

На правах рукописи



СЕЛЕЗНЕВА ЕЛЕНА ВЯЧЕСЛАВОВНА

Особенности структуры кристаллов системы



и влияние катионного замещения на физические свойства

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Макарова Ирина Павловна**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр» «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты: **Асланов Леонид Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Шибяева Римма Павловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник сектора элементного и структурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в __ ч __ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovet/zashchity-dissertatsij>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

 Фролов К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы

Эффект аномально высокой протонной проводимости впервые был обнаружен в Институте кристаллографии РАН при изучении процессов протонного транспорта в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 [1]. По аналогии с “супериониками” эти кристаллы были названы “суперпротониками”. Высокая проводимость кристаллов-суперпротонов, принадлежащих к кристаллическому семейству с общей формулой $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HAsO}_4, \text{HPO}_4$), связана с их структурными особенностями, а не с допирующими добавками, что обуславливает их уникальность в классе протонных проводников. В отличие от других водородсодержащих соединений, в этих кристаллах фазовые переходы сопровождаются частичным или полным разупорядочением водородных связей. В результате физико-химические свойства кристаллов существенно меняются, и при относительно невысокой температуре появляется протонная проводимость порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Благодаря таким свойствам суперпротоны являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов [2, 3], и активно исследуются на протяжении последних десятилетий, как в России, так и в других странах [4 – 6]. Наряду с исследованиями физико-химических свойств известных кристаллов ведутся поиски новых суперпротонных материалов в системах с частичным замещением атомов, в смешанных системах [например, 7, 8].

Полученные данные о структуре кристаллов $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяют сделать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств, например, связанных с формированием качественно новой, динамически разупорядоченной, системы водородных связей [9], со сложными физико-химическими процессами [10 – 12], в том числе диффузией кристаллизационной воды. Практическое применение этих кристаллов выводит на первый план необходимость установления закономерных связей между их составом, атомной структурой и физическими свойствами, выяснение особенностей кинетики структурных изменений и решения вопроса о стабильности суперпротонных фаз в течение длительного времени.

В настоящей работе приведены результаты исследования монокристаллов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_m\text{H}_n(\text{SO}_4)_{(m+n)/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, впервые полученных при изучении солевой системы $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Интерес к проведению исследований кристаллов с замещением в катионной подрешетке вызван необходимостью выявления причин кинетических

особенностей суперпротонных фазовых переходов. Крайние составы исследуемой системы $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при сходстве кристаллической структуры обладают принципиально различной кинетикой формирования суперпротонных фаз. Кристаллы $K_3H(SO_4)_2$ характеризуются аномально медленной кинетикой, вследствие чего фазовый переход невозможно обнаружить динамическими методами исследования, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия и наблюдения в поляризованном свете при постоянном нагревании [13]. Чтобы обнаружить переход и правильно определить его температуру ($T \approx 457$ K), измерения необходимо было проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре [11, 14]. Другой кристалл, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ [15 – 17], несмотря на то, что является изоструктурным $K_3H(SO_4)_2$ и в высокотемпературной фазе с высокой проводимостью ($T \geq 413$ K) имеет близкие структурные параметры, обладает характерной для суперпротонных переходов кинетикой без каких-либо особенностей. Изучение структуры и свойств ряда кристаллов с замещением в катионной подрешетке могло бы выявить влияние изоморфного замещения на кинетику формирования суперпротонных фаз, объяснить принципиальные различия в наблюдаемых физических процессах изоструктурных соединений $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ и способствовать установлению структурных механизмов изменения физико-химических свойств как в исследуемых соединениях, так и всего семейства кристаллов-суперпротоников.

Целью диссертационной работы является изучение кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, впервые полученных в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$, установление закономерных связей между их химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами и оценка влияния изоморфного замещения на кинетику формирования суперпротонных фаз.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- исследовать тепловые, диэлектрические и оптические свойства выращенных кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$;
- выполнить рентгенодифракционные исследования и определить атомное строение кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$;
- провести анализ и сравнение полученных экспериментальных данных кристаллов с замещением в катионной решетке с литературными данными кристаллов без замещения.

Научная новизна:

- Проведены комплексные исследования кристаллов, впервые выращенных в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$.
- Получены структурные данные для выращенных кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и показано, что при варьировании соотношений компонент в исходных растворах кристаллизуются соединения с различными структурными типами.
- Исследовано влияние катионного замещения на кинетику и температуру фазовых переходов, а также проводимость в кристаллах $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Показано, что замещение калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре, что обуславливает принципиальные изменения кинетики формирования суперпротонных фаз в сравнении с кристаллами $K_3H(SO_4)_2$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.
- Впервые обнаружено формирование суперпротонной фазы в кристаллах-суперпротониках при комнатной температуре. Установлено, что тригональная симметрия фазы кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией аммонийных групп, что приводит к разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой проводимости.
- Показано, что в кристаллах $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ замещение атомов калия аммонием и появление дополнительных водородных связей аммонийных групп приводит к уменьшению проводимости на два порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов калия в проводимость в соединении $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и доказывает участие двух типов носителей заряда в кристаллах.

Практическая значимость

Кристаллы-суперпротоники с высокой проводимостью ($\sigma = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в умеренном диапазоне рабочих температур $70 - 200^\circ\text{C}$ выгодно отличаются от других известных материалов с протонной проводимостью. В результате исследований впервые выращенных кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, установлены структурная обусловленность изменения их физико-химических свойств, а также влияние изоморфного замещения на кинетику переходов в суперпротонные фазы. Показано, что в зависимости от исходных растворов происходит кристаллизация суперпротонных соединений с различными структурными типами, а значит и с отличающимися физическими свойствами. Сочетание использованных методов

исследований может быть успешно применено и для изучения других ростовых систем с целью получения функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

