## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

### СЕЛЕЗНЕВА ЕЛЕНА ВЯЧЕСЛАВОВНА

## Особенности структуры кристаллов системы К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

и влияние катионного замещения на физические свойства

01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель кандидат физико-математических наук Макарова И.П.

## СОДЕРЖАНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ   | 5                            |
|--|------------------------------|
| ГЛАВА 1  |                              |
| Обзор литературы   |                              |
| 1.1. Общие сведения об ионной и протонной прово                          | димости13                    |
| 1.2. Водородная связь: основные характеристики                           |                              |
| 1.3. Структура и свойства кристаллов-суперпротон                         | иков                         |
| 1.3.1. $Rb_3H(SeO_4)_2$  |                              |
| 1.3.2. K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                   |                              |
| 1.3.3. $(NH_4)_3H(SO_4)_2$   |                              |
| 1.3.4. $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$                                       |                              |
| 1.4. Заключение к главе 1  |                              |
| ГЛАВА 2  |                              |
| Получение экспериментальных данных                                       |                              |
| 2.1. Выращивание монокристаллов  |                              |
| 2.2. Исследование химического состава кристаллов электронной микроскопии | в методом растровой<br>40    |
| 2.3. Исследование кристаллов методами термическ                          | ого анализа42                |
| 2.4. Исследование проводимости монокристалличе импедансной спектроскопии | ских образцов методом<br>44  |
| 2.5. Исследование монокристаллов в поляризованн температурах             | ом свете при различных<br>47 |
| 2.6. Структурные исследования монокристалличест                          | ких образцов49               |
| 2.7. Заключение к главе 2  |                              |

| ГЛАВ            | A 3                            |   | . 53      |
|-----------------|--------------------------------|---|-----------|
| Изуче<br>систем | ние вза<br>иы К <sub>3</sub> Н | имосвязи структуры и физических свойств в кристаллах<br>[(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O  | . 53      |
| 3.1.            | Структ                         | гура и свойства кристаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | . 53      |
|                 | 3.1.1.<br>сканир               | Исследование кристаллов методами дифференциальной<br>ующей калориметрии и термогравитационного анализа  | . 53      |
|                 | 3.1.2.                         | Проводимость моно- и поликристаллов   | . 56      |
|                 | 3.1.3.                         | Исследование монокристаллов в поляризованном свете  | . 60      |
|                 | 3.1.4.                         | Рентгеноструктурный анализ монокристаллов   | . 62      |
|                 | 3.1.5.<br>(K,NH                | Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов<br>4) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> и K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | .71       |
|                 | 3.1.6.                         | Заключение к подглаве 3.1   | . 75      |
| 3.2.            | Структ                         | гура и свойства суперпротонной фазы кристаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> )  | 276       |
|                 | 3.2.1.<br>сканир               | Исследование монокристаллов методом дифференциальной<br>ующей калориметрии  | .77       |
|                 | 3.2.2.                         | Проводимость монокристаллов   | . 78      |
|                 | 3.2.3.                         | Исследование монокристаллов в поляризованном свете  | . 83      |
|                 | 3.2.4.                         | Рентгеноструктурный анализ монокристаллов   | . 84      |
|                 | 3.2.5.<br>криста               | Сравнительный анализ структуры и свойств суперпротонных фаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 3<br>. 93 |
|                 | 3.2.6.                         | Заключение к подглаве 3.2   | . 97      |
| 3.3.            | Структ                         | гура и свойства кристаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O   | . 98      |
|                 | 3.3.1.<br>сканир               | Исследование монокристаллов методом дифференциальной<br>ующей калориметрии  | . 98      |
|                 | 3.3.2.                         | Проводимость монокристаллов   | 100       |
|                 | 3.3.3.                         | Исследование монокристаллов в поляризованном свете  | 102       |
|                 | 3.3.4.                         | Рентгеноструктурный анализ монокристаллов   | 105       |

| 3.3.5. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O и K <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O |  |
|---|--|
| 3.3.6. Заключение к подглаве 3.3  |  |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ  |  |
| СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ   |  |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ   |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А  |  |
| Структурные данные для кристаллов (K <sub>0.971</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0.029</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,   |  |
| $(K_{0.967}(NH_4)_{0.033})_3H(SO_4)_2$ и $(K_{0.942}(NH_4)_{0.058})_3H(SO_4)_2$   |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В  |  |
| Структурные данные для кристалла (K <sub>0.43</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0.57</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ С  |  |
| Структурные данные для кристалла (K <sub>0.96</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0.04</sub> ) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O  |  |

#### введение

#### Актуальность темы диссертационной работы

Эффект аномально высокой протонной проводимости впервые был обнаружен в Институте кристаллографии РАН при изучении процессов протонного транспорта в кристаллах CsHSO<sub>4</sub> и CsHSeO<sub>4</sub> [1]. По аналогии с "супериониками" эти кристаллы были названы "суперпротониками". Высокая проводимость кристаллов-суперпротоников, принадлежащих к кристаллическому семейству с общей формулой  $M_m H_n(AO_4)_{(m+n)/2}$  у $H_2O$  (M = K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>;  $AO_4 = SO_4$ , SeO<sub>4</sub>, HAsO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>), 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  $10^{-3} - 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Благодаря таким свойствам суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов [2-6], и активно исследуются на протяжении последних десятилетий, как в России, так и в других странах [7-10]. Наряду с исследованиями физикосвойств кристаллов химических известных ведутся поиски новых суперпротонных материалов в системах с частичным замещением атомов, в смешанных системах [например, 3, 11–13].

Полученные данные о структуре кристаллов  $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2 O$  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 [14 – 18], со сложными физико-химическими процессами, обусловленными диффузией протонов [19, 20], с диффузией кристаллизационной воды [21, 22]. 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  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2}$  у $H_2O$ , впервые полученных при изучении солевой системы  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ . 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<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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 [23]. 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 [18, 20]. Другой кристалл,  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [24 – 26], несмотря на то, что является изоструктурным К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и в высокотемпературной высокой фазе с проводимостью ( $T \ge 413$  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  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$  и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2}$  уH<sub>2</sub>O, 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  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} y H_2O;$ 

• выполнить рентгенодифракционные исследования и определить атомное строение кристаллов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} yH_2O;$ 

• 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<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

• Получены структурные данные для выращенных кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O 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<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. 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<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O.

• Впервые обнаружено формирование суперпротонной фазы в кристаллах-

суперпротониках при комнатной температуре. Установлено, что тригональная симметрия фазы кристаллов (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O 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<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и доказывает участие двух типов носителей заряда в кристаллах.

#### Практическая значимость:

 $(\sigma = 10^{-3}$ проводимостью Кристаллы-суперпротоники с высокой 10<sup>-1</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) в умеренном диапазоне рабочих температур 70 – 200°С выгодно отличаются от других известных материалов с протонной проводимостью. В исследований результате впервые выращенных кристаллов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O_1$ 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  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2}$ у $H_2O$ , 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:

9

• 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 "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);

• 1<sup>st</sup> 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, соответствующих диссертации: 10 статей полностью теме ИЗ них В журналах, перечень рецензируемых научных включенных В ведущих периодических изданий ВАК РФ [А1 – А10], тезисы к 30 докладам 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.

#### Автор выражает искреннюю благодарность:

• своему научному руководителю и наставнику к.ф.-м.н. Макаровой Ирине Павловне за чуткое руководство, профессиональные советы и ценные замечания в работе над диссертацией, всестороннюю поддержку, взаимопонимание и терпение;

сотрудникам Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН к.ф.-м.н. Гребеневу В.В. за помощь в дифференциальной освоении методов сканирующей калориметрии, импедансной термогравитационного анализа спектроскопии, И a также Долбининой В.В. к.х.н. Коморникову В.А. И 3a предоставленные ДЛЯ исследований образцы;

сотрудникам Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова к.ф.-м.н. Малышкиной И.А., д.ф.-м.н. Гавриловой Н.Д. и
д.ф.-м.н. Новику В.К. за помощь в получении диэлектрических данных;

• сотрудникам Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) д.ф.-м.н. Дмитриеву В.П. и к.ф.-м.н. Чернышеву Д.Ю. за помощь в проведении экспериментов с использованием синхротронного излучения;

• сотрудникам Атомного исследовательского центра Бхабха (Мумбай, Индия) доктору Читра Р. и доктору Чудхари Р.Р. за помощь в получении нейтронографических экспериментальных данных;

• ректору "Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского" д.ф.-м.н. Чупрунову Е.В., а также всем сотрудникам кафедры кристаллографии и экспериментальной физики за знания и опыт, полученные во время обучения, без которых не было бы возможно написание диссертационной работы;

• сотрудникам лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронных излучений Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН за помощь и поддержку.

#### ГЛАВА 1

#### Обзор литературы

#### 1.1. Общие сведения об ионной и протонной проводимости

Известно, что электрическая проводимость различных твердых тел может изменяться в широком диапазоне значений [27], при этом носителями заряда в них могут выступать как электроны, так и ионы. Причем ионная проводимость, являющаяся структурно-чувствительной величиной, зависит также от внешних условий, таких как температура, давление, атмосфера и т.д. Максимальные значения ионной проводимости наблюдаются в так называемых суперионных кристаллах или твердых электролитах [8] и составляют порядка 0.1 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, что близко к значениям проводимости расплавов солей.

Суперионная проводимость в кристаллах реализуется в первую очередь за счет наличия в их структуре кристаллографически, а значит и энергетически эквивалентных позиций, у которых коэффициент заселенности ионами меньше единицы, иными словами – необходимо наличие пустых мест, по которым ион может перемещаться [8]. В качестве пустых мест могут выступать возникающие из-за введения допирующих добавок вакансии. При этом необходимо, чтобы величина энергетических барьеров между такими позициями была небольшой, что позволит ионам перескакивать из одного положения в другое. Для того чтобы ионы перемещались не только в пределах одной или нескольких элементарных ячеек необходимо наличие в структуре сетки "каналов", которые будут обеспечивать движение ионов через весь кристалл.

Учитывая, что исследуемые в работе соединения являются протонными проводниками, имеет смысл рассмотреть особенности именно протонной проводимости, как частный случай ионной проводимости, когда носителем заряда выступает ядро атома водорода – протон.

Благодаря тому, что протон имеет нулевой кристаллографический радиус, при его движении практически отсутствуют стерические эффекты. С другой стороны, большая плотность заряда протона приводит к сильному взаимодействию с другими атомами по сравнению, например, с катионами щелочных металлов, что затрудняет его перемещение и ограничивает длину свободного пробега. Еще одной отличительной особенностью протона является способность к образованию особого типа связей – водородных [28], что проявляется в целом ряде особенностей водородсодержащих кристаллов и требует отдельного рассмотрения.

#### 1.2. Водородная связь: основные характеристики

Внимание, уделяемое водородным связям, вызвано их влиянием на свойства кристаллических материалов, от неорганических до биоорганических. Водородная связь, также как и ковалентная, ионная, ван-дер-ваальсовая и другие, является одним из типов химической связи, основными характеристиками которой являются ее длина и энергия образования. В зависимости от длины водородной связи величина энергии может варьироваться в широких пределах – от 0.13 до 1.15 эВ (при увеличении длины энергия связи уменьшается). Эти величины меньше соответствующих значений ионной и ковалентной связей (2.17 – 8.6 эВ), но больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (0.08 – 0.13 эВ) [27].

Водородную связь принято описывать донорно-акцепторной моделью[29]. При образовании ковалентной полярной связи D-H электронная плотность смещается с атома водорода в направлении элемента D, в результате чего атом H приобретает частично положительный заряд, а атом D – частично отрицательный: D<sup>δ-</sup>-Н<sup>δ+</sup>. Возникающий на атоме водорода частично положительный заряд позволяет ему притягивать другой электроотрицательный атом А, т.е. основной образование вклад В водородной связи вносят электростатические взаимодействия. Структура связи может быть схематично представлена образом:  $D^{\delta} - H^{\delta^+} \cdots A$ . Согласно экспериментальным следующим данным. расстояние D-H в широком классе веществ изменяется слабо и составляет 0.95 -

1.1 Å, при этом расстояние H···A лежит в пределах 1.3 – 2.9 Å. Это позволяет определять водородную связь как связь между группой D-H и атомом А. Рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показали, что водородные связи могут иметь потенциал, описываемый кривой различной формы и с разным количеством минимумов (рисунок 1.1). При увеличении длины водородной связи форма потенциальной кривой изменяется ОТ "двухминимумной". "одноминимумной" к Одноминимумный потенциал характерен для сильных водородных связей длиной ≤ 2.4 Å. Протон при этом занимает только одно кристаллографическое положение. Двухминимумный более соединений. потенциал реализуется широком ряде В



Рисунок 1.1. Варианты формы потенциала водородной связи: асимметричный, "одноминимумный" с высоким барьером в случае удлиненной слабой связи (а), асимметричный, "двухминимумный" со средним барьером (б), симметричный "двухминимумный" с низким барьером в случае короткой сильной связи (в), симметричный, "одноминимумный" в случае короткой и очень сильной связи (г) [29] В литературе, когда рассматриваются свойства, связанные с положениями именно водородных связей, а не разупорядочением протонов на них, для удобства пользуются понятием центра водородной связи.

