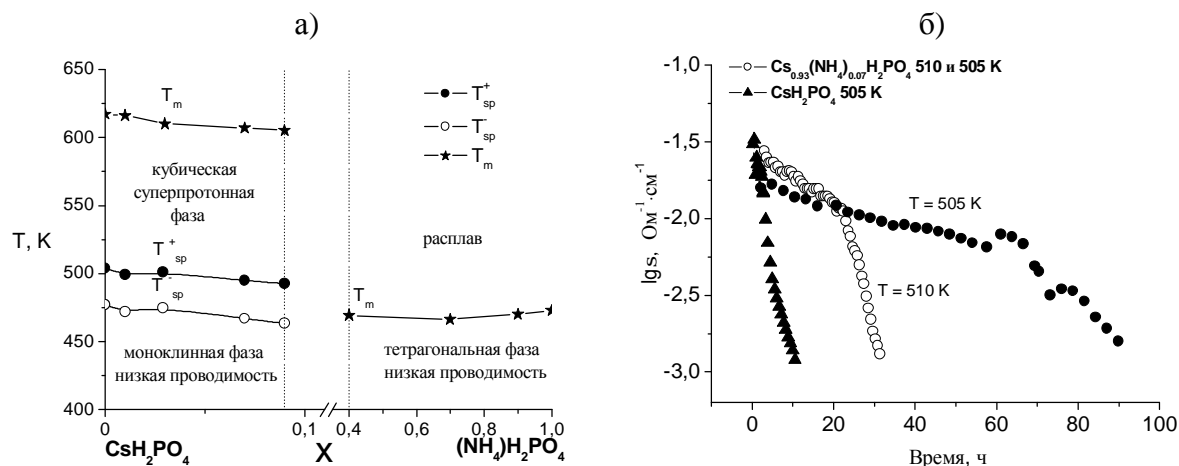
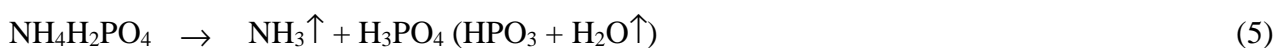


Рис. 8 а) x-T фазовая диаграмма твердых растворов  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ . б) Временные зависимости проводимости монокристалла  $Cs_{0.93}(NH_4)_{0.07}H_2PO_4$  и монокристаллического образца CDP при различных температурах (измерительная частота 1 МГц).

Процессы твердофазного распада в кристаллах  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  отличаются от аналогичных процессов, протекающих как в чистом CDP, так и других допированных соединений на основе CDP. Исследования монокристаллов  $Cs_{0.93}(NH_4)_{0.07}H_2PO_4$  в поляризованном свете показывают, что выше температуры фазового перехода на поверхности образца образуется тонкая “жидкая” пленка. Эта пленка препятствует зародышеобразованию фаз типа  $CsPO_3$ . В результате состояние I становится более стабильным. Кроме того, наличие пленки приводит к уменьшению импеданса границы электрод-кристалл. Можно предположить, что пленка образуется в результате инконгруэнтного плавления, инициированного распадом сложной аммониевой соли, и наиболее вероятная реакция распада кристаллов  $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  протекает с участием иона аммония:



Таким образом, нами показано, что кристалл  $\text{Cs}_{0.93}(\text{NH}_4)_{0.07}\text{H}_2\text{PO}_4$  из системы твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  по стабильности проводимости в суперпротонной фазе превосходит известный мировой аналог  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и поэтому может быть рекомендован для использования в качестве материала мембраны топливного элемента.

## Основные результаты и выводы:

1. Проведено комплексное исследование кристаллов кислых солей  $\text{Me}_m\text{H}_n(\text{SO}_4)_{(m+n)/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Me} = \text{K}, \text{Cs}$ ). Доказано, что при повышенных температурах исследованные кристаллы демонстрируют аномальное температурное поведение физических свойств, не связанное с фазовыми переходами, а отвечающее реакциям твердофазного распада.
2. В кристалле  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при температуре 463 К экспериментально обнаружен ранее предсказанный фазовый переход. Показано, что кинетика этого фазового перехода аномально медленная.
3. Впервые доказано, что переход в состояние с высокой проводимостью в кристалле  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при температуре 480 К не является фазовым переходом, а обусловлен реакциями твердофазного распада.
4. Впервые исследована термическая и временная стабильность фаз  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Показано, что процессы твердофазного распада могут протекать в моноклинной фазе при пониженных температурах (ниже температуры суперпротонного фазового перехода). Исследована кинетика твердофазного распада кубической фазы и обнаружены два состояния с устойчивой во времени проводимостью. На основании теории зародышеобразования и кинетики твердофазных реакции предложена модель, объясняющая такое поведение физических свойств.
5. Показано, что кристалл  $\text{Cs}_{0.93}(\text{NH}_4)_{0.07}\text{H}_2\text{PO}_4$  из ряда твердых растворов  $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  по стабильности проводимости превосходит известные мировые аналоги и может быть предложен в качестве материала мембраны топливного элемента.