- В системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ впервые обнаружены и исследованы три отдельные концентрационные области кристаллизации смешанных кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, которые отличаются по габитусу, симметрии и структурному типу, как друг от друга, так и от исходных кислых сульфатов.
- Показано, что при замещении в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ атомов калия аммонием даже в небольших количествах ($x \sim 3\%$) изменяется система межатомных связей, что приводит к принципиальным изменениям кинетики формирования суперпротонных фаз.
- Впервые при комнатной температуре в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \sim 57\%$) обнаружено формирование суперпротонной фазы, что обусловлено замещением аммония на калий, приводящим к повышению симметрии координационного окружения катионов, образованию динамически разупорядоченной системы водородных связей и, как следствие, появлению высокой проводимости.
- Обнаружено, что структурный переход в $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ($x \sim 4\%$) связан с диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей, что обуславливает появление высокой протонной проводимости и стабилизацию проводящей фазы вплоть до комнатной температуры.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. Постановка задач и выбор подходов к их решению осуществлялись научным руководителем к.ф.-м.н. И.П. Макаровой (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). Кристаллы для экспериментальных исследований были выращены В.В. Долбининой (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: 10-я, 11-я и 15-я Курчатовские междисциплинарные молодежные научные школы (г. Москва, 2012, 2013, 2017); XLVII, XLIX, L и LI Школы ФГБУ ПИЯФ по физике конденсированного

состояния (г. Санкт-Петербург, 2013, 2015, 2016, 2017). Награждена дипломом за победу в конкурсе стендовых докладов в секции “Материалы и минералы” (2016); VII и VIII Национальные кристаллохимические конференции (г. Суздаль, 2013, 2016). Удостоена премии за победу в конкурсе стендовых докладов (2013); RACIRI Summer school 2013 “Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities” (г. Петергоф, 2013); XXVIII European Crystallographic Meeting (г. Ворвик, Великобритания, 2013); Третья школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (г. Нижний Новгород, 2014); XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов” (г. Москва, 2014); Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (г. Санкт-Петербург, 2014); XXXIII Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова (г. Нижний Новгород, 2014); Шестая и седьмая международные конференции “Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов” (г. Москва, 2015, 2017); Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием “Инновации в материаловедении” (г. Москва, 2015). Награждена дипломом II степени за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научную работу в секции “Материалы для энергетики. Материалы для электроники. Материалы для энергосбережения. Зеленые технологии”; Национальная молодежная научная школа для молодых ученых, аспирантов и студентов по современным методам исследований наносистем и материалов “Синхротронные и нейтронные исследования” (г. Москва, 2015). Награждена дипломом за устный доклад, представленный в рамках школы; Первая российская конференция. Школа молодых ученых. Физика - наукам о жизни (г. Санкт-Петербург, 2016); XIV International conference “Topical problems of energy conversion in Lithium electrochemical systems” (г. Суздаль, 2016); 1st International conference of young scientists “Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science” (г. Суздаль, 2016); Первый российский кристаллографический конгресс “От конвергенции наук к природоподобным технологиям” (г. Москва, 2016); 24 Congress and General Assembly of IUCr (г. Хайдарабад, Индия, 2017).

Работа была поддержана Советом по грантам Президента РФ (стипендия молодым ученым и аспирантам СП-1445.2016.1) и фондом РФФИ (грант №16-32-00095_мол_а).

Результаты работы были удостоены премии им. Ю.Т. Стручкова для молодых ученых 2015 г. Материалы, представленные в диссертационной работе, также докладывались на молодежном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в 2016 году и были удостоены второй премии.

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 40 печатных работах, полностью соответствующих теме диссертации: из них 10 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ [A1 – A10], тезисы к 30 докладом на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, результатов и выводов. Общий объем составляет 142 страницы, включая 48 рисунков, 9 таблиц, список литературы из 95 наименований и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обсуждается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость полученных данных. В конце введения представлены научные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, и описывается структура диссертации.

Первая глава носит обзорный характер, в ней кратко изложены общие сведения об ионной и протонной проводимости, а также основные характеристики водородных связей. Особое внимание уделено анализу литературных данных по структуре и свойствам кристаллов-суперпротонов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Проведенный анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительный объем имеющихся материалов по структуре и свойствам кристаллов-суперпротонов, имеются разногласия в интерпретации их диэлектрических, тепловых и других параметров. В первую очередь это связано с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, так как на температурное поведение кристаллов влияет множество факторов, включая размеры кристаллических образцов, методы их подготовки, условия проведения эксперимента (влажность, среда и скорость нагрева). В большинстве случаев в литературных данных недостаточно полно описываются параметры и условия экспериментов, что в дальнейшем приводит к разногласиям при обсуждении полученных результатов. Так, до сих пор обсуждается и ставится под сомнение существование фазового перехода в

кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, обладающих аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы. Кристаллы $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, несмотря на то, что являются изоструктурными $K_3H(SO_4)_2$ и имеют близкие параметры в низкотемпературной фазе, обладают типичной для суперпротонных переходов скоростью без каких-либо кинетических особенностей. Таким образом, была обоснована необходимость проведения исследований ряда твердых растворов с замещением в катионной подрешетке $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, что позволило бы надежно определить структурные особенности, оценить влияние такого замещения на кинетику формирования суперпротонных фаз, способствовать установлению структурных механизмов изменения физико-химических свойств кристаллов-суперпротоников, получить данные о стабильности суперпротонных фаз и возможности расширения температурного интервала существования этих фаз.

Во второй главе описываются способ получения монокристаллов твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ из водно-солевой системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$, а также основные экспериментальные методы исследования, которые использовались в работе, а именно:

- растровая электронная микроскопия, позволяющая получать информацию о химическом составе выращенных монокристаллов;
- термический анализ, в частности, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравитационного анализа, которые позволяют регистрировать физико-химические превращения, происходящие в веществе при изменении температуры;
- импедансная спектроскопия, дающая обширную информацию о кинетике электрохимических процессов, свойствах поверхности и объема исследуемого объекта, структурных фазовых переходах;
- поляризационная микроскопия, позволяющая исследовать эволюцию доменов при изменении температуры, наблюдать движение доменных стенок, перераспределение включений, наблюдать зародышеобразование и рост новых фаз, плавление и кристаллизацию образцов;
- структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, позволяющий определять атомное строение кристаллов при различных температурах.