Образование водородной связи в кристаллах существенно влияет на их физико-химические свойства, a также на термодинамическую структуру, устойчивость кристаллического состояния. В большинстве кристаллов атомы водорода занимают полностью одну или несколько кристаллографических позиций В структуре, И В таких случаях водородные связи образуют упорядоченную сетку водородных связей. Сетки водородных связей в кристаллах можно характеризовать размерностью: нольмерные, одномерные, двумерные и трехмерные сетки. Такие сетки объединяют структурные единицы соответственно например, в сегнетофазе кристаллов как,  $Rb_3H(SeO_4)_2$ [14] В димеры (рисунок 1.2а), цепочки, как в RbHSeO<sub>4</sub> [30] (рисунок 1.2б), слои и трехмерные структуры как, например, в кристаллах CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [31] (рисунок 1.2в), в которых замена тетраэдров (SeO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> на (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> приводит к появлению дополнительных водородных связей [32, 33]. Возможны также и сочетания: например, в КНSO<sub>4</sub> имеются и димеры, и цепочки из объединенных водородными связями тетраэдров SO<sub>4</sub> [34]. Такая классификация оказывается полезной при исследовании анизотропии физических свойств кристаллов. Размерность и ориентация сеток водородных связей, а также особенности динамики протона на связи определяют такие свойства как пьезоэффект, спонтанная поляризация, диэлектрическая нелинейность, протонная проводимость и другие [35, 36].





(б)



**Рисунок 1.2.** Системы водородных связей в кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$  (a), RbHSeO<sub>4</sub> (б), CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (в)

# 1.3. Структура и свойства кристаллов-суперпротоников1.3.1. Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Обнаружение аномально высокой протонной (суперпротонной) проводимости в кристаллах CsHSO<sub>4</sub> и CsHSeO<sub>4</sub> [1, 7, 37] привлекло внимание также к близким по структуре соединениям, и проведенные исследования показали у них наличие аналогичных изменений свойств [38]. В результате структурных исследований кристаллов Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15, 39] для объяснения этого явления была впервые предложена модель динамически разупорядоченной сетки водородных связей. При температуре  $T \approx 449 \text{ K}$  эти кристаллы демонстрируют структурный фазовый переход  $C2/c \rightarrow R\overline{3}m$ , при котором меняется характер тепловых колебаний атомов кислорода, задействованных в водородных связях. На рисунке 1.3 приведено распределение вероятности плотности смещения водородной участвующего В связи кислорода, вычисленное атома С использованием ангармонических параметров тепловых колебаний (вычтена гармоническая составляющая). Направления наиболее вероятных смещений атома кислорода из его равновесного положения (0;0;z) в процессе этих колебаний указывают три положительных пика, связанные осью третьего порядка на которой и расположен атом О.



Рисунок 1.3. Распределение плотности вероятности смещения участвующего в водородной связи атома О из равновесного положения (0;0;*z*), вычисленное с использованием ангармонических параметров тепловых колебаний [39] В низкотемпературной моноклинной фазе тетраэдры SeO<sub>4</sub> попарно связаны водородными связями О···H···O' длиной ~ 2.514(7) Å (рисунок 1.4а). При повышении температуры в процессе тепловых колебаний атомы кислорода начинают смещаться в позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи О···O' длиной ~ 2.67(2) Å. Таким образом, переход в высокотемпературную тригональную фазу сопровождается динамическим разупорядочением позиции атомов О, в результате чего формируется сетка динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены (рисунок 1.4б).

В образовавшейся высокотемпературной фазе количество симметричноэквивалентных кристаллографических позиций атомов водорода больше числа приходящихся на элементарную ячейку атомов Н: на один протон приходится три позиции, поэтому вероятность заполнения этих позиций меньше единицы (1/3).



Рисунок 1.4. Изменение водородных связей в кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$ : низкотемпературная моноклинная фаза (пространственная группа C2/c (a), высокотемпературная суперпротонная фаза (пространственная группа  $R\overline{3}m$ ) с сеткой динамически разупорядоченных водородных связей, в которой на один протон приходится три возможных позиции (б)) [32, 33]

В таких условиях у протонов появляется возможность перескакивать из одной позиции в другую, что приводит к образованию непрерывных транспортных путей с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями как внутри ячейки, так и в соседних ячейках. Концентрация подвижных протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ( $N_p \sim 10^{22}$  см<sup>-3</sup>), превышая концентрацию дефектов в кристаллах на несколько порядков, что и обуславливает в фазах с системой динамически разупорядоченных водородных связей существенное повышение протонной проводимости (на 3 – 5 порядков).

Температурная область стабильности фаз с разупорядоченной сеткой водородных связей ограничена со стороны высоких температур плавлением кристалла, а со стороны низких – переходом в фазу с упорядоченной сеткой водородных связей. Вблизи температуры плавления проводимости расплава и кристалла с разупорядоченными связями оказываются величинами одного порядка. Вышеупомянутые факты привели к обозначению фаз с системой разупорядоченных водородных связей как "суперпротонных фаз". Понятие "суперпротонный фазовый переход" подчеркивает особенности структурного перехода из фазы с упорядоченными связями в фазу с разупорядоченными. Взаимосвязь появления суперпротонной проводимости со структурными изменениями, установленная для кристаллов  $Rb_3H(SeO_4)_2$ , затем была подтверждена экспериментально и в других изоструктурных кристаллах группы *M*<sub>3</sub>H(*A*O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [например, 7, 16, 17].

#### 1.3.2. K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Соединение K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> также как и Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> принадлежит подгруппе кристаллов с формулой  $M_3$ H( $AO_4$ )<sub>2</sub> (M = K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>;  $AO_4 = SO_4$ , SeO<sub>4</sub>). В 1960 году были определены пространственная группа и параметры элементарной ячейки этого соединения [40], а в 1990 году - атомная структура при комнатной температуре [41]. Симметрия кристалла является моноклинной, пр.гр. A2/a, Z = 4, a = 9.777(1), b = 5.674(1), c = 14.667(4) Å,  $\beta = 102.97(2)^\circ$ , R = 0.02.



**Рисунок 1.5.** Атомная структура кристалла  $K_3H(SO_4)_2$  при T = 295 K, построенная по данным CIF-файла [41]. Также показано направление оси третьего порядка (ось  $c_{tr}$ ) в структуре высокотемпературной суперпротонной фазы

По рентгенодифракционным данным установлено, что соединение  $K_3H(SO_4)_2$ является изоструктурным другим представителям подгруппы  $M_3H(AO_4)_2$  –  $Rb_3H(SeO_4)_2$ ,  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ ,  $K_3H(SeO_4)_2$  и др. [14, 24, 42]. На рисунке 1.5 представлена модель атомной структуры кристалла при комнатной температуре. Водородные связи между ближайшими тетраэдрами SO<sub>4</sub> имеют длину 2.493(1) Å, характеризуются двухминимумным потенциалом, и их положения в структуре упорядочены.

Выращенные монокристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  представляют собой гексагональные пластинки с развитой плоскостью (001), и уже при комнатной температуре структура соединения является псевдогексагональной. Исследования кристаллов в поляризованном свете показали наличие трех типов оптически двуосных доменов [43, 44]. Такая же ориентация доменов и доменных границ

наблюдается в кристаллах (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, которые демонстрируют сегнетоэластические свойства И принадлежат сегнетоэластической группе  $\overline{3}m1'F2/m$  в соответствии с классификацией, приведенной в [45]. Вывод о принадлежности кристалла K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> к классу сегнетоэластиков был косвенно подтвержден в [43] на основе анализа доменной Детальный доменной структуры кристалла. анализ структуры показал двойникование образцов по утраченным элементам симметрии, а именно оси третьего порядка, перпендикулярной развитой плоскости кристалла (001). Прямые доказательства сегнетоэластической природы кристалла получены в [44] в результате исследования изменения доменной структуры при приложении одноосного статического напряжения. В работах [43, 44] было показано, что с симметрийной точки зрения для кристалла K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> возможно существование прототипной высокотемпературной фазы с симметрией 3m. В [43] были сделаны также предположения 0 возможном механизме фазового перехода: переориентация тетраэдров SO<sub>4</sub> и небольшие изменения в них длин связей S–O. О возможности подобного механизма фазового перехода упоминается и в работе, посвященной определению структуры кристалла при комнатной температуре [41]. Однако В результате проведенных исследований кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ обнаружить фазовый переход в температурном интервале вплоть до температуры разложения не удалось [41].

Результаты подробных исследований физических свойств кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  приведены в [46]. Были проведены исследования тепловых и диэлектрических свойств, а также рентгенодифракционные исследования моно- и поликристаллических образцов. Измерения тепловых свойств проведены в потоке азота в температурном интервале 313 - 533 К. Нагрев осуществляли со скоростью 5 К/мин. В результате исследований было установлено, что при первом цикле нагрев-охлаждение при температурах  $T_1 = 463$  К и  $T_{II} = 500$  К сигнал ДСК демонстрирует тепловые эффекты с параметрами  $\Delta H_I = 17.0$  кДж/моль и  $\Delta H_{II} = 7.4$  кДж/моль соответственно. При втором цикле нагрев-охлаждение в сторону более низких температур и имеют следующие

параметры:  $\Delta H_{\rm I} = 5.3$  кДж/моль,  $T_{\rm I} = 458$  К и  $\Delta H_{\rm II} = 6.2$  кДж/моль,  $T_{\rm II} = 496$  К. По данным термогравиметрии потери веса до температур ~ 543 К не были зарегистрированы.

Результаты исследований проводящих свойств моно- и поликристаллических образцов  $K_3H(SO_4)_2$  в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц демонстрируют ряд аномалий на кривых проводимости аналогично данным ДСК [46]. Причем при последующих циклах нагрев-охлаждение вид аномалий и их температуры тоже изменяются. Энергии активации проводимости, рассчитанные для различных кристаллографических направлений, при первом нагреве образцов в температурном интервале 313 – 453 К составили:  $E_a = 0.68$  эВ (ось *a*) и  $E_b = 0.87$  эВ (ось *c*).

Рентгенодифракционные исследования были проведены с использованием моно- и поликристаллических образцов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [46]. Из-за ухудшения качества монокристаллического образца при достижении температуры перехода T<sub>II</sub> получить данные о высокотемпературной фазе не удалось. Анализ температурных изменений В поликристаллических образцах был проведен после предварительного отжига образцов при температуре T = 533 К и показал существенные изменения при температурах T<sub>I</sub> и T<sub>II</sub>. При этом фазы KHSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые могли бы появиться в результате реакции разложения, не были обнаружены. Наблюдаемая при дальнейшем нагреве при T ~ 543 К потеря веса была объяснена потерей воды в результате реакции распада:

$$K_3H(SO_4)_2 - 1/2 H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 1/2 K_2S_2O_7$$
 (1.1)

Поскольку распад/дегидратация происходит при 543 К (аналогично и для монокристаллических образцов), то аномалии свойств при  $T_{\rm I}$  и  $T_{\rm II}$  не могут быть этим объяснены.

В результате проведенных исследований авторы работы [46] пришли к выводу, что кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  обладают двумя фазовыми переходами при  $T_1 = 463$  К и  $T_{II} = 500$  К. Из подобия дифракционных картин было также сделано заключение, что обе высокотемпературные фазы кристалла имеют похожее строение, но не могут быть описаны в рамках тригональной или гексагональной симметрии, как другие соединения  $M_3$ H( $AO_4$ )<sub>2</sub>. Было также отмечено, что несмотря на структурное сходство высокотемпературных фаз, значительные изменения проводимости при  $T_1$  и  $T_{\Pi}$  свидетельствует о том, что относительно небольшие структурные изменения в этих соединениях могут приводить к резким изменениям транспортных свойств.

Как показали полученные экспериментальные данные, поведение кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  при повышении температуры существенно отличается от поведения других представителей подгруппы  $M_3H(AO_4)_2$  [47 – 50]. В работе [23] было указано на отсутствие фазового перехода в суперпротонную фазу с повышением симметрии как отличительную особенность этих кристаллов.

Изучение физических свойств кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> было продолжено в работе [51]. Оптические исследования монокристаллов в поляризованном свете в интервале температур 298 – 573 К показали, что при температуре ~ 480 К поверхность образцов частично мутнеет, и наблюдается образование микротрещин, что подтверждает рентгеновские данные [46] о том, что структура кристалла при температуре 483 К отличается от структуры при комнатной температуре [41]. При дальнейшем повышении температуры ~ 523 К происходит деформация формы кристалла, что свидетельствует о его плавлении.

Измерения тепловых свойств в работе [51], как и в [46], выполнены в потоке азота и с такой же скоростью изменения температуры (5 К/мин). Две тепловые аномалии были зарегистрированы при температурах  $T_{\rm I} = 479$  К и  $T_{\rm II} = 542$  К, что отличается от данных [46]. Температура T = 542 К в соответствии с оптическими наблюдениями отнесена к температуре плавления кристалла. Аномалия при T<sub>I</sub> характеризуется параметрами  $\Delta H_{\rm I} = 18.4 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta S_{\rm I} = 38.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$  [51] (= 4.6R,постоянная), где R – газовая что намного выше значений  $(A2/a - R\overline{3}m)$ при фазовом переходе термодинамических параметров В изоструктурном кристалле  $Rb_3H(SeO_4)_2$ :  $\Delta S_1 = R \cdot \ln 3 = 1.099R$  [15]. Отличие полученных данных ДСК от ранее опубликованных [46] авторы [51] объяснили различными скоростями нагрева образцов. Однако, как упоминалось выше, в обоих экспериментах скорости нагрева составляли 5 К/мин. По данным ДТГ при

температуре 477 К была зарегистрирована потеря веса, связанная с поверхностной дегидратацией образцов [51].