## Список цитируемой литературы

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$ . // Письма в ЖЭТФ 1982, Т.36(11), с.381-384.
2. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость. // Кристаллография 2003, Т.48(6), с.1081-1107.
3. Haile S. M., Boysen D. A., Chisolm C.R.I., Merle R.V. Solid Acids as Fuel Cell Electrolytes. // Nature 2001, V.410, p.910-913.
4. T. Norby The promise of protonics. // Nature 2001, V.410, p.877- 878
5. D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization // Science 2004, V.303, p.68-70.
6. R. Fitzgerald Solid acids show potential for fuel cell electrolytes. // Physics Today 2001, V.54(7), p.22-24.
7. Otomo J., Minigawa N., Ching-ju Wen, K. Eguchi, H. Takahashi Protonic conduction of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and its composite with silica in dry and humid atmospheres. // Solid State Ionics 2003, V.156, p.357-369.
8. Chen R.H., Chang R.Y., Shern C.S., Fukami T. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  single crystals. // J. Phys. Chem. Solids 2003, V.64, p.553-563.
9. A. I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.J. Jones, B.Bonnet Stabilisation of disordered superprotonic phases in crystals of the  $\text{M}_5\text{H}_3(\text{AO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  family. // Solid state Ionics 1997, V97, p.153-160.
10. A.I. Baranov, B.V. Merinov, V.S. Ryabkin, E.P. Efremova, Multiphase Microstructure and Peculiarities of the Glass State in  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Crystal. // Ferroelectrics 2004, V302, p.29-37
11. A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov Frequency Dielectric Dispersion in The Ferroelectric and Superprotonic Phases of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  // Ferroelectrics 1988, V81, p.183-186.
12. D.A. Boysen, S.M. Haile, H Liu, R. A. Secco, High-temperature Behavior of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  under both Ambient and High Pressure Conditions. // Chem. Mater. 2003, V.15, p.727-736.
13. Bronowska W. High-temperature phenomena in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  Polymeric transformations or polymorphic phase transitions? // Materials Science-Poland, 2006, V.24(1), p.229-236.

14. G.V. Lavrova, E.B. Burgina, A.A. Matvienko and V.G. Ponomareva. Bulk and surface properties of ionic salt  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ . // *Solid State Ionics* 2006, V.177(13-14), p.1117-1122.

**Публикации по теме диссертации:**

1. A.I. Baranov, V.V. Grebenev, A.N. Khodan, V.V. Dolbinina, E.P. Efremova Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications.// *Solid State Ionics* 2005, V.176, p.2871 – 2874.
2. В.В. Гребенев Образование структурных композитов в кристаллах с разупорядоченной сеткой водородных связей. // *Материалы международной научно-технической школы-конференции Молодые ученые-2005, Москва МИРЭА 2005, Т.1, с.31-33.*
3. Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов, В.В. Гребенев Квазиобратимая твердофазная реакция в суперпротонном проводнике  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . // *ФТТ* 2007, Т.49(7), с.1290-1293.
4. V.V. Grebenev, A.I. Baranov, C. Paulmann High Temperature Phase Transitions With the Change of Chemical Composition in the Proton Conductor  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // *HASYLAB Annual Reports* 2006, p.891-892.
5. A.I. Baranov, E.M. Kopnin, V.V. Grebenev, A. Sin, A. Zaopo, Yu. Dubitsky, P. Caracino Influence of humidity and thermal decomposition on the protonic conductivity of single and polycrystalline  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // *Solid State Ionics* 2007, V.178, p.657–660.
6. A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer and J. Ludwig Structural Phase Transitions and Solid State Chemical Reactions in Complex Potassium Hydrogen Sulfate Salts Driven by Fast Proton Diffusion. // *Ferroelectrics* 2008, V.369, p.108 - 116.
7. A.I. Baranov, E.M. Kopnin, V.V. Grebenev, A. Sin, Yu. Dubitsky and P. Caracino, Superprotonic phase transition and thermal stability of the highly conductive phase in  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Stat. Sol. A* 2009, V.206(1), p.36-41.
8. И.П. Макарова, Т.С. Черная, И.А. Верин, А.А. Симонов, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина Структурные изменения с температурой в кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . // *ФТТ* 2009, Т.51(7), с.1353-1356.
9. А.А. Симонов, И.П. Макарова, В.В. Гребенев Структурные механизмы протонной проводимости в кристаллах  $\text{Me}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ . // *ФТТ* 2009, Т.51(8), с.1477-1479.