Третья глава разбита на три части, и посвящена определению взаимосвязи структуры и физических свойств в кристаллах системы $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$. Исследования химического состава выращенных монокристаллов методами электронной микроскопии позволили выделить три области по содержанию калия и аммония в

образцах, различие структуры и свойств которых в дальнейшем было подтверждено исследованиями комплексом физико-химических методов [A1 – A3].

В первой части третьей главы приведены результаты исследований кристаллов, выращенных из растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с соотношением 9:1 – 7:3 [A4 – A6]. Структурные исследования показали, что такое соотношение растворов приводит к росту монокристаллов изоструктурных $K_3H(SO_4)_2$ [14]. Уточненные химические формулы кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученных из растворов с соотношениями $K^+ : NH_4^+ \approx 9:1$; 8:2 и 7:3 – $(K_{0.971}(NH_4)_{0.029})_3H(SO_4)_2$, $(K_{0.967}(NH_4)_{0.033})_3H(SO_4)_2$ и $(K_{0.942}(NH_4)_{0.058})_3H(SO_4)_2$ соответственно.

На рисунке 1 представлена модель атомной структуры кристаллов. В независимой области элементарной ячейки содержатся: один атом S, четыре неэквивалентных по симметрии атома O, образующие тетраэдр SO_4 , и атомы калия и азота в двух неэквивалентных по симметрии смешанных позициях K1/N1 (частная позиция) и K2/N2 (общая позиция). В тетраэдре SO_4 имеются одна удлинённая связь S–O2 и три почти равные связи S–O1, S–O3, S–O4. Вершины тетраэдров SO_4 попарно соединены водородными связями $O2-H \cdots O2'$ (рисунок 1б). Основной мотив структуры формируют пары тетраэдров SO_4 , объединённые в слои. Атомы калия и азота расположены, как внутри этих слоев в позициях K1/N1, так и между слоями – в позициях K2/N2 (рисунок 1а).

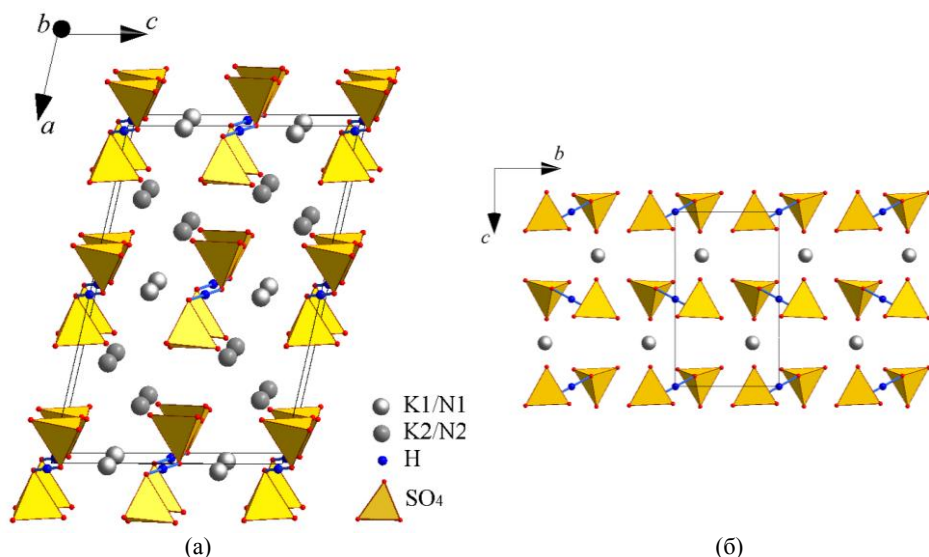


Рисунок 1. Атомная структура кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$. Показаны позиции K1/N1, K2/N2, тетраэдры SO_4 , соединённые водородными связями (а), а также система водородных связей (б)

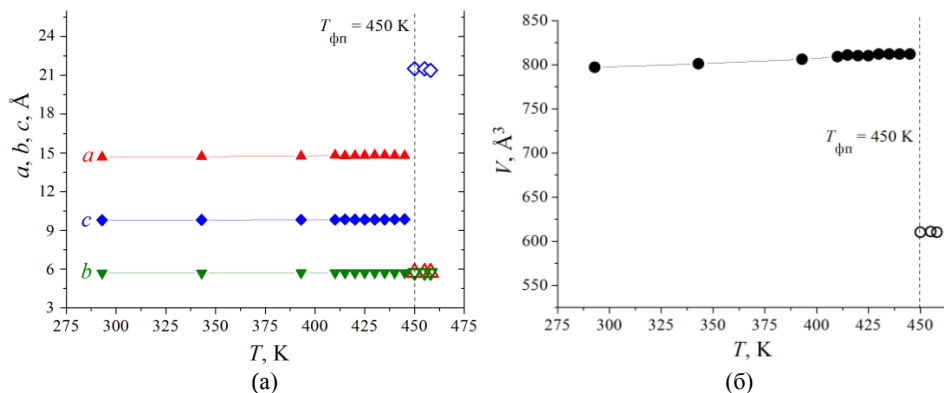


Рисунок 2. Температурные зависимости параметров a , b , c (а) и объема V (б) элементарной ячейки кристалла $(K_{0.971}(NH_4)_{0.029})_3H(SO_4)_2$ в интервале температур 295 – 460 K

На основании проведенного уточнения структуры с учетом замещения калия аммонием, анализа и сравнения основных кристаллографических характеристик с кристаллами $K_3H(SO_4)_2$ можно утверждать, что в состав исследуемых кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученных из растворов с соотношениями $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$; $8:2$ и $7:3$, вошло соответственно 2.92, 3.25 и 5.77 ат.% аммония. По результатам исследований химического состава было выявлено, что использование растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с соотношениями $9:1$ и $7:3$ приводит к росту кристаллов, содержащих 30.02 и 26.86 мол.% калия и 1.19 и 1.44 мол.% азота ($K^+:NH_4^+ \approx 0.962:0.038$ и $0.949:0.051$) соответственно. Полученные результаты исследований хорошо согласуются как между собой, так и со структурными параметрами, полученными с использованием нейтронов на реакторе Dhruva (Мумбай, Индия) [A7].