Исследования проводимости были проведены на монокристаллическом образце размерами 6×6 мм<sup>2</sup> и толщиной 0.3 мм в диапазоне частот 100 Гц – 7 МГц [51]. Установлено, что до температуры 478 К диэлектрическая проницаемость имеет значения  $\varepsilon' \approx 60$ , а при температуре  $T_1 = 479$  К ее величина резко возрастает и становится частотно зависимой. Величина удельной проводимости при комнатной температуре составляет порядка  $\sigma_{dc} \approx 1.10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> и резко возрастает с ростом температуры: при T = 486 К проводимость равна  $3.6 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, при T = 523 К –  $1.1 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Температурные изменения проводимости согласуются с данными [46].

Для изучения природы проводимости кристалла в работе [44] были измерены спектры поглощения <sup>1</sup>Н ЯМР. Установлено, что при увеличении температуры пик ЯМР становится менее размытым, и при температуре выше фазового перехода T = 478 К ширина пика на полувысоте составляет 0.3. Таким образом, температурное поведение кристаллов связано с изменением подвижности протонов.

В результате исследований при понижении температуры в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  не было обнаружено каких-либо фазовых переходов вплоть до температуры 27 К [23, 52]. Однако в работах [53 – 55] приведены данные о значительном изотопическом эффекте в кристаллах. Показано, что при замещении  $H \rightarrow D$  регистрируется фазовый переход A2/a - A2, сопровождающийся удвоением параметров элементарной ячейки вдоль осей *b* и *c*. Кристаллы  $K_3D_{1-x}H_x(SO_4)_2$  в зависимости от содержания дейтерия имеют четко определенную температуру фазового перехода: при x = 0 температура  $T_{\phi n} = 85$  K; при концентрации дейтерия меньше  $\approx 0.34$  (критическая концентрация) фазовый переход отсутствует [55].

Проведенные исследования кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> различными методами показали наличие тепловых аномалий, аномалий диэлектрических параметров, изменение доменной структуры и спектров ЯМР при повышении температуры.

Однако необходимы были однозначные доказательства структурного фазового перехода в суперпротонную фазу.

В работах [18, 20] приведены результаты исследований диэлектрических и оптических свойств монокристаллических образцов в различных режимах нагрева в интервале температур 290 – 500 К [20]. Установлено, что при непрерывном нагревании при температуре 480 К наблюдается резкое увеличение проводимости на три порядка, аналогичное вышеприведенным данным. Для исключения влияния кинетических факторов были проведены измерения в режиме стабилизации температуры. Именно при таком режиме нагрева удалось обнаружить дополнительную аномалию при  $T \approx 463$  К. Причем увеличение проводимости при этой температуре наблюдалось в течение девяти часов.

Наблюдение монокристаллических образцов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в поляризованном свете при различных температурах (также в режиме стабилизации температуры) [18] показало, что при  $T \approx 463$  К появляется фронт новой фазы, движение образца которого начинается ОТ границ В объем И не связано С кристаллографическими направлениями кристаллов. Новая высокотемпературная фаза является оптически изотропной. При охлаждении образцов до комнатной температуры наблюдалось формирование доменов с разориентацией 60°, что свидетельствовало о тригональной симметрии высокотемпературной фазы.

Структура высокотемпературной фазы кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, определенная методом рентгеноструктурного анализа, приведена в [18, 56]. Структурный фазовый переход установлен при температуре  $T \approx 458$  К и сопровождается изменением симметрии из моноклинной в тригональную: пр. гр.  $R\bar{3}m$ , Z = 3, a = b = 5.73, c = 21.51 Å,  $\beta = 120^{\circ}$ , R/wR = 0.04/0.05. Связь координатных осей этих фаз можно записать следующим образом:  $a_{tr} = 1/2a_m - 1/2b_m$ ;  $b_{tr} = b_m$ ;  $c_{tr} = 1/2a_m + 3/2c_m$  (рисунок 1.5). Высокотемпературная фаза кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рисунок 1.6) является изоструктурной высокотемпературной фазе соединения Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15]: в независимой области элементарной ячейки содержится два симметрично неэквивалентных атома К в позициях (0;0;0) и (0;0;z), один атом S в позиции (0;0;z) и два неэквивалентных атома О.



**Рисунок 1.6.** Атомная структура кристалла  $K_3H(SO_4)_2$  при T = 458 K, построенная по данным CIF-файла [18]

При фазовом переходе кислорода, три атома занимавшие В низкотемпературной фазе неэквивалентные позиции, становятся симметрично эквивалентными аналогично суперпротонной фазе Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15]. При комнатной температуре тетраэдры SO<sub>4</sub> соединены попарно водородными связями. Атом О, участвующий в водородной связи и наиболее удаленный от атома S в низкотемпературной фазе, при суперпротонном фазовом переходе занимает динамически разупорядоченную позицию, смещаясь в процессе тепловых колебаний ИЗ равновесных положений В позиции, между которыми устанавливаются связи О···H···O' длиной 2.515 Å. В результате формируется система динамически разупорядоченных водородных связей, которая И обуславливает появление высокой проводимости в кристаллах.

При проведении дифракционных исследований [18] было установлено, что область существования высокотемпературной тригональной фазы кристаллов  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$  достаточно узкая, и при этом регистрируемая температура фазового перехода может отличаться на 1 – 3 градуса для разных образцов в зависимости от их размера и предварительной подготовки. Для наблюдения изменений диэлектрической проницаемости используются образцы проводимости И размерами на порядок больше. Выполненные исследования показали, что кристаллы K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> обладают аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы, поэтому фазовый переход невозможно было обнаружить дифференциальная динамическими методами исследования, такими как сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия и наблюдения в поляризованном свете при постоянном нагреве. Точное определение температуры начала фазового перехода в суперпротонную фазу при медленной кинетике перестройки структуры сопровождается принципиальными трудностями. обусловливает проблемы Вероятно, именно ЭТО BO многом получения структурных данных о высокотемпературных фазах, в том числе и для других кристаллов-суперпротоников. Причина такой аномально медленной кинетики не была установлена.

#### 1.3.3. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Выращенные монокристаллы  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  имеют схожий с  $K_3H(SO_4)_2$  габитус и представляют собой гексагональные пластинки с развитой плоскостью (001). Соединение  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  также как  $Rb_3H(SeO_4)_2$  и  $K_3H(SO_4)_2$  принадлежит подгруппе кристаллов  $M_3H(AO_4)_2$  (M = K, Rb, Cs,  $NH_4$ ; A = S, Se, P, As) и претерпевает серию фазовых переходов при 413, 265, 141, 133 и 63 К. Температуры существования фаз и их основные кристаллографические характеристики приведены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1.** Температуры существования фаз и их основные кристаллографические характеристики. \*Параметры элементарной ячейки приведены аналогично стандартной установке *C*2/*c* 

| Фаза | Температурный интервал   | Пр. гр.   | Температура эксперимента $T(K)$ ,   | Излучение,            | [ссылка] |
|------|--|-----------|---|-----------------------|----------|
|      | существования фазы, Т (К)  |           | параметры эл. яч. $a, b, c$ (Å), $a, \beta, \gamma$ (град.), $V$ (Å <sup>3</sup> ), $Z$                               | R/wR                  |          |
| Ι    | T≥413  | R3m       | 420,  | $MoK_{\alpha}$        | [26]     |
|      |  |           | a = b = 5.9039(5), c = 22.5360(6),<br>$a = \beta = 90, \gamma = 120, V = 680.3(1), Z = 3$                             | 0.035/0.083           |          |
|      |  | R3m       | 420,  | ΜοΚα                  | [23]     |
|      |  |           | a = b = 5.9061(4), c = 22.608(3),<br>$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120, V = 682.9(1), Z = 3$                         | 0.058/0.166           |          |
|      |  | R3m       | 413,<br>a = b = 5.907(3), c = 22.57(1),   | Нейтроны, 0.056/0.109 | [57]     |
|      |  |           | $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120, V = 682.0(6), Z = 3$  |                       |          |
|      |  | R3        | 430,  | $MoK_{\alpha}$ ,      | [25]     |
|      |  |           | a = b = 5.907(2), c = 22.549(7),<br>$a = \beta = 90, \gamma = 120, V = 681.4(1), Z = 3$                               | 0.049                 |          |
| II   | 265 <t<413< td=""><td>C2/c*</td><td>293,</td><td>ΜοΚα</td><td>[58]</td></t<413<> | C2/c*     | 293,  | ΜοΚα                  | [58]     |
|      |  |           | a = 15.410(6), b = 5.854(2), c = 10.153(3),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.76(2), \gamma = 90, V = 896.7(1), Z = 4$     | 0.045                 |          |
|      |  | C2/c      | 293,  | ΜοΚα                  | [59]     |
|      |  |           | a = 15.435(2), b = 5.865(1), c = 10.170(1),<br>$a = 90, \beta = 101, 83(1), \nu = 90, V = 901, 1(1), T = 4$           | 0.029                 |          |
|      |  | $C^{2/c}$ | 293   | MoK                   | [26]     |
|      |  |           | a = 15.418(5), b = 5.905(5), c = 10.223(5),   | 0.032/0.094           | [=0]     |
|      |  |           | $\alpha = 90, \beta = 102.806(5), \gamma = 90, V = 907.6(1), Z = 4$   |                       |          |
|      |  | C2/c      | 293,  | $MoK_{\alpha}$        | [23]     |
|      |  |           | a = 15.438/(2), b = 5.862/(7), c = 10.1603(1),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.818(2), \gamma = 90, V = 900.1(2), Z = 4$ | 0.034/0.103           |          |

Таблица 1.1. Продолжение

| Фаза | Температурный интервал<br>существования фазы. <i>Т</i> (K)   | Пр. гр. | Температура эксперимента $T(K)$ ,<br>параметры эл. яч. $a, b, c$ (Å), $\alpha, \beta, \gamma$ (град.), $V(Å^3), Z$   | Излучение,<br><i>R/wR</i>               | [ссылка] |
|------|--|---------|--|---|----------|
| II   | 265 <t<413< th=""><th>C2/c</th><th><math display="block">\begin{array}{c} 293,\\ a = 15.429(8), \ b = 5.861(3), \ c = 10.167(5),\\ \alpha = 90, \ \beta = 101.83(5), \ \gamma = 90, \ V = 899.9(8), \ Z = 4 \end{array}</math></th><th>Нейтроны<br/>0.094/0.144</th><th>[60]</th></t<413<> | C2/c    | $\begin{array}{c} 293,\\ a = 15.429(8), \ b = 5.861(3), \ c = 10.167(5),\\ \alpha = 90, \ \beta = 101.83(5), \ \gamma = 90, \ V = 899.9(8), \ Z = 4 \end{array}$ | Нейтроны<br>0.094/0.144                 | [60]     |
|      |  | C2/c    | 297,<br>a = 15.390(3), b = 5.8480(12), c = 10.140(2),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.81(3), \gamma = 90, V = 893.3(1), Z = 4$                                      | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.037/0.090 | [61]     |
|      |  | C2/c    | 300,<br>a = 15.390(3), b = 5.848(1), c = 10.140(2),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.81(3), \gamma = 90, V = 893.3(1), Z = 4$  | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.037/0.090 | [62]     |
|      |  | C2/c    | 300,<br>a = 15.435(2), b = 5.865(1), c = 10.170(3),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.83(3), \gamma = 90, V = 901.1(1), Z = 4$  | Нейтроны<br>0.202/0.535                 | [62]     |
| III  | 141 <t<265< th=""><th>P2/n</th><th>183,<br/>a = 15.727(7), b = 5.883(2), c = 10.178(4),<br/><math>\alpha = 90, \beta = 101.66(1), \gamma = 90, V = 922.3(9), Z = 4</math></th><th>Mo<i>K</i><sub>α</sub><br/>0.035/0.089</th><th>[63]</th></t<265<>  | P2/n    | 183,<br>a = 15.727(7), b = 5.883(2), c = 10.178(4),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.66(1), \gamma = 90, V = 922.3(9), Z = 4$  | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.035/0.089 | [63]     |
|      |  | C2/c    | 163,<br>a = 15.578(4), b = 5.816(1), c = 10.050(4),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.58(3), \gamma = 90, V = 820.0(4), Z = 4$  | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.031/0.075 | [64]     |
|      |  | P2/n*   | 150,<br>a = 15.540(3), b = 5.8130(12), c = 10.044(2),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.58(3), \gamma = 90, V = 888.9(1), Z = 4$                                      | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.035/0.089 | [61]     |
| IV   | 133 <t<141< th=""><th>P2/n*</th><th>136,<br/>a = 15.538(3), b = 5.8060(12), c = 10.048(2),<br/><math>\alpha = 90, \beta = 101.55(3), \gamma = 90, V = 888.11, Z = 4</math></th><th>Mo<i>K</i><sub>α</sub><br/>0.040/0.111</th><th>[61]</th></t<141<>                                       | P2/n*   | 136,<br>a = 15.538(3), b = 5.8060(12), c = 10.048(2),<br>$\alpha = 90, \beta = 101.55(3), \gamma = 90, V = 888.11, Z = 4$  | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.040/0.111 | [61]     |
| V    | 63 <t<133< td=""><td>ΡĪ</td><td>120,<br/>a = 8.2670(17), b = 10.081(2), c = 11.585(2),<br/><math>\alpha = 90, \beta = 110.04(3), \gamma = 100.62(3), V = 888.8(1), Z = 4</math></td><td>Mo<i>K</i><sub>α</sub><br/>0.041/0.120</td><td>[61]</td></t<133<>                                  | ΡĪ      | 120,<br>a = 8.2670(17), b = 10.081(2), c = 11.585(2),<br>$\alpha = 90, \beta = 110.04(3), \gamma = 100.62(3), V = 888.8(1), Z = 4$                               | Mo <i>K</i> <sub>α</sub><br>0.041/0.120 | [61]     |