Исследования ряда монокристаллических образцов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ при повышении температуры от 295 до 460 K показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной пространственной группы $C2/c$ в тригональную $R\bar{3}m$ при температуре 450 K (рисунок 2).

По результатам исследования тепловых, оптических и диэлектрических свойств кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ на моно- и поликристаллических образцах установлено наличие суперпротонного фазового перехода при температурах 440 – 461 K. Обнаружено, что замещение калия на аммоний, даже в небольших количествах (несколько %), приводит к существенному изменению кинетики формирования суперпротонного фазового перехода по сравнению с кристаллами $K_3H(SO_4)_2$ (рисунок 3).

С увеличением концентрации азота в кристаллах отмечается снижение температуры перехода. Показано, что при небольшом количестве

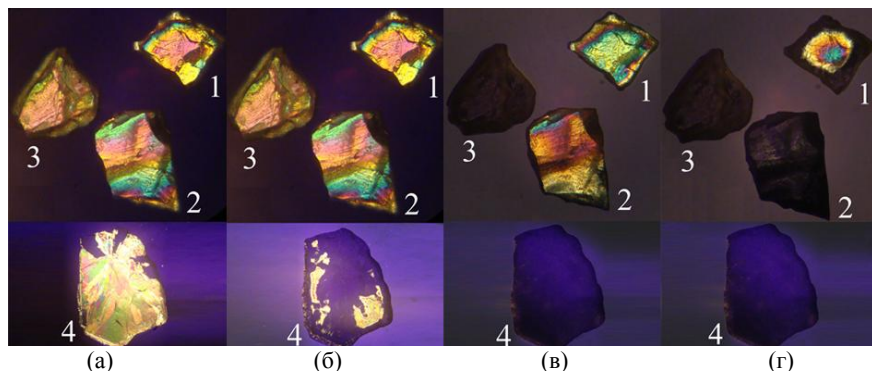


Рисунок 3. Микрофотографии монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ (1) и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученных из растворов с соотношениями $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ (2), 8:2 (3) и 7:3 (4), в поляризованном свете при температурах 295 К (а), 454 К (б), 455 К (в), 460 К (г)

аммония увеличение скорости фазового перехода может быть недостаточным для обнаружения перехода динамическими методами исследований на монокристаллических образцах.

Исследования проводимости монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученного из растворов $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ с соотношением 7:3, показали, что проводимость в замещенных кристаллах, измеренная вдоль оси a , уже при комнатной температуре на порядок выше проводимости в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ и равна $2 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рисунок 4). Переход кристалла в проводящую фазу происходит при температуре 461 К без дополнительной временной выдержки по сравнению с образцами $K_3H(SO_4)_2$, и величина проводимости возрастает до $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры до 473 К, образец $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ ведет себя стабильно и демонстрирует рост проводимости до $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В кристаллах-суперпротониках $M_3H(AsO_4)_2$ при структурном фазовом переходе при повышении температуры характер тепловых колебаний атомов кислорода, участвующих в водородных связях, меняется существенным образом. В низкотемпературной фазе тетраэдры SO_4 попарно связаны водородными связями $O2-H-O2'$. Переход в суперпротонную фазу сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов О, участвующих в водородных связях: они начинают смещаться в процессе тепловых колебаний в позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи. В результате формируется система динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены или, другими словами, постоянно изменяются во времени.

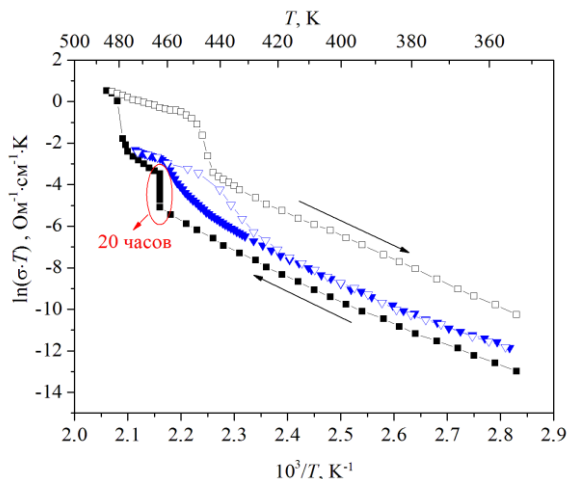


Рисунок 4. Температурная зависимость проводимости монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ (квадраты) и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ ($K^+:NH_4^+ \approx 7:3$) (треугольники) при нагревании (закрашенные символы) и охлаждении (открытые символы)

При замещении калия на аммоний наибольшее количество азота накапливается в позициях K2/N2, что приводит к появлению между слоями тетраэдров SO_4 дополнительных водородных связей (между группами NH_4 и SO_4). Таким образом, наличие аммонийных групп (даже в небольших количествах, несколько %) приводит к появлению дополнительных протонов, а также объединяющих все слои водородных связей, что обуславливает изменения кинетики структурного перехода и формирования суперпротонной фазы.

В таблице 1 приведены данные длин водородных связей и энергии E необходимой для ее разрыва в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$, полученного из раствора с соотношениями $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$. Величина энергии E была вычислена с использованием модифицированной функции Липпинкота-Шредера [18] и составила: 95.22, 45.81 и 9.12 кДж·мол⁻¹ для кристаллов $K_3H(SO_4)_2$, $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ соответственно. Энергия, необходимая для разрыва водородной связи в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, на порядок больше, чем в

Таблица 1. Сравнение длин водородных связей и энергии необходимой для ее разрыва в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$

Кристалл	r_1 (Å)	r_2 (Å)	R (Å)	E (кДж·мол ⁻¹)
$K_3H(SO_4)_2$	1.248	1.248	2.496	95.22
$(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$	1.275	1.275	2.549	45.81
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	0.986	1.563	2.547	9.12

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, что приводит к замедленной кинетике формирования суперпротонной фазы. В кристаллах с замещением калия на аммоний связь $\text{O2}-\text{H}-\text{O2}'$ значительно слабее: энергия необходимая для ее разрыва в два раза меньше, чем в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, что коррелирует с наблюдаемой нормальной кинетикой перехода в кристаллах $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Во второй части третьей главы приведены результаты исследований кристаллов, выращенных из растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с соотношением 3:7 – 1:9 [A8 – A10]. Проведенные структурные исследования показали, что такое соотношение растворов приводит к росту монокристаллов с таким же структурным типом, как и у высокотемпературной фазы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [16], и позволили установить химическую формулу выращенных монокристаллов $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

На рисунке 5 представлена модель атомной структуры кристалла $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. В независимой области элементарной ячейки содержатся две неэквивалентных по симметрии позиции K/N (0;0;0) и (0;0;z), одна позиция S (0;0;z) и две неэквивалентных по симметрии позиции O (0;0;z) и (x;y;z). В тетраэдре SO_4 имеются одна удлиненная связь S–O1, равная 1.498(3) Å, и три равные связи S–O2 длиной 1.439(1) Å. Вершины тетраэдров SO_4 соединены водородной связью $\text{O1}\cdots\text{H1}\cdots\text{O1}'$ длиной 3.348(1) Å. Это значение соответствует расстоянию между центрами позиций атомов O1, расположенных на оси третьего порядка. Атом O1, участвующий в водородных связях, образует наиболее удлиненную связь S–O и занимает динамически разупорядоченную позицию, т.е. этот атом в процессе тепловых колебаний, меняя свое положение, образует каждый раз новую связь $\text{O1}\cdots\text{H1}\cdots\text{O1}'$.

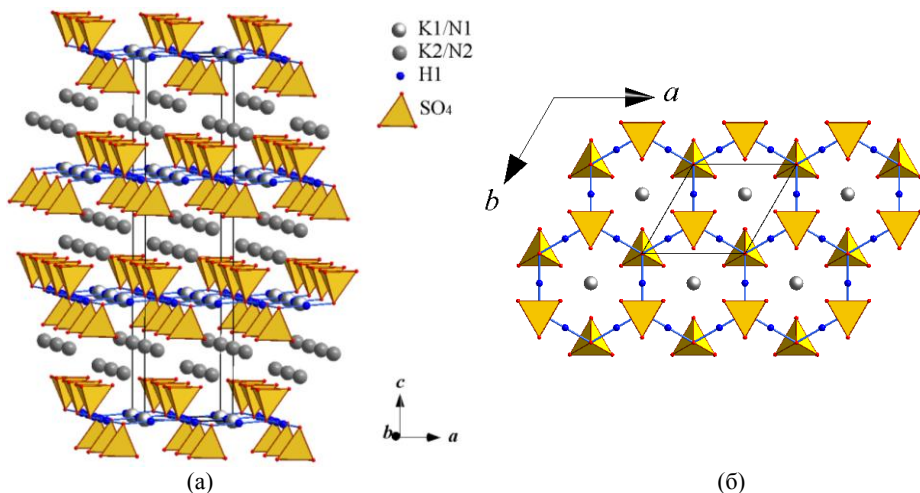


Рисунок 5. Атомная структура кристалла $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Показаны позиции атомов K1/N1, K2/N2, тетраэдры SO_4 , соединенные водородными связями (а) и система водородных связей (б)

Основной мотив структуры составляет двойной слой тетраэдров SO_4 , вершины которых соединены водородными связями (рисунок 5б). Позиции атомов водорода на этих связях, как и ориентация водородных связей, являются динамически разупорядоченными, аналогично высокотемпературным фазам других членов семейства $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$, например $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [9] или $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [14].

На основании полученных параметров структуры с учетом замещения калия аммонием и сравнения основных кристаллографических характеристик с исходными кристаллами $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ установлено, что в состав исследуемого кристалла $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ вошло порядка 57% аммония. По результатам исследования химического состава было выявлено, что использование растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с отношением 3:7 приводит к росту кристаллов, содержащих 9.82 мол.% калия и 13.61 мол.% азота ($\text{K}:\text{N} \approx 0.42:0.58$). Уточненные структурные параметры хорошо согласуются как между собой, так и с экспериментальными данными, полученными с использованием синхротронного излучения на станции SNBL BM01A в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль).

По полученным структурным данным в позиции K1/N1 отношение K^+/NH_4^+ равно 5/1, а в позиции K2/N2 – 1/3. Такие значения заселенности могут быть описаны ячейкой $6a \times 6b$, содержащей 144 атома калия и 180 атомов азота. Возможная модель распределения атомов калия и азота в кристалле изображена на рисунке 6. Уточненные структурные параметры показали, что наибольшее количество аммония вошло в позицию K2/N2, расположенную между двойными слоями тетраэдров SO_4 , связывая эти слои дополнительными водородными связями и одновременно меняя симметрию координационного окружения катионов - формируя ось симметрии третьего порядка (рисунок 6).

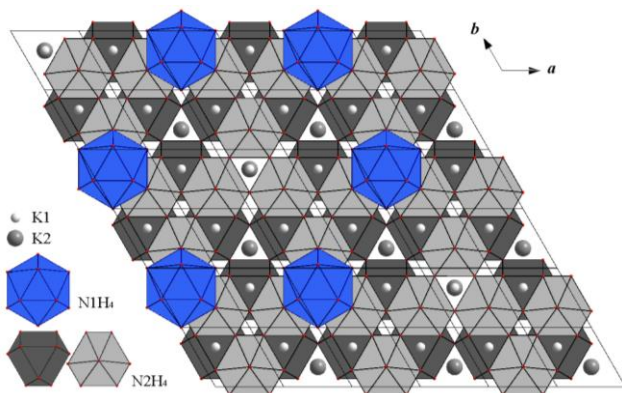


Рисунок 6. Систематическое расположение атомов К и N в кристаллах $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Исследования тепловых и оптических свойств выращенных монокристаллов $(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ позволили сделать вывод об отсутствии у них фазовых переходов при нагреве вплоть до температуры 463 К, при которой наблюдается дегидратация образцов. Исследования диэлектрических свойств показали увеличение проводимости вдоль оси c от $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 223 К до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 458 К. При 322 К величина проводимости в кристаллах $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ равна $2.6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на пять порядков выше, чем в кристаллах $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, в которых такая величина проводимости достигается лишь в результате фазового перехода при температуре 460 К (и выдержке кристалла при этой температуре 20 часов). Каких-либо аномалий в $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в температурном интервале 322 – 463 К (до температуры дегидратации) не было зарегистрировано, что соответствует результатам исследований тепловых и оптических свойств (рисунок 7а). При охлаждении монокристаллов $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, было обнаружено, что величина энергий активации проводимости ниже и выше температуры 283 К равна 0.71 и 0.52 эВ соответственно (рисунок 7б). Эта температура, вероятно, соответствует структурному переходу с понижением симметрии кристаллов $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

В результате проведенных исследований установлена структурная обусловленность аномалий физических свойств этих соединений. В отличие от известных членов семейства $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4$), претерпевающих при нагревании суперпротонный фазовый переход с повышением симметрии от моноклинной до тригональной, соединение $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в фазе с высокой протонной проводимостью, имеющей симметрию $R\bar{3}$.