Кристаллическая структура фазы, существующей ниже 63 К, до сих пор не Структура фазы V, существующей в определена. интервале температур 63 < T < 133 К, определена при T = 120 К [61]. При температуре 133 К кристалл из фазы V с триклинной симметрией и пр. гр.  $P\overline{1}$  переходит в фазу IV с моноклинной пр. гр. *Р*2/*n* [61]. Фаза IV существует до 141 К. Выше этой температуры наблюдается образование фазы III, которая согласно рентгеноструктурным данным также является моноклинной и имеет пр. гр. P2/n, как у фазы IV, [61, 63] или C2/c, как у фазы II [64]. Структура сегнетоэластическойой фазы II, существующей в интервале температур 265<7<413 К и имеющей моноклинную пр. гр. С2/с (или A2/а), является наиболее изученной. По результатам дифракционных исследований порошковых образцов были определены параметры элементарной ячейки кристалла при комнатной температуре: a = 15.46, b = 5.86, c = 10.15 Å,  $\beta = 102.5^{\circ}$  [65], которые хорошо согласуются со значениями, полученными ранее в работе [66]. Анализ профиля рентгенограмм показал, что кристалл  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  является изоструктурным  $K_3H(SO_4)_2$  [40], соответственно для него можно предположить пр. гр. С2/с. Впервые атомная структура этой фазы была определена (в установке A2/a) при комнатной температуре в [58] и затем подтверждена в работах [23, 26, 59 – 62]. По данным рентгеноструктурного анализа установлено: симметрия кристалла является моноклинной, пр. гр. C2/c, параметры элементарной ячейки a = 15.410, b = 5.854, c = 10.153 Å,  $\beta = 101.76^{\circ}$ , в элементарной ячейке 4 формульных единицы. На рисунке 1.7 представлена модель атомной структуры кристалла. На элементарную ячейку приходится 12 аммонийных и 8 сульфатных ионов. Каждая соседняя пара тетраэдров SO<sub>4</sub> связана водородными связями типа О–Н····О длиной 2.540(2) Å. При этом, как и в других соединениях  $M_3$ H( $AO_4$ )<sub>2</sub>, атом кислорода О, участвующий в водородной связи, наиболее удален от атома серы S, и длина связи S-O составляет 1.518 Å, а остальные три связи S–O в тетраэдре SO<sub>4</sub> имеют приблизительно равные значения ~ 1.450 Å.



**Рисунок 1.7.** Атомная структура кристалла K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при комнатной температуре, построенная по данным CIF-файла [58]

По результатам исследования порошковых образцов при температуре 413 К  $R\overline{3}m$ ) и параметры были определены симметрия (тригональная, пр. гр. ячейки высокотемпературной элементарной параэластической фазы I: a = b = 5.906(1), c = 22.602(4) Å, V = 682.7(5) Å<sup>3</sup>, Z = 3 [64]. Одновременно и независимо от этой работы были проведены рентгеноструктурные исследования при температуре 430 К [25]. монокристаллов Однако ПО полученным дифракционным данным установить, какую трех возможных ИЗ пространственных групп R32,  $R\overline{3}m$  или  $R\overline{3}$  имеет фаза I, авторам не удалось. Исходя из того, что соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> близки по свойствам [67-69] для решения структуры сульфата была выбрана пр. гр.  $R\overline{3}$ , установленная для высокотемпературной фазы селената. Полученные параметры [25] приведены в таблице 1.1. В результате дальнейших исследований [23, 26, 57] был сделан вывод, что корректно пр. гр. была определена в [64] –  $R\bar{3}m$ . По уточнения структуры результатам было сделано заключение, ЧТО низкотемпературная фаза II полностью упорядочена, тогда как В высокотемпературной фазе I атомы водорода и кислорода, участвующие в водородной связи, разупорядочены, вследствие чего водородная связь сильно

асимметрична. Кроме того, атомы водорода в одном из двух симметрично независимых тетраэдров NH<sub>4</sub><sup>+</sup> являются неупорядоченными и, вероятно, наряду с атомом Н водородной связи принимают участие в протонной проводимости.

Результаты исследований физических свойств соединения  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ проведены в работах [43, 60, 65, 66, 69 – 81]. Первые оптические исследования этого кристалла выполнены в [66]. Авторы установили, что при комнатной температуре симметрия кристалла является моноклинной. Наблюдения в поляризационном оптическом микроскопе при повышении температуры позволили зафиксировать при T = 413 К переход кристалла  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  в оптически одноосную фазу [66, 70], что, как выяснилось позднее, соответствует переходу в высокотемпературную фазу I.

Тепловые свойства кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были изучены методом динамической сканирующей калориметрии в интервале температур 293 – 493 К [60, 69]. В работе [69] было зарегистрировано две аномалии при температурах 413 и 463 К. Аномалия при температуре 413 К соответствует переходу из фазы II в I. Аномалия при температуре 463 К была предположительно отнесена к новому фазовому переходу. В более поздней работе [60] подтверждено было существование лишь одной аномалии при температуре 413 К. В [65] методом были дифференциального термического анализа исследованы поликристаллические образцы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в интервале температур 293 – 123 К. Установлено наличие трех фазовых переходов при температурах 265, 141, 133 К.

Исследованию диэлектрических свойств соединения  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ посвящено достаточно большое количество работ [например, 65, 69, 71 – 81]. При атмосферном давлении в кристалле наблюдается до пяти фазовых переходов при температурах 413, 265, 141, 133 и 63 К. По данным работы [77] величина проводимости  $\sigma_{dc}$  в суперпротонной фазе в зависимости от направления  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . измерений значений может достигать Помимо диэлектрических аномалий, связанных с вышеуказанными фазовыми переходами, в кристалле на температурной кривой диэлектрической постоянной был зарегистрирован пик при температуре 245 К [65], ширина которого слишком большая, чтобы соответствовать фазовому переходу. Однако при приложении внешнего давления этот пик увеличивается и становится более заметным. Когда давление возрастает выше 4.9 кбар, он расщепляется на два четко определенных пика, между которыми возникает сегнетоэлектрическая фаза [72]. В [75] также сообщается об обнаружении нового фазового перехода при 247 К без какого-либо внешнего давления.

Методами диэлектрической спектроскопии, неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и нейтронной порошковой дифракции было показано, что фазовые переходы II $\leftrightarrow$ III, III $\leftrightarrow$ IV, IV $\leftrightarrow$ V и V $\leftrightarrow$ VI сопровождаются изменением ориентационного упорядочения ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [80], в то время как переход I $\leftrightarrow$ II обусловлен разупорядочением атомов H на водородных связях между тетраэдрами SO<sub>4</sub>. Это объясняет схожие параметры кристаллических структур фаз II, III и IV.

#### 1.3.4. K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O

Кристаллы К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O до настоящего времени являлись единственным известным представителем подгруппы кристаллов  $M_9H_7(AO_4)_8$   $vH_2O$  (семейства  $M_m H_n(AO_4)_{(m+n)/2}$ ;  $\gamma H_2O_1$ , M = K, Rb, Cs, NH4;  $AO_4 = SO_4$ , SeO4, HAsO4, HPO4). Впервые это соединение упоминается в работе 1989 года [82]. Химическая формула кристаллов была определена как K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7KHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Также было отмечено, что соединение кристаллизуется в виде микроскопических игл, и наблюдается существенная анизотропия роста граней. По результатам рентгенодифракционных исследований был определен основной структурный мотив кристалла при температуре 298 К: моноклинная симметрия, пр. гр.  $P2_1/a$ , Z = 4, a = 23.489(7), b = 19.786(6), c = 7.072(2) Å,  $\beta = 95.40(2)^{\circ}$ , R = 0.05. Ho решенная структура не была опубликована в банке структурных данных ICSD.

Независимо вышеупомянутых исследований ОТ монокристаллы  $K_9H_7(SO_4)_8H_2O$ были получены группой "Водораствор" Институте В кристаллографии Кристаллы PAH. были выращены методом снижения температуры насыщенного раствора. Первоначально химическая формула кристаллов была определена как K<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, исходя из предположения их изоструктурности соединениям  $M_5$ H<sub>3</sub>( $AO_4$ )<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O [21]. Позднее в работе [22] приводится формула K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O со ссылкой на структурные данные, полученные Диланян Р.А. с коллегами: пр. гр.  $P2_1/c$ , Z = 4, a = 7.076(4), b = 19.825(3), c = 23.505(3) Å,  $\beta = 95.42(4)^\circ$ , R = 0.07. Однако структурные данные соединения не были опубликованы.

В работах [20-22, 83-87] приведены результаты исследований по выявлению возможных фазовых переходов в кристаллах K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. По данным дифференциальной термогравиметрии [21] в кристаллах наблюдаются три температурных интервала, в которых происходит потеря веса: 390 - 450 К -0.88%; 450 - 630 К - 2.97%; 630 - 1000 К - 17.75%. Общие потери на первых двух интервалах составили 3.85%, что близко к одной молекуле воды – 3% (разница в 0.85% была объяснена медленным разложением в точке плавления 500 К). Присутствие кристаллической воды и ее выход из кристалла также подтверждают ИК спектры [21]. Широкая полоса при 3400 см<sup>-1</sup> была отнесена к валентным колебаниям молекул воды. При первом нагреве при температуре  $T \approx 370 \text{ K}$ интенсивность данной полосы начинает уменьшаться, и при  $T \approx 400$  K полоса исчезает. При охлаждении изначальный спектр не восстанавливается, что указывает на необратимую или квазиобратимую потерю кристаллизационной воды. На основании этого было сделано заключение о том, что при температуре 390 К в кристаллах реализуется фазовый переход из триклинной низкопроводящей фазы в суперпротонную фазу. Была также измерена температурная зависимость статистической объемной проводимости и определены энергии 0.47 0.78 эВ активации для низко-И высокотемпературной фаз: И соответственно [21].

На существенную роль кристаллизационной воды в фазовых превращениях кристалла K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, указывается в работах [83, 84]. В частности был сделан вывод, что в отличие от известных безводных солей щелочных гидросульфатов фазовый переход является квазиобратимым, а образовавшаяся

высокопроводящая фаза легко переохлаждается до очень низких температур. Причиной необычного поведения кристаллов является частичная или полная потеря кристаллизационной воды, что зависит от условий эксперимента.

Кристаллы К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O также были изучены методом ЯМР в диапазоне температур 40 – 425 К [22]. Спектры монокристаллических образцов были измерены на резонансной частоте  $v_0({}^1\text{H}) = 200 \text{ MHz}$  в интервале температур 80 – 425 К. В результате исследований был сделан вывод, что суперпротонный фазовый переход имеет место только в моногидратной форме кристалла. Стехиометрическое содержание воды стабилизирует низкотемпературную фазу, тогда как потеря воды стабилизирует суперпротонную фазу с высокой проводимостью. Было отмечено, что природа суперпротонного фазового перехода фазовому переходу первого рода, отвечает HO при ЭТОМ переход В суперпротонную фазу происходит как постепенный процесс: движение протонов между связями наблюдается уже в низкотемпературной фазе, и частота перескоков возрастает по мере приближения к температуре фазового перехода. На основании данных ЯМР было сделано заключение, что механизм протонной проводимости в высокотемпературной фазе включает, как перескоки протонов структурно-эквивалентными позициями, образовавшимися между В суперпротонной фазе, так и вращение групп HSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Структура кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O с учетом водородных связей при комнатной температуре была опубликована в работе [85]. Методом структурного анализа с использованием рентгеновского и синхротронного излучений была определена структура высокотемпературной фазы кристалла [86, 87]. Структурный анализ подтвердил, что основные изменения в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при структурном переходе обусловлены диффузией кристаллизационной воды. По структурным данным установлено, что переход в новую разупорядоченную фазу сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки на ~ 3.3 %. Наблюдаемые аномалии проводимости в интервале температур 360 – 390 К соответствуют выходу кристаллизационной воды из объема кристалла. Соответственно при структурном переходе изменяется
не только кристаллическая структура, но и состав, и химическая формула высокотемпературной фазы K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> [86, 87]. Было показано, что при комнатной температуре молекула воды колеблется в полости, окруженной тетраэдрами SO<sub>4</sub>, а с повышением температуры слабые водородные связи  $(\sim 2.624(4) - 3.119(3)$  Å) между молекулой воды и кислородами тетраэдров SO<sub>4</sub> разрываются, диффундирует кристалла. В И вода ИЗ результате В высокотемпературной фазе образуется дополнительная позиция, которую могут занимать атомы калия, и параллельно оси *а* формируются каналы (рисунок 1.8) с возможностью движения ионов К<sup>+</sup>. Одновременно в отсутствии молекул воды происходит перестройка системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную с дополнительными позициями для протонов. Таким образом, в кристаллах K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O формируется структура, в проводимость который могут вносить вклад и протоны, и ионы калия.