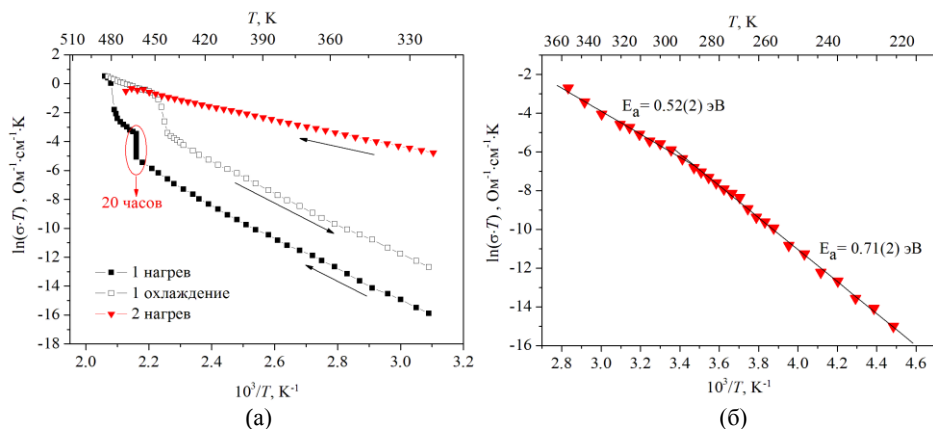


Рисунок 7. Проводимость монокристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (1) и $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (2), полученного из раствора с соотношением $\text{K}^+:\text{NH}_4^+ \approx 3:7$ (2), в температурном интервале 322 – 483 К (а). Для кристалла $(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ приведена проводимость при температурах 353 – 223 К (б)

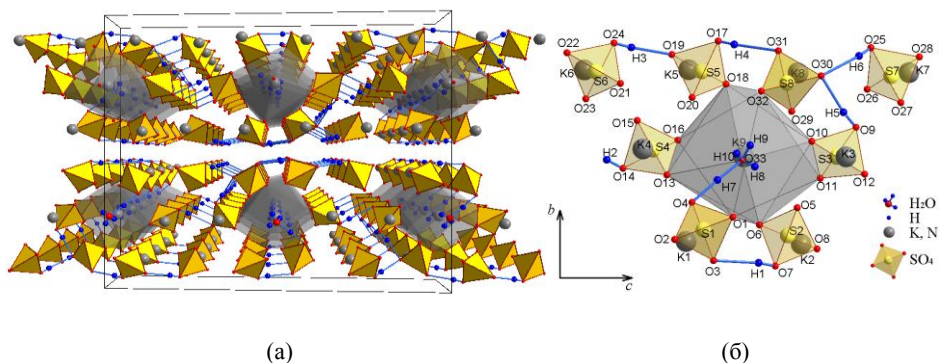


Рисунок 8. Кристаллы $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: атомная структура (а) и основной мотив структуры (б). Показаны тетраэдры SO_4 , соединенные водородными связями, и молекулы H_2O (с тремя возможными позициями для двух атомов Н)

В третьей части третьей главы приведены результаты исследований кристаллов, выращенных из растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с соотношением 6:4 – 4:6 [A1, A2]. По результатам структурного анализа установлено, что при таком соотношении растворов выращенные кристаллы имеют отличный от исходных соединений габитус и структурный тип с химической формулой $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На рисунке 8 представлены модель и основной мотив атомной структуры кристалла. В независимой области элементарной ячейки содержатся девять неэквивалентных по симметрии атомов К/Н, восемь тетраэдров SO_4 , связанных водородными связями, и молекула H_2O . В структуре имеются: шесть водородных связей $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$, равных $2.513(2) - 2.703(2) \text{ \AA}$, водородная связь $2.641(2) \text{ \AA}$ между молекулой воды и тетраэдром SO_4 с динамически разупорядоченным атомом Н7 и слабые водородные связи $2.800(2) - 3.104(2) \text{ \AA}$ между молекулой воды и тремя тетраэдрами SO_4 , устанавливаемые в процессе колебаний молекулы H_2O . Полученные данные хорошо согласуются с опубликованными ранее результатами для монокристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и позволяют сделать вывод об изоструктурности этих соединений [19, 20]. На основании проведенного уточнения структуры с учетом замещения калия аммонием, анализа и сравнения основных кристаллографических характеристик с кристаллом $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно утверждать, что в состав исследуемого соединения $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вошло не менее 4% аммония. Анализ заселенности позиций К/Н показал, что наибольшее количество азота вошло в позицию К9. Из сравнения длин связей в координационных полиэдрах К/Н установлено, что координационный полиэдр К9 является наибольшим, поэтому позиция К9 является наиболее предпочтительной для замещения аммонийными группами (рисунок 8б).