Рисунок 1.8. Расположение атомов в структуре кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ : при температуре 295 К вблизи плоскости y = 0.25 (а); при температуре 418 К вблизи плоскости y = 0 (б). Стрелками указаны ряды  $K9 - H_2O - K9 - H_2O - ...$ при 295 К и K5 - K6 - K5 - K6 - ... при 418 К. Выделена элементарная ячейка [86]

#### 1.4. Заключение к главе 1

Проведенный анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительный объем имеющихся материалов по структуре и свойствам кристаллов-суперпротоников, В имеются разногласия интерпретации ИХ диэлектрических, тепловых и других параметров. В первую очередь это связано с плохой воспроизводимостью экспериментальных так данных, как на температурное поведение кристаллов влияет множество факторов, включая размеры кристаллических образцов, методы их подготовки, условия проведения эксперимента (влажность, среда и скорость нагрева). При этом 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<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, обладающих формирования медленной кинетикой суперпротонной аномально фазы. Кристаллы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, несмотря на то, что являются изоструктурными  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$  и имеют близкие параметры в низкотемпературной фазе, обладают типичной суперпротонных переходов скоростью без каких-либо для кинетических особенностей. Исследование ряда твердых растворов с замещением катионной подрешетке позволило бы надежно определить структурные В 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. Выбранная солевая система  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  ранее не изучалась. Данные полученные при исследовании этой системы могли бы объяснить взаимосвязи состава, структуры  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$ И свойств соединений И способствовать установлению общих закономерностей для кристаллов-суперпротоников.

#### ГЛАВА 2

#### Получение экспериментальных данных

#### 2.1. Выращивание монокристаллов

Для изучения физических свойств материалов наиболее подходящими объектами исследования являются монокристаллы, получение которых представляет собой отдельную техническую задачу. Все исследованные кристаллы впервые были получены группой "Водораствор" ИК РАН в результате систематического изучения водно-солевой системы K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

Монокристаллы твердых растворов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  были выращены методом управляемого снижения растворимости в два этапа. На первом этапе проводили выращивание кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ . Для их получения использовали реактивы  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  и  $H_2SO_4$ . Содержание основного вещества составляло 99.9%. Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ получали из водных растворов в соответствии с реакциями:

$$3K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2K_3H(SO_4)_2 \tag{1}$$

$$3(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4 + \mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4 \rightarrow 2(\mathrm{NH}_4)_3\mathrm{H}(\mathrm{SO}_4)_2 \tag{2}$$

Для подтверждения фазового состава выращенных монокристаллов применялся метод рентгенофазового анализа.

На втором этапе полученные кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  использовали для приготовления растворов с различным содержанием калия и аммония. Кристаллизацию монокристаллов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$  проводили в диапазоне температур 30 – 40°C. Из растворов с заложенной концентрацией  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1 - 1:9$  были выращены крупные, оптически чистые монокристаллы твердых растворов, пригодные для исследований.



**Рисунок 2.1.** Габитус выращенных монокристаллов твердых растворов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} yH_2O$ , выращенных при соотношении исходных растворов K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: от 9:1 до 7:3 (а); от 6:4 до 4:6 (б); от 3:7 до 1:9 (в)

В процессе выращивания было обнаружено, что в зависимости от состава исходного раствора полученные монокристаллы имеют различный габитус. По этому критерию они были разделены на три группы. Кристаллы первой группы из растворов с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> от 9:1 до 7:3 представляют собой октаэдры (рисунок 2.1а), второй группы – 6:4 – 4:6 – иголки (рисунок 2.1б), третьей – 3:7 – 1:9 – тонкие пластинки (рисунок 2.1в) [A1 – A3].

# 2.2. Исследование химического состава кристаллов методом растровой электронной микроскопии

Предварительные исследования химического состава выращенных монокристаллов проводились с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D FIB с ионной пушкой (FEI, США), оборудованного приставкой EDXS для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме высокого вакуума (6.95 Па) [A1 – A3]. Спектры снимались с чистой и плоской поверхности свежих сколов монокристаллов. Для расчета элементного состава

была использована программа расчета EDAX с поправками на атомный номер, поглощение и флюоресценцию.

Полученные данные представлены на рисунке 2.2, который может быть использован в качестве фазовой диаграммы следующим образом: координата x на оси абсцисс соответствует содержанию (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в общем растворе, и точке с координатой x = 80 % соответствует монокристалл, выращенный из раствора с содержанием 80 мол.% – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и 20 мол.% – K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Монокристалл, выращенный из раствора с таким соотношением, содержит 6.3 ат.% – K<sup>+</sup> (координата y на оси ординат слева) и 17.1 ат.% – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (координата y на оси ординат слева).



**Рисунок 2.2.** Содержание ионов  $K^+$  и  $NH_4^+$  в монокристаллах в зависимости от соотношения исходных растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 

Использованный метод энергодисперсионного анализа не позволил определить для составов первой группы малое количество азота с достаточной точностью, поэтому концентрация аммония была определена на уровне погрешности измерения ~1%. Расчеты по результатам EDXS позволили получить лишь брутто-формулу, и для вывода о сохранении или изменении структурного типа необходимы структурные исследования. Тем не менее, по содержанию калия и аммония в кристаллах можно выделить три области, соответствующие разбиению кристаллов по группам на основании их габитуса (рисунок 2.2): левую – с малым содержанием аммония, определенном на уровне ошибки; среднюю – при увеличении содержания аммония; правую – с более крутой кривой концентрации аммония в кристалле.

#### 2.3. Исследование кристаллов методами термического анализа

Для изучения влияния катионного замещения на поведение полученных кристаллов при повышении температуры были исследованы их тепловые, оптические и диэлектрические свойства. Измерения тепловых свойств кристаллов проводились методами термического анализа (ТА), в частности, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравитационного анализа (ТГА).

Методы ТА основаны на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя.

Изменения функции температуры образца вызываются химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии. К ним относятся: фазовые переходы, плавление, перестройка кристаллической структуры; кипение, возгонка и испарение; реакции дегидратации, диссоциации и разложения; окисления и

42

восстановления; разрушения кристаллической решетки и др. Эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла. В общем случае фазовые переходы, дегидратация, восстановление и некоторые реакции разложения сопровождаются эндотермическими эффектами, а кристаллизация, окисление и отдельные процессы разложения – экзотермическими эффектами. По положению пиков на шкале температур, их числу и форме производится качественная идентификация вещества, а площади пиков, пропорциональные энтальпиям реакций, используются для количественной оценки.

Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры (с использованием "сканирующих" калориметров). Ряд приборов (для синхронного термического анализа) также комплектуются весами, что позволяет регистрировать не только сигнал ДСК, но и одновременно изменение массы образца.

Для исследований выращенных кристаллов использовали моно-И поликристаллические образцы массой 2-12 мг. Погрешность определения веса составляла  $\Delta = \pm 0.1$  мкг. Для образца внутренними весами получения монокристаллических образцов кристалл раскалывали по плоскостям спайности таким образом, чтобы получилась плоскопараллельная пластина, грани которой являлись тепловым контактом с дном Pt/Rh тигля. Если кристалл не обладал плоскостями спайности, то монокристалл распиливали, и поверхность шлифовали и полировали. Для получения поликристаллических образцов монокристаллы растирали в агатовой ступке без добавления жидкости. Средний размер кристаллита при этом составлял около 5 мкм.

Измерения проводили в потоке сухого аргона на комбинированном ТГ-ДСК анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в широком диапазоне температур и с различными скоростями нагрева.

2.4. Исследование проводимости монокристаллических образцов методом импедансной спектроскопии

Свойства разнообразных физических, физико-химических, электрохимических и многих других систем удобно изучать путем наблюдения за их откликом на слабое внешнее воздействие. Метод импедансной спектроскопии позволяет сделать это с высокой эффективностью. В последние десятилетия он утвердился В качестве одного ИЗ основных методов исследования электрохимических объектов. Этот метод обеспечивает наивысшую точность для исключительно широкого диапазона частот воздействующего сигнала и дает обширную информацию о кинетике электрохимических процессов, свойствах поверхности и объема исследуемого объекта, структурных фазовых переходах.

Суть метода состоит в наложении на образец, представляющий собой фактически электрохимическую ячейку, переменного потенциала U (3) и измерении протекающего через нее тока I (4):

$$U = U_0 \exp(-i\omega t) \tag{3}$$

$$I = I_0 \exp(-i(\omega t + \varphi)) \tag{4}$$

где  $U_0$  и  $I_0$  – амплитуды потенциала и тока соответственно, *i* – мнимая единица,  $\omega = 2\pi f$  – угловая частота, *f* – частота,  $\varphi$  – угол сдвига фазы тока относительно напряжения.

Полное комплексное сопротивление (импеданс) Z ячейки определяется в соответствии с обобщенным законом Ома:

$$Z^* = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) = Z\cos\varphi - iZ\sin\varphi = Z' - iZ''$$
(5)

где Z' и Z" – действительная и мнимая часть импеданса.

При измерениях проводимости на импедансметре задаваемыми величинами являются амплитуда напряжения и частота, измеряемыми – амплитуда напряжения, сила тока и угол сдвига фазы между током и напряжением, что позволяет вычислять импеданс по приведенной выше формуле. Это обычно

осуществляется автоматически: показания выдаются импедансметром в виде наборов данных  $(f - Z^* - \varphi)$ , либо (f - Z' - Z'').

Исследования выращенных кристаллов проводили на моно-И поликристаллических образцах, размеры которых определялись конструкцией  $10 \text{ MM}^2$ ). держателя образца (толщина ОТ 1.5 мм, площадь не менее Монокристаллические образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластинки, изготавливали по той же методике, что и для измерений тепловых свойств. Поликристаллические образцы готовили из монокристаллов, перетирая их в агатовой ступке и прессуя в плоские таблетки. На торцы образцов в качестве электродов наносили серебряную пасту (Degussa). Типичное сопротивление электродов составляло 1 Ом.

В случаях, когда подготовить монокристаллический образец с необходимыми размерами для экспериментов на стандартной ячейке было невозможно, измерения проводили в ручном режиме с использованием нагревательного столика Linkam LTS420. Толщина таких образцов составляла 0.2 - 0.8 мм, площадь 2 - 8 мм<sup>2</sup>. На торцы в качестве электродов наносили серебряную пасту и, используя ее же, наклеивали платиновые контакты (рисунок 2.3).



**Рисунок 2.3.** Фотография монокристалла (K<sub>0.967</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.033</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> толщиной 0.76 мм и площадью 3 мм<sup>2</sup> с нанесенными серебряными электродами и приклеенными платиновыми контактами

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с применением аппарата эквивалентных электрических схем. Величину диэлектрической проницаемости *є* рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon' = 4\pi d \left( C_{u_{3M}} - C_0(f, T) \right) / S \tag{6}$$

где d и S – толщина и площадь образца, а  $C_0(f, T)$  – температурно-зависимая емкость измерительной ячейки без образца для дискретного набора используемых частот f.

Аналогично рассчитывали величину удельного сопротивления:

$$R = R_{u_{3M}} d / S \tag{7}$$

После расчета удельных *С* и *R* строили годографы импеданса (рисунок 2.4а):

$$Z^* = Z' - iZ'' = R + i\omega C \tag{8}$$



Рисунок 2.4. Типичный вид годографов импеданса образца  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$  (а). Эквивалентная электрическая схема замещения для исследованных образцов  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$  (б)

Далее, методом эквивалентных электрических схем (ЭЭС) в программе *ZView* (Scribner associates inc.) из годографов рассчитывалась статическая общая проводимость объема  $\sigma_{dc}$ . В случае монокристаллических образцов применялась эквивалентная схема (рисунок 2.4б), в которой  $R_{bulk}$  – сопротивление объема образца, *CPE* – элемент постоянной фазы (*CPE* =  $1/A(i\omega)^n$ ). Элемент постоянной фазы не имеет физического смысла, и в данном случае вводился для описания электрохимических процессов на границах зерен (детальное исследование электрохимии на границах зерен керамики не было целью, поэтому возможно применение этого элемента).

Из температурных зависимостей рассчитанной проводимости построенной в координатах Аррениуса (9) рассчитаны энергии активации проводимости объема и границ зерен для всех образцов.

$$\ln(\sigma T) = A \exp(-E_a / kT) \tag{9}$$

где *А* – предэкспоненциальный фактор, *E<sub>a</sub>* – энергия активации, *k* – константа Больцмана.

Измерения проводимости монокристаллических образцов проводили на установке Novoterm-HT 1200 с измерителем импеданса Alpha-A+ZG4 (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия). Для диэлектрических исследований поликристаллов была использована установка Novocontrol BDS Concept. Диэлектрические измерения проведены в диапазоне частот 10<sup>-1</sup>–10<sup>7</sup> Гц в широком температурном интервале.

## 2.5. Исследование монокристаллов в поляризованном свете при различных температурах

Поведение выращенных монокристаллов при повышении температуры было изучено с использованием поляризационной микроскопии. Для исследований оптических свойств была использована станция Linkam LTS420, позволяющая проводить нагрев одновременно нескольких монокристаллических образцов в автоматическом режиме с различными скоростями и в различных атмосферах до 700 К. Нагревательная ячейка станции крепилась непосредственно на градуированный вращающий предметный столик поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111, позволяющего получать микрофотографии образцов увеличением 70<sup>х</sup>. Для наблюдений были подготовлены монодоменные С кристаллы, вырезанные в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин, грани которых являлись сколами по плоскостям спайности. При использовании других кристаллографических направлений кристаллы распиливали, поверхность шлифовали и полировали.