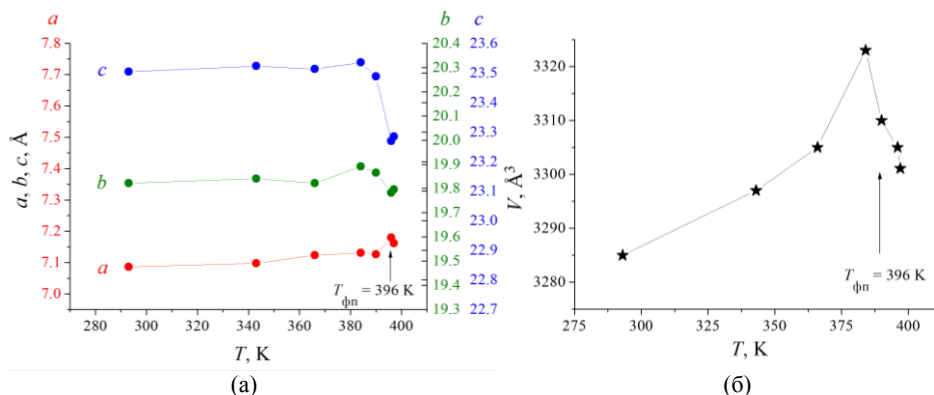


Рисунок 9. Температурные зависимости параметров a , b , c (а) и объема V (б) элементарной ячейки кристаллов $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в интервале температур 295 – 396 К

Проведенные исследования ряда монокристаллических образцов при повышении температуры показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной пространственной группы $P2_1/c$ в орторомбическую $Pscn$, при температуре $T = 396 \text{ K}$ (рисунок 9).

Проведенные исследования тепловых, диэлектрических и оптических свойств кристаллов $(K_9NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в интервале температур 295 – 520 К показали, что в высокотемпературной фазе оба кристалла, “замещенный” и “незамещенный”, имеют одну и ту же величину энергии активации, и при этом величины удельной проводимости отличаются на 2 порядка (рисунок 10). Также наблюдается снижение температуры структурного перехода на 8 – 12 К при замещении калия аммонием, что может быть связано с менее упорядоченной структурой этих кристаллов. Полученные структурные данные позволяют объяснить этот факт. Наибольшее количество азота замещает калий в позиции K9, которая формирует каналы в структуре, чередуясь с молекулой H_2O . При повышении температуры молекулы воды диффундируют из кристалла, что приводит к перестройке системы водородных связей между тетраэдрами SO_4 , ранее связанными с молекулой H_2O , обеспечивая появление дополнительных позиций протонов и повышение протонной проводимости. Одновременно освобождаются дополнительные позиции для ионов калия в каналах. В случае “незамещенных” кристаллов каналы занимают только атомы калия. В случае “замещенных” кристаллов каналы частично заполняют аммонийные группы, которые, образуя водородные связи, препятствуют перемещениям ионов калия в канале и одновременно реориентационным движениям тетраэдров SO_4 при формировании динамической сетки водородных связей, что и приводит к снижению проводимости. Тем не

менее, пути миграции для всех ионов остаются неизменными – на это указывают равные значения энергии активации для высокотемпературных фаз обоих кристаллов. Таким образом, данные проводимости для кристаллов $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ подтверждают участие аммонийных групп в наблюдаемых изменениях и косвенным образом доказывают наличие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов. На сегодняшний день информация о кристаллах с подобными свойствами отсутствует.

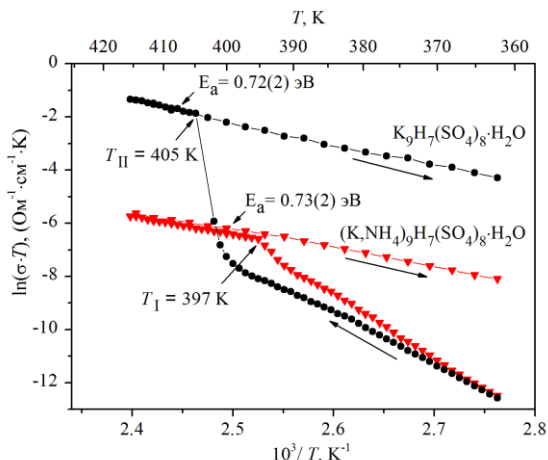


Рисунок 10. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в координатах Аррениуса

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Установлено, что кристаллы, выращенные в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ в зависимости от соотношений компонент в исходных растворах отличаются по габитусу, симметрии, структурному типу и свойствам.
- С использованием метода энергодисперсионного анализа определен химический состав выращенных монокристаллов. Данный метод также позволил выделить три области по содержанию калия и аммония в образцах, соответствующие разбиению кристаллов по габитусу.
- По результатам исследований комплексом физико-химических методов, включая структурный анализ, установлена взаимосвязь структуры полученных монокристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ с их физическими свойствами, в том числе влияние замещения на кинетику и температуру фазовых переходов.

- Показано, что в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ замещение калия на аммоний (даже в небольших количествах $x \sim 3\%$) приводит к образованию дополнительных водородных связей в структуре, существенному изменению кинетики формирования суперпротонной фазы и увеличению проводимости на порядок в сравнении с кристаллами $K_3H(SO_4)_2$.
- Впервые обнаружено формирование суперпротонной фазы уже при комнатной температуре. Исследования диэлектрических свойств показали, что величина проводимости в кристаллах $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ на пять порядков выше, чем в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, и на четыре, чем в $(NH_4)_3H(SO_4)_2$.
- Установлено, что кристаллы $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ имеют структурный тип, как у суперпротонной фазы $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (пр. гр. $R\bar{3}$). Тригональная симметрия фазы обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией групп NH_4 . Оси симметрии третьего порядка соответствует разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, что приводит к формированию системы динамически разупорядоченных водородных связей и появлению суперпротонной проводимости.
- Обнаружено, что величина энергий активации проводимости кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ ниже и выше температуры $T \sim 283$ К различна и равна 0.71 и 0.52 эВ соответственно. Эта температура, вероятно, соответствует структурному переходу с понижением симметрии при температурах ниже $T \sim 283$ К.
- Установлено, что в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ замещение калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей аммонийных групп, блокирующих каналы проводимости ионов калия. Исследования диэлектрических свойств показали, что при $x \sim 4\%$ проводимость уменьшается на два порядка ($10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в сравнении с $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов калия в проводимость и доказывает участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Баранов, А.И. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ / А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36. – Вып. 11. – С. 381-384.

- [2] Norby, T. The promise of protonics / T. Norby // Nature. – 2001. – V. 410 – P. 877-878.
- [3] Boysen, A. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization / A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Science. – 2004. – V. 303. – P. 68-70.
- [4] Otomo, J. Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres / J. Otomo, N. Minigawa, C.-J. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi // Solid State Ionics. – 2003. – V. 156. – P. 357-369.
- [5] Баранов, А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость / А.И. Баранов // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. 1065-1091.
- [6] Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. Т.2 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. – 1000 с.
- [7] Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$ / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 2. – С. 231-238.
- [8] Багрянцева, И.Н. Протонная проводимость и фазовый состав смешанных солей в системах $\text{MH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{K}$) / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 8. – С. 1595-1601.
- [9] Макарова, И.П. Кристаллическая структура гидроселената рубидия $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ / И.П. Макарова, И.А. Верин, Н.М. Щагина // Кристаллография. – 1986. – Т. 31(1). – С. 178-180.
- [10] Cowan, L.A. High temperature properties of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ at ambient pressure: Absence of a polymorphic, superprotonic transition / L.A. Cowan, R.M. Morcos, N. Hatada, A. Navrotsky, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 305-313.
- [11] Baranov, A.I. Structural phase transitions and solid state chemical reactions in complex potassium hydrogen sulfate salts driven by fast proton diffusion / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer, J. Ludwig // Ferroelectrics. 2008. – V. 369. – P. 108-116.
- [12] Vrtnik, S. Dynamics of the superprotonic conductor $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ studied by means of nuclear magnetic resonance / S. Vrtnik, T. Apih, M. Klanjek, P. Jeglic, G. Lahajnar, L.F. Kirpichnikova, A.I. Baranov, J. Dolinsek // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – P. 7967-7977.
- [13] Swain, D. Analysis of phase transition pathways in $\text{X}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$): variable temperature single-crystal X-ray diffraction studies /

D. Swain, T.N.G. Row // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46. – P. 4411-4421.

[14] Макарова, И.П. Исследование структурной обусловленности изменений физических свойств в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ / И.П. Макарова, Т.С. Черная, А.А. Филаретов, А.Л. Васильев, И.А. Верин, В.В. Гребенев, В.В. Долбина // Кристаллография. – 2010. – Т. 55(3). – С. 429-439.

[15] Suzuki, S. The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ / S. Suzuki, Y. Makita // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1978. – V. 34. – P. 732-735.

[16] Fukami, T. Crystal structure of $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ in phase I / T. Fukami, K. Horiuchi, K. Nakasone, K. Furukawa // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 35(4A). – P. 2253-2254.

[17] Friesse, K. The disordered high-temperature structure of $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ and its relationship to the room-temperature phase / K. Friesse, M.I. Aroyo, L. Schwalowsky, G. Adiwidjaja, U. Bismayer // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 165. – P. 136-147.

[18] Schroeder, R. Potential function model of hydrogen bonds. II / R. Schroeder, E.R. Lippincott, // Journal of Physical Chemistry. – 1957. – V. 61. – P. 11-18

[19] Макарова, И.П. Исследование структуры и свойств монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ / И.П. Макарова, Т.С. Черная, В.В. Гребенев, В.В. Долбина, И.А. Верин, А.А. Симонов // Кристаллография. – 2011. – Т. 56(6). – С. 1062-1072.

[20] Makarova, I. $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I. $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ crystals – a new representative of the family of solid acid conductors / I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva, V. Dolbinina, D. Chernyshov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2014. – V. 70. – P. 218-226.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] **Dmitricheva (Selezneva), E.V.** Growth, structure and properties of $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ crystals / E.V. Dmitricheva (Selezneva), I.P. Makarova, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina, I.A. Verin // Solid State Ionics. – 2014. – V. 268. – P. 68-75.

[A2] **Дмитричева (Селезнева), Е.В.** Получение и исследование новых кристаллов в системе $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбина, И.А. Верин // Кристаллография. – 2014. – Т. 59(3). – С. 387-395.

[A3] **Селезнева, Е.В.** Структурная обусловленность физических свойств новых представителей семейства суперпротонных кристаллов / Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.А. Коморников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017 – Т. (4). – С. 25-31.

[A4] **Дмитричева (Селезнева), Е.В.** Исследование структуры и свойств монокристаллов $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$ / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбина, И.А. Верин, Р. Читра, Р.Р. Чудхари // Кристаллография. – 2014. – Т. 59(6). – С. 966-972.

[A5] **Селезнева, Е.В.** Влияние катионного замещения на кинетику фазовых переходов в кристаллах твердых растворов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ / Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.А. Коморников // Кристаллография. – 2018. – Т. 63(2). – С. 195-202.

[A6] **Селезнева, Е.В.** Изменение тепловых, оптических и диэлектрических свойств при внедрении малых концентраций аммония в кристаллы $K_3H(SO_4)_2$ / Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, И.А. Малышкина, В.В. Долбина, В.А. Коморников, Н.Д. Гаврилова, Р. Читра, Р.Р. Чудхари // Кристаллография. – 2018. – Т. 63(4). – С. 547-556.

[A7] Choudhury, R.R. Effect of cationic substitution on the double well hydrogen bond potential in $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ proton conductors: a single crystal neutron diffraction study / R.R. Choudhury, R. Chitra, **E.V. Selezneva**, I.P. Makarova // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2017. – V. 73. – P. 863 – 867.

[A8] **Selezneva, E.** New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: the cation replacements as the alternative to temperature increase / E. Selezneva, I. Makarova, I. Malysheva, N. Gavrilova, V. Grebenev, V. Novik, V. Komornikov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2017. – V. 73. – P. 1105-1113.

[A9] Гаврилова, Н.Д. Особенности диэлектрических свойств протонпроводящих монокристаллов $(K_{0.3}(NH_4)_{0.7})_3H(SO_4)_2$ (к обсуждению отрицательной диэлектрической проницаемости) / Н.Д. Гаврилова, И.А. Малышкина, В.К. Новик, **Е.В. Селезнева**, И.П. Макарова // Ученые записки физического факультета Московского Университета. – 2017. – Вып. 4 – С. 1741001-1 – 1741001-4

[A10] **Дмитричева (Селезнева), Е.В.** Структура монокристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова, В.В. Гребенев // Кристаллография. – 2015. – Т. 60(6). – С. 880-886.