Данный метод предназначен для наблюдения и изучения под микроскопом объектов, изменяющих поляризацию света, который проходит через объекты или отражается ими. Метод позволяет обнаруживать оптическую активность образцов, определить кристаллографические направления, в некоторых случаях точечную симметрию кристаллов, выявить посторонние включения, трещины и т.д. Применение такой методики позволяет исследовать эволюцию доменов при наблюдать температуры, изменении движение доменных стенок. перераспределение включений, наблюдать зародышеобразование и рост новых фаз, плавление и кристаллизацию образцов. В случае исследуемых кристалловсуперпротоников наблюдения в поляризованном свете представляют интерес, прежде всего, с точки зрения процессов, происходящих в кристаллах при фазовых переходах.

Данная методика наблюдений в поляризованном свете была отработана на монокристаллах Cs<sub>3</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), Cs<sub>4</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) и Cs<sub>6</sub>H(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, принадлежащих трехкомпонентной водно-солевой системе CsHSO<sub>4</sub> – CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (рисунок 2.5) [88, 89]. Результаты исследований позволили с высокой точностью определить температуру фазовых переходов (рисунок 2.5б) и интервалы существования фаз (рисунок 2.5в,г). Это помогло правильно спланировать дифракционные эксперименты при повышении температуры.



(a)

(б)



(B)

**(**Г)

**Рисунок 2.5.** Микрофотографии монокристаллов  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  (слева) и  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  (справа) в поляризованном свете при различных температурах: T = 329 K (а); T = 411 K (б, в); T = 462 K (г)

### 2.6. Структурные исследования монокристаллических образцов

Исследования атомного строения выращенных кристаллов проведены Рентгеноструктурные методом структурного анализа. исследования монокристаллов были выполнены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford ССД-детектором, Diffraction двумерным оснащенным температурной С Cryojet фирмы Oxford Instruments, позволяющей приставкой проводить исследования в интервале температур 90 – 490 К. Во всех дифракционных экспериментах использовалось Мо $K_{\alpha}$ -излучение ( $\lambda = 0.71069$  Å, графитовый монохроматор). Для получения рентгенодифракционных данных проводилось  $\omega$ -сканирование с шагом 1°, при котором кристалл поворачивался по оси  $\omega$ , а детектор оставался неподвижным. Для экспериментов отбирались монокристаллические образцы изометричной формы с размерами граней 0.10 – 0.25 мм (рисунок 2.6).

Дополнительные возможности для получения структурных данных открывают источники высокоинтенсивного синхротронного излучения, использование которого позволяет отбирать образцы более высокого качества, меньшего размера, проводить сбор экспериментальных данных большего объема и при этом существенно ускорить процесс эксперимента, что важно в условиях гигроскопичности исследуемых соединений, особенно при измерениях при высоких температурах. Исследования с использованием синхротронного излучения были проведены на станции SNBL BM01A в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) на дифрактометре Huber с детектором PILATUS 2M.



Для получения дополнительной информации о кристаллической структуре были проведены исследования с использованием нейтронной дифракции. Эксперименты выполнены на четырехкружном монокристальном дифрактометре с точечным детектором тепловых нейтронов на основе BF<sub>3</sub> на реакторе DHRUVA (Мумбай, Индия) ( $\lambda = 0.995$  Å, Cu(220)-монохроматор). Для нейтронографических исследований были подготовлены монокристаллические образцы размерами  $2 \times 2 \times 2$  мм<sup>3</sup>.

После сбора дифракционных данных с помощью программы CrysAlisPro [90] выполнялась их обработка, основной целью которой является корректное извлечение интегральных интенсивностей из измеренных профилей пиков и максимально полный учет эффектов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Интенсивности дифракционных отражений пересчитывались в модули структурных амплитуд с учетом кинематического и поляризационного факторов. Остальные кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, усреднение эквивалентных по симметрии отражений, уточнение структурных параметров методом наименьших квадратов) выполнялись по комплексу программ Jana2006 [91]. Также вводилась поправка на вторичную экстинкцию в соответствии с формализмом Беккера-Коппенса [92]. Оценочным критерием правильности выбранной структурной модели являлся фактор расходимости экспериментальных и вычисленных структурны амплитуд.

#### 2.7. Заключение к главе 2

В водно-солевой системе  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  методом управляемого снижения растворимости выращены монокристаллы твердых растворов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2}$ уH<sub>2</sub>O. Установлено, что в зависимости от состава исходного раствора выращенные кристаллы имеют различный габитус.

С использованием метода энергодисперсионного анализа однозначно зафиксировано наличие атомов азота в полученных кристаллах. Данный метод

позволил также выделить три области по содержанию калия и аммония в образцах, соответствующие разбиению кристаллов по габитусу.

Для исследования полученных кристаллов наряду с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом были использованы методы термического анализа, импедансной спектроскопии, поляризационной микроскопии, а также метод структурного анализа с использованием различных источников излучения.

#### ГЛАВА З

### Изучение взаимосвязи структуры и физических свойств в кристаллах системы K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

#### 3.1. Структура и свойства кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

В данном разделе приводятся результаты исследований кристаллов, впервые выращенных в системе  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  с использованием растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1 - 7:3$  (принадлежащих первой группе на рисунке 2.1а) и имеющих химическую формулу (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, установленную по результатам структурного анализа. С целью изучения влияния допирования на свойства материалов были проведены исследования структуры кристаллов, включая определение замещения калия аммонийными группами, и их тепловых, оптических и диэлектрических свойств в интервале температур 295 – 500 К.

## **3.1.1. Исследование кристаллов методами дифференциальной** сканирующей калориметрии и термогравитационного анализа

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравитационного анализа были проведены измерения тепловых свойств ряда моно- и поликристаллических образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, выращенных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 – 7:3, а также выращенного ранее кристалла K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [A4 – A6] (поликристаллические образцы были приготовлены из монокристаллов). Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 500 К при скорости изменения температуры 1 К/мин.



Рисунок 3.1.1. Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  (2); 8:2 (3); 7:3 (4)

Полученные результаты представлены на рисунке 3.1.1а. На температурных зависимостях сигналов ДСК для монокристаллов, выращенных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 (образец 2) и 7:3 (образец 4) при  $T_{\rm I}$  и  $T_{\rm II}$ наблюдаются две эндотермические тепловые аномалии с близкими величинами тепловых эффектов (при T<sub>I</sub> или T<sub>II</sub>), параметры которых приведены в таблице 3.3.1. Тепловой эффект при T<sub>I</sub> соответствует фазовому переходу, и с увеличением концентрации азота в кристаллах отмечается снижение температуры  $T_1$ . Для монокристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (образец 1) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, выращенного из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$  (образец 3), эндотермическая тепловая аномалия наблюдается только при  $T_{\rm II}$  = 473 К. Анализ ТГ показывает, что для всех монокристаллов тепловой эффект  $T_{\rm II}$ при соответствует дегидратации/разложению, сопровождающимся потерей массы. Аномалии при T<sub>I</sub> (фазовый переход) на монокристаллах 1 и 3 не были зарегистрированы [А5, А6].

54

| № | Кристалл  | Масса образца, мг | $\Delta H_{\mathrm{I}},$ Дж/г | <i>T</i> <sub>I</sub> , K | $\Delta H_{\mathrm{II}},$ Дж/г | $T_{\rm II}$ , K |
|---|---|-------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|
| 1 | K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 7.54              | _                             | _                         | 63.2                           | 473              |
|   |   | 8.35              | _                             | _                         | 58.7                           | 469              |
| 2 | $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$                        | 5.10              | 14.8                          | 460                       | 38.9                           | 477              |
|   |   | 6.93              | 13.1                          | 451                       | 36.8                           | 469              |
| 3 | $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$                        | 4.31              | _                             | -                         | 58.1                           | 473              |
|   |   | 10.20             | 12.5                          | 451                       | 31.9                           | 467              |
| 4 | $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$                        | 2.82              | 9.9                           | 454                       | 39.1                           | 475              |
|   |   | 11.37             | 11.5                          | 440                       | 35.5                           | 469              |

**Таблица 3.3.1.** Параметры тепловых аномалий монокристаллических (первая строка) и поликристаллических (вторая строка) образцов

Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$ обладают аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы, вследствие чего фазовый переход невозможно обнаружить динамическими методами исследований, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия при постоянном нагреве [18]. По результатам исследований химического состава было установлено, что в кристалл  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ полученный раствора ИЗ С соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$  (образец 3), азота вошло меньше, чем в кристаллы, полученные из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  (2) и 7:3 (4) (рисунок 2.2). Для этого монокристаллического образца 3, который более близок по структуре к кристаллу К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, чем образцы 2 и 4, фазовый переход при исследовании тепловых свойств не был зарегистрирован.

Результаты исследований поликристаллических образцов приведены на рисунке 3.1.16. Из графика видно, что для всех образцов с замещением калия на аммоний наблюдаются две эндотермические тепловые аномалии: при  $T_{I}$  соответствующие фазовому переходу, и при  $T_{II}$ , соответствующие дегидратации/разложению (параметры в таблице 3.3.1). Для образца K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,

поликристаллического, фазовый переход не регистрируется. Ha даже поликристаллических образцах 3 фазовый переход был зарегистрирован при  $T_{\rm I} = 451 \, {\rm K}$  [A6]. Таким образом, замещение калия на аммоний приводит к увеличению скорости формирования суперпротонной фазы по сравнению с кристаллами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, но она оказалась недостаточной для обнаружения перехода на монокристаллических образцах (рисунок 3.1.1а). Для остальных кристаллов (образцы 2 и 4) замещение в катионной подрешетке привело к «нормальной» кинетике формирования суперпротонной фазы, и фазовый переход дифференциальной зарегистрировать можно методом сканирующей калориметрии постоянном нагреве при как на MOHO-, так И на поликристаллических образцах.

Можно отметить, что температуры аномалий для поликристаллических образцов несколько ниже, чем для монокристаллических. Это объясняется тем, что в данном семействе кристаллов на кинетику (и регистрируемую температуру) фазового перехода влияют размеры и поверхность исследуемых образцов.

#### 3.1.2. Проводимость моно- и поликристаллов

Методом импедансной спектроскопии были выполнены исследования диэлектрических свойств моно- и поликристаллических образцов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , выращенных из растворов с соотношениями  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ ; 8:2; 7:3, и кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  для сравнения [A6]. Измерения проведены в интервале температур 295 – 500 К.

Результаты исследований поликристаллических образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> представлены на рисунке 3.1.2. Температурные зависимости проводимости  $\sigma_{dc}$  для образцов 1 и 3 совпадают на протяжении всего эксперимента: при повышении температуры значения  $\sigma_{dc}$  линейно возрастают от ~ 10<sup>-9</sup> Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> при 303 K до ~ 2·10<sup>-5</sup> Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> при 443 K. Проводимость образца 2 линейно возрастает с повышением температуры и имеет значения близкие к значениям образцов 1 и 3, но в отличие от них в образце 2 при температуре 441 K

наблюдается скачок проводимости до  $1 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Проводимость образца 4 уже при комнатной температуре на порядок выше значений  $\sigma_{dc}$  образцов 1, 2 и 3 и линейно возрастает от  $3 \cdot 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 323 К до  $4 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 429 К. Затем, также как и в образце 2, но на 12 градусов ниже наблюдается скачок проводимости до  $3 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При дальнейшем повышении температуры проводимость  $\sigma_{dc}$  всех образцов, достигнув своих максимальных значений (при 443 К в образцах 1 и 3, 447 К в образце 2 и 440 К в образце 4), уменьшается, что связано с дегидратацией материалов и образованием непроводящей фазы K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [18].



Рисунок 3.1.2. Температурная зависимость проводимости поликристаллических образцов  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 (2); 8:2 (3); 7:3 (4)

Результаты исследования проводимости поликристаллов показали, что в  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , выращенном раствора кристалле ИЗ С соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$  (образец 3), кинетика формирования суперпротонной фазы изменилась, но наиболее существенные изменения кинетики произошли в кристаллах, выращенных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  (образец 2) и 7:3 (образец 4). Полученные результаты коррелируют с данными исследований химического состава (рисунок 2.2) и тепловых свойств (рисунок 3.1.1а). Максимальные значения проводимости наблюдаются в образце 4, и фазовый переход в нем регистрируется при более низких температурах, поэтому исследование проводимости в сравнении с кристаллами К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> было проведено на монокристаллических образцах именно этого состава.

Результаты исследований проводимости монокристаллических образцов  $K_3H(SO_4)_2$  (образец 1) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (образец 4, выращенный из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$ ), представлены на рисунке 3.1.3. Измерения проведены вдоль оси *а*. При повышении температуры проводимость  $\sigma_{dc}$  в 9·10<sup>-11</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> увеличивается от при 303 К до кристаллах 1·10<sup>-5</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 463 К. Затем, учитывая замедленную кинетику формирования суперпротонной фазы, кристалл выдерживали при температуре 463 К в течение 20 часов. Величина проводимости  $\sigma_{dc}$  после выдержки составила 6·10<sup>-5</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При дальнейшем повышении температуры в образцах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> наблюдается увеличение проводимости, связанное с образованием композита, состоящего из  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$ ,  $K_{2}S_{2}O_{7}$  и молекул  $H_{2}O$ . На поликристаллических образцах, в отличие от монокристаллических, происходит быстрая дегидратация, приводящая к снижению  $\sigma_{dc}$  (рисунок 3.1.2).



Рисунок 3.1.3. Температурная зависимость проводимости монокристаллов К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4)

Проводимость в монокристаллическом образце 4, также как и в поликристаллическом 4 (рисунок 3.1.2), уже при комнатной температуре на порядок выше значений  $\sigma_{dc}$  в образце 1 и равна 2·10<sup>-9</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Переход кристалла в проводящую фазу происходит при температуре 461 К без дополнительной временной выдержки по сравнению с образцами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, и величина проводимости возрастает до 1·10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При дальнейшем повышении температуры до 473 K, образец 4 ведет себя стабильно и демонстрирует рост проводимости до 2·10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При охлаждении на графике наблюдается гистерезис, что свидетельствует об обратимости фазового перехода.

59

#### 3.1.3. Исследование монокристаллов в поляризованном свете

Исследования оптических свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были выполнены в интервале температур 295 – 500 К [A6]. Для наблюдений были отобраны три кристалла, полученных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 (образец 2); 8:2 (образец 3); 7:3 (образец 4), и кристалл K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (образец 1). Образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин и помещены на предметное стекло нагревательной ячейки таким образом, чтобы для них одновременно выполнялись условия оптического погасания (рисунок 3.1.4).

Оптические исследования кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> однозначно показали наличие в них фазовых переходов в интервале температур 454 – 460 К (рисунок 3.1.4) [A6], подтверждая выводы по результатам ДСК. Для всех составов движение фазового фронта начинается от границ образца в объем и не связано с кристаллографическими направлениями кристалла, что предполагает диффузионную природу изменений.

Несмотря на близкие составы кристаллов, кинетика формирования суперпротонной фазы у них имеет свои особенности, И переход в высокотемпературную, оптически изотропную фазу занимает различное время. Замещение калия аммонием существенно увеличивает скорость движения фазового фронта в кристаллах (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> по сравнению с кристаллом  $K_3H(SO_4)_2$ . Оптические исследования образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  (образец 2) и 7:3 (образец 4), показали, что формирование суперпротонной фазы в них происходит с «нормальной» кинетикой при температурах 460 и 454 К соответственно. В образцах 4, имеющих более высокую концентрацию азота по данным исследования химического состава (рисунок 2.2), наблюдалась наибольшая скорость движения фазового фронта, более низкая температура фазового перехода, а так же наиболее высокая проводимость, что коррелирует с данными ДСК.





(б)



Рисунок 3.1.4. 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); 7:3 (4), в поляризованном свете при температурах 295 K (а), 454 K (б), 455 K (в), 460 K (г)

Для образца 3, выращенного из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$ , предполагалось наличие свойств близких к образцам 2 или 4. По результатам оптических исследований в образце 3, несмотря на изменение кинетики, скорость движения фазового фронта замедленная и требуется дополнительное время для формирования высокотемпературной фазы по сравнению с образцами 2 и 4 (рисунок 3.1.4в). Скорость 3 фазового перехода В образце оказалась недостаточной, чтобы обнаружить его методом дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме непрерывного нагрева монокристаллов (рисунок 3.1.1а). Вероятно, этим же объясняется различие температуры фазовых переходов в поликристаллических образцах при исследовании тепловых свойств методом ДСК (рисунок 3.1.1б) и при исследовании диэлектрических свойств методом спектроскопии (рисунок 3.1.2). импедансной Полученные результаты свидетельствовали, что образцы, выращенные из раствора с соотношением К<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ≈ 8:2, моно- и поликристаллические, имеют свойства более близкие к кристаллам  $K_3H(SO_4)_2$  (образец 1). Существенно меньшее количество азота в этих кристаллах по сравнению с образцами 2 и 4 показывали и исследования химического состава (рисунок 2.2). Учитывая полученные данные, был сделан вывод, что при выращивании кристаллов были изменены условия роста, которые привели к замещению малого количества калия на аммоний. Для получения надежных данных о взаимосвязи физических свойств и состава с использованием структурного анализа была выращена новая партия кристаллов из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$  (образец 5).

#### 3.1.4. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Исследования ряда монокристаллических образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при повышении температуры от 295 до 460 К показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной пространственной группы C2/c в тригональную  $R\overline{3}m$  [ $\alpha = \beta = 90.00^{\circ}$ ,  $\gamma = 120.00^{\circ}$ ]. Полученные данные согласуются с опубликованными ранее для монокристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и

позволяют сделать вывод об изоструктурности этих соединений [18]. Температурные зависимости параметров *a*, *b*, *c* и объема *V* элементарной ячейки, полученные от одного из кристаллических образцов (кристалл (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученный из раствора с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1, образец 2) представлены на рисунке 3.1.5.

Для определения атомной структуры кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были отобраны три монокристаллических образца, полученных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 (образец 2) [A4]; 8:2 (образец 5) [A5] и 7:3 (образец 4) [A6]. В таблице 3.1.2 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры исследуемых кристаллов, а также данные для кристалла K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> для сравнения [18].



Рисунок 3.1.5. Температурные зависимости параметров a, b, c (a) и объема V (б) элементарной ячейки кристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (образец 2) в интервале температур 295 – 460 К

**Таблица 3.1.2.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [18] и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

| Т, К  | 293                              | 295  |                         |                          |  |
|---|----------------------------------|--|-------------------------|--------------------------|--|
| Кристалл  | $K_3H(SO_4)_2$                   | (K,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |                         |                          |  |
|   |                                  | $K^+:NH_4^+ \approx 9:1 K^+:NH_4^+ \approx 8:2$                    |                         | $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$ |  |
| Размер образца, мм  | Сфера                            | 0.20×0.25  | 0.25×0.20               | 0.15×0.20                |  |
|   | d = 0.28                         | ×0.15  | ×0.15                   | ×0.15                    |  |
| Сингония, пр. гр., Z  | Моноклинная, С2/с, 4             |  |                         |                          |  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å                                | 14.685(3)                        | 14.692(4)  | 14.703(4)               | 14.730(5)                |  |
|   | 5.676(1)                         | 5.681(2)   | 5.686(2)                | 5.689(2)                 |  |
|   | 9.772(1)                         | 9.776(3)   | 9.789(3)                | 9.795(3)                 |  |
| β, град   | 103.02(1)                        | 103.99(1)  | 102.98(1)               | 102.99(1)                |  |
| $V, Å^3$  | 793.5(4)                         | 795.0(1)   | 797.4(1)                | 799.8(1)                 |  |
| $D_x$ , г/см <sup>3</sup>   | 2.598                            | 2.575  | 2.565                   | 2.543                    |  |
| Излучение; λ, Å   | $MoK_{\alpha}, \lambda = 0.7106$ |  |                         |                          |  |
| µ, мм <sup>-1</sup>   | 2.260                            | 2.205  | 2.193                   | 2.114                    |  |
| Тип сканирования  | ω                                |  |                         |                          |  |
| Учет поглощения;  | 0.626 / 0.644                    | 0.863 / 1  | 0.942 / 1               | 0.875 / 1                |  |
| $T_{\min}/T_{\max}$   |                                  |  |                         |                          |  |
| θ <sub>max</sub> , град   | 59.98                            | 37.61  | 37.58                   | 37.75                    |  |
| Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>                            | -30 < h < 34                     | -24 < h < 25   | -24 < h < 24            | -24 < h < 25             |  |
|   | -13 < k < 13                     | -9 < k < 9   | -9 < k < 9              | -9 < k < 9               |  |
|   | -23 < l < 23                     | -16 < l < 16   | -16 < l < 16            | -16 < <i>l</i> < 16      |  |
| Число отражений:  |                                  |  |                         |                          |  |
| измеренных (N) /  | 18074 / 2230                     | 28791 / 2068   | 28758 / 2068            | 28720 / 2085             |  |
| независимых с $I > 3\sigma(I)$ ,                                  | 2.87                             | 1.59   | 2.12                    | 1.80                     |  |
| R <sub>int</sub>  |                                  |  |                         |                          |  |
| Метод уточнения   | МНК по F                         |  |                         |                          |  |
| Весовая схема   | $w = 1/\sigma^2(F)$              |  |                         |                          |  |
| Число уточняемых  | 44                               | 44 62  |                         |                          |  |
| параметров  |                                  |  | 02                      |                          |  |
| Учет экстинкции,  |                                  |  |                         |                          |  |
| коэффициент   |                                  |  |                         |                          |  |
| (изотропная, тип 1,   | $0.01(1) \times 10^{-1}$         | $0.26(1) \times 10^{-7}$   | 1.80(1)×10 <sup>-</sup> | $0.42(1) \times 10^{4}$  |  |
| распр. Лоренца (Becker &  |                                  |  |                         |                          |  |
| Coppens [92]))  | 0.000 / 0.001                    | 0.010 / 0.021  | 0.001 / 0.000           | 0.000 / 0.001            |  |
| <i>К/WК</i> ПО <i>N</i>   | 0.023 / 0.021                    | 0.018 / 0.031  | 0.021 / 0.030           | 0.020 / 0.031            |  |
| <u>S</u>  | 1.14                             | 2.31   | 1.72                    | 1.85                     |  |
| $\Delta \rho_{\rm min} / \Delta \rho_{\rm max},  \Im / {\rm A}^3$ | -0.17 / 0.20                     | -0.35 / 0.37   | -0.41 / 0.44            | -0.33 / 0.32             |  |

На основе анализа закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений была выбрана пр. гр. C2/c, такая же, как у кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ . Координаты базисных атомов структуры этого кристалла [18] были взяты в качестве исходных данных для уточнения структурных моделей. Уточнение параметров неводородных атомов структуры (без учета замещения в кристаллах атомов калия на азот) привело к факторам расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд:  $R_2/wR_2 = 0.020/0.038$ ,  $R_5/wR_5 = 0.024/0.038$  и  $R_4/wR_4 = 0.028/0.047$  для кристаллов 2, 5 и 4 соответственно. С использованием полученных параметров неводородных атомов были вычислены распределения разностной электронной плотности по полному набору отражений (рисунок 3.1.6, показано распределение для одного из образцов - образца 5). Построенные синтезы демонстрируют наличие остаточного пика между тетраэдрами SO<sub>4</sub>, соответствующего атому Н на водородной связи О2…Н…О2', не включенному в структурную модель (рисунок 3.1.6а). Дополнительным фактом. подтверждающим локализацию атома H, является удлинение связи S-O2, обычно наблюдаемое для атомов О, участвующих в водородных связях. На синтезах отчетливо наблюдается разупорядочение атома Н на водородной связи с двухминимумным потенциалом. Уточнение параметров базисных атомов структуры с учетом атома Н (позиция Н взята в центре водородной связи) привело к факторам расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд: R<sub>2</sub>/wR<sub>2</sub> = 0.019/0.032, R<sub>5</sub>/wR<sub>5</sub> = 0.023/0.033 и R<sub>4</sub>/wR<sub>4</sub> = 0.027/0.045. С использованием полученных параметров модели вычислены распределения разностной электронной плотности по полному набору отражений. Включение в структурную модель атома Н привело к чистым синтезам между позициями атомов О2 и О2' (рисунок 3.1.6б), при этом  $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$  составило -0.44/0.43, -0.56/0.51 и -0.92/0.48 э/Å<sup>3</sup> для кристаллов 2, 5 и 4 соответственно.



Рисунок 3.1.6. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (образец 5), полученное после уточнения структурной модели без учета атома H (а) и с учетом атома H (б). Шаг изолиний 0.05  $3/Å^3$ . Показаны тетраэдры SO<sub>4</sub>, соединенные водородной связью и расположенные вблизи сечения z = 0.0

Для определения количества калия и азота, вошедших в кристалл, заселенностей q позиций K1/N1 ( $q_{K1} + q_{N1} = 1.0$ ) и проведено уточнение  $K2/N2 (q_{K2} + q_{N2} = 1.0)$  независимо друг от друга. Для наиболее эффективной оценки построены графики зависимости факторов расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд И значений эквивалентных изотропных параметров тепловых колебаний от величин q (рисунок 3.1.7). При уточнении параметров атомов К1 и N1 или К2 и N2, находящихся в смешанных позициях, были наложены условия равенства их координат и тепловых параметров. Величины заселенности позиций K/N, соответствующие минимальному значению *R*-фактора приведены в таблице 3.1.3. Полученные значения заселенности однозначно свидетельствуют о замещении части атомов калия аммонием, хотя их более точную величину можно было бы получить, учитывая в структурной модели атомы водорода аммонийных групп.



**Рисунок 3.1.7.** Зависимости фактора расходимости *R* (%) и эквивалентного изотропного параметра тепловых колебаний  $U_{3KB}$  (Å<sup>2</sup>) от заселенности позиций  $q_{K1}$  (а),  $q_{K2}$  (б) для кристаллов 2, 5 и 4

67

**Таблица 3.1.3.** Заселенность позиций K/N (*q*), факторы расходимости *R/wR* (%) и  $\Delta \rho_{\min}/\Delta \rho_{max}$  (э/Å<sup>3</sup>) для кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ≈ 9:1 (2); 8:2 (5) и 7:3 (4)

| № | Кристалл                 | $q_{ m K1}/q_{ m N1}$ | $q_{ m K2}/q_{ m N2}$ | R/wR      | $\Delta\rho_{min}\!/\Delta\rho_{max}$ |
|---|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|---------------------------------------|
| 1 | $K_3H(SO_4)_2$           | 1                     | 1                     | 2.29/2.10 | -0.17/0.20                            |
| 2 | $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ | 0.9750(1)/0.0250(1)   | 0.9688(1)/0.0312(1)   | 1.83/3.06 | -0.35/0.37                            |
| 5 | $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$ | 0.9861(1)/0.0139(1)   | 0.9583(1)/0.0417(1)   | 2.06/2.95 | -0.41/0.44                            |
| 4 | $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$ | 0.9937(1)/0.0063(1)   | 0.9167(1)/0.0833(1)   | 2.01/3.06 | -0.33/0.32                            |

Таким образом, количество азота в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученном из раствора с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1, составляет 2.92 ат.% от содержания калия в элементарной ячейке (0.35(1) атома азота на одну ячейку), и химическая формула соединения – (K<sub>0.971</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.029</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученном из раствора с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  8:2, количество азота равно 3.25 ат.% (0.39(1) атома азота на одну ячейку), химическая формула соединения – (K<sub>0.967</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.033</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Наибольшее количество азота 5.77 ат.% (0.69(1) атома азота на одну ячейку) вошло в кристалл (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученный из раствора с соотношенияли (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Структурные данные показывают, что с ростом концентрации аммония в исследуемых кристаллах количество азота увеличивается, прежде всего, в позиции K2/N2, тогда как в позиции K1/N1 увеличения азота не наблюдается. Чтобы понять, каким образом располагаются атомы водорода в аммонийных группах, были построены координационные полиэдры атомов N с координатами атомов H, взятыми из модели изоструктурного кристалла (Rb,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [93] (рисунки 3.1.8а-в, 3.1.9а-в). Анализ распределения электронной плотности показал, что положение атомов водорода из [93] совпадает с ориентацией пиков на рисунках 3.1.8г-е, 3.1.9г-е.



Рисунок 3.1.8. Координационные полиэдры атома N1 в проекции *xy* (а), *xz* (б) и *yz* (в), и соответствующие сечения распределения разностной электронной плотности для образца 2 (г, д, е), полученные после уточнения структурной модели с учетом заселенности позиций К/N. Для вычислений использованы отражения с sin  $\theta/\lambda \le 0.4$  Å<sup>-1</sup>. Изолинии проведены через 0.03 э/Å<sup>3</sup>. Показаны тетраэдры SO<sub>4</sub>, позиции K1/N1, а также позиции Н аммонийных групп, взятые из [93]

69



Рисунок 3.1.9. Координационные полиэдры атома N2 в проекции *xy* (а), *xz* (б) и *yz* (в), и соответствующие сечения распределения разностной электронной плотности для образца 2 (г, д, е), полученные после уточнения структурной модели с учетом заселенности позиций К/N. Для вычислений использованы отражения с sin  $\theta/\lambda \le 0.4$  Å<sup>-1</sup>. Изолинии проведены через 0.03 э/Å<sup>3</sup>. Показаны тетраэдры SO<sub>4</sub>, позиции K2/N2, а также позиции Н аммонийных групп, взятые из [93]

Уточненные позиционные и эффективные изотропные параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры исследуемых кристаллов с учетом замещения атомов калия аммонием приведены в таблице А1 (приложение А). В таблице А2 (приложение А) сведены основные межатомные расстояния. Для сравнения в этих таблицах приводятся данные для кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [18].

### 3.1.5. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Структурные исследования показали, что использование растворов  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$  и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с соотношением 9:1 – 7:3 приводит к росту монокристаллов изоструктурных K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [18]. Уточненные химические кристаллов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2,$ формулы 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 3.1.10а представлена модель атомной структуры кристаллов. В независимой области элементарной ячейки содержатся: один атом S, четыре неэквивалентных по симметрии атома O, образующие тетраэдр SO<sub>4</sub>, и атомы калия и азота в двух неэквивалентных по симметрии смешанных позициях K1/N1 (частная позиция) и K2/N2 (общая позиция). В тетраэдре SO<sub>4</sub> имеются одна удлиненная связь S–O2 и три почти равные связи S–O1, S–O3, S–O4 (рисунок 3.1.11). Вершины тетраэдров SO<sub>4</sub> попарно соединены водородными связями O2–H<sup>…</sup>O2′ (рисунок 3.1.10б). Основной мотив структуры формируют димеры тетраэдров SO<sub>4</sub>, объединенные в слой. Атомы калия и азота расположены, как внутри этих слоев в позициях K1/N1, так и между слоями – в позициях K2/N2 (рисунок 3.1.10а).

По сравнению с данными для  $K_3H(SO_4)_2$  можно отметить увеличение объема элементарной ячейки исследуемых кристаллов на 1.5–6.3 Å<sup>3</sup>. С ростом концентрации азота в кристаллах растет и разница в объемах, что является естественным при вхождении в кристалл больших по размеру групп аммония.



Рисунок 3.1.10. Атомная структура кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Показаны позиции K1/N1, K2/N2, тетраэдры SO<sub>4</sub>, соединенные водородными связями (а), и система водородных связей (б)



Рисунок 3.1.11. Межатомные расстояния (Å) в тетраэдрах SO<sub>4</sub>, связанных водородной связью O2–H–O2', в образце 4 (крупный шрифт) и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (меньший шрифт)
Сравнение длин связей S–O в кристаллах (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> показывает, что в тетраэдрах SO<sub>4</sub> расстояния от атома S до соответствующих атомов O одинаковые в пределах погрешности. Для связей K–O с ростом концентрации аммония в кристаллах наблюдается стабильная тенденция – увеличение по сравнению с данными K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> длин связей в координационных полиэдрах K1/N1 и K2/N2:  $\Delta_{K1} = 0.006 - 0.013(1)$  и  $\Delta_{K2} = 0.005 - 0.016(1)$  Å. Можно отметить также, что полученные при уточнении коэффициенты экстинции для исследуемых образцов на порядок больше, чем в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (таблица 3.1.2). Этот результат свидетельствует об изменении мозаичности кристаллов при замещении части атомов калия аммонием.

На основании проведенного уточнения структуры с учетом замещения аммонием, анализа и сравнения основных кристаллографических калия характеристик с кристаллами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> можно утверждать, что в состав (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов исследуемых кристаллов 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 исследования химического состава было выявлено, что использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$ И  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ c 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 (К:N ≈ 0.962:0.038 и 0.949:0.051) соответственно (рисунок 2.2). Полученные результаты исследований хорошо согласуются как между собой, так и со структурными параметрами, полученными с использованием нейтронов на реакторе DHRUVA (Мумбай, Индия) [А7].

В таблице 3.1.4 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  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  [A7]. Величина энергии E была вычислена с использованием модифицированной функции Липпинкота-Шредера [94] и составила: 95.22, 45.81 и 9.12 кДж·мол<sup>-1</sup> для кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $(K,NH_4)_3H(SO_4)$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  соответственно.

| Кристалл               | $r_1$ (Å) | $r_2$ (Å) | <i>R</i> (Å) | <i>Е</i> (кДж.мол <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-----------|-----------|--------------|-----------------------------------|
| $K_3H(SO_4)_2$         | 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                              |

**Таблица 3.1.4.** Сравнение длин водородных связей и энергии необходимой для ее разрыва в кристаллах К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Энергия, необходимая для разрыва водородной связи в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$ , на порядок больше, чем в  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ , что приводит к замедленной кинетике формирования суперпротонной фазы. В кристаллах с замещением калия на аммоний связь O2–H–O2' значительно слабее: энергия необходимая для ее разрыва в два раза меньше, чем в  $K_3H(SO_4)_2$ , что коррелирует с наблюдаемой нормальной кинетикой перехода в кристаллах ( $K_3NH_4$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>).

Исследования оптических, диэлектрических и тепловых свойств кристаллов  $(K,NH_4)_3H(SO_4)$  при повышении температуры показали, что замещение калия на аммоний приводит к изменению кинетики фазового перехода по сравнению с образцами  $K_3H(SO_4)_2$ , в которых для формирования суперпротонной фазы требуется несколько часов. С увеличением концентрации аммония наблюдается также снижение температуры фазового перехода. В кристаллах  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$ , кинетика изменилась, но скорость движения фазового фронта оказалась недостаточной для обнаружения фазового перехода динамическими методами исследований в отличие от кристаллов, полученных из растворов с соотношениями  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$  и 7:3.

В кристаллах-суперпротониках  $M_3H(AO_4)_2$  при структурном фазовом переходе при повышении температуры характер тепловых колебаний атомов кислорода, участвующих в водородных связях, меняется существенным образом. В низкотемпературной фазе тетраэдры SeO<sub>4</sub> попарно связаны водородными связями O2–H···O2′. Переход в суперпротонную фазу сопровождается динамическим разупорядочением позиций атомов O, участвующих в водородных связях: они начинают смещаться в процессе тепловых колебаний в позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи (рисунок 1.46). 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.

При замещении калия на аммоний наибольшее количество азота накапливается в позициях K2/N2, и, значит, между слоями тетраэдров SO<sub>4</sub> появляются дополнительные водородные связи (между группами NH<sub>4</sub> и SO<sub>4</sub>). 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.

#### 3.1.6. Заключение к подглаве 3.1

Проведены исследования кристаллов, впервые выращенных в системе  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  с использованием растворов с соотношениями  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1 - 7:3.$ 

Выполнены исследования тепловых, оптических и диэлектрических свойств выращенных кристаллов в интервале температур 295 – 500 К. По результатам измерений на моно- и поликристаллических образцах при температуре 440 – 461 К обнаружен суперпротонный фазовый переход. Установлено, что замещение калия на аммоний, даже в небольших количествах (несколько %), приводит к изменению кинетики формирования суперпротонной фазы по сравнению с кристаллами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. С увеличением концентрации азота в кристаллах отмечается снижение температуры перехода. Показано, что при небольшом количестве аммония увеличение скорости фазового перехода может быть недостаточным для обнаружения перехода на монокристаллических образцах динамическими методами исследований.

По данным структурного анализа установлено, что выращенные кристаллы имеют структурный тип, как у соединения K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, и химическую формулу  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ . Исследования параметров элементарной ячейки при повышении температуры показали наличие структурного фазового перехода из моноклинной пространственной группы C2/c в тригональную  $R\overline{3}m$ . Определена атомная структура кристаллов, полученных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1; 8:2 и 7:3, при *T* = 295 К. По данным рентгеноструктурного анализа в состав выращенных монокристаллов вошло от 3 до 6 % аммония. С ростом концентрации аммония в исследуемых кристаллах увеличивается количество азота прежде всего в позиции K2/N2, расположенной между слоями тетраэдров SO<sub>4</sub>. Замещение в кристаллах калия на аммонийные группы приводит к появлению дополнительных водородных связей в структуре между слоями, что обуславливает принципиальные изменения кинетики формирования суперпротонных фаз в сравнении с кристаллами  $K_3H(SO_4)_2$ .

# 3.2. Структура и свойства суперпротонной фазы кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

В данном разделе приводятся результаты исследований кристаллов, выращенных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3:7 - 1:9$  (принадлежащих третьей группе на рисунке 2.1в) и имеющих химическую формулу  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , установленную по полученным структурным данным. Для определения замещения калия аммонийными группами были проведены исследования структуры кристаллов, а также их тепловых, оптических и диэлектрических свойств в интервале температур 223 – 500 К.

# 3.2.1. Исследование монокристаллов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

 $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , выращенные Монокристаллы ИЗ растворов c соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3:7 - 1:9$ , также как и кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$ И (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, растут в виде плоских псевдогексагональных пластинок (рисунок 2.1в). По результатам EDXS в кристаллические образцы этой группы чем калия (рисунок 2.2). Для ряда вошло больше азота. кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, выращенных из растворов с различными соотношениями К<sup>+</sup>:NH<sup>+</sup>, методом ДСК были проведены измерения тепловых свойств. Эксперименты проводились на монокристаллических образцах массой ~ 5 мг в интервале температур 295 – 500 К. Скорость изменения температуры составляла 2 К/мин.

Результаты исследований представлены на рисунке 3.2.1. Во всех исследуемых образцах на кривых ДСК каких-либо аномалий не было зарегистрировано вплоть до температуры ~ 463 К, при которой наблюдается дегидратация.



Рисунок 3.2.1. Температурные зависимости сигнала ДСК монокристаллов, полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx \approx 3.7$  (1); 2:8 (2); 1:9 (3)

#### 3.2.2. Проводимость монокристаллов

Методом импедансной спектроскопии были выполнены исследования свойств монокристаллов  $(K, NH_4)_3 H(SO_4)_2 = B$ интервалах диэлектрических 322 – 470 K (нагрев) и 353 – 223 K (охлаждение) температур [A8, A9]. Дополнительно для сравнения были проведены измерения диэлектрических свойств монокристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в интервале температур 322 – 483 К (нагрев и охлаждение). Пригодные монокристаллические ДЛЯ измерений образцы  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$  были получены из раствора с соотношением  $K^+: NH_4^+ \approx 3:7$ . Образцы, представляющие другие "замещенные" составы (выращенные из растворов с отличающимися соотношениями К<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub>), были недостаточно большие по размерам. Проводимость в изоструктурных кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  не является изотропной, и наибольшие ее значения регистрируются перпендикулярно оси с, так как система водородных связей параллельна плоскости ab. Из-за малой толщины исследуемых образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> измерения для них и монокристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> проводились в направлении перпендикулярном пластинке, т.е. вдоль оси с.

На рисунке 3.2.2 представлены температурные зависимости проводимости монокристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. При температуре 322 K величина проводимости  $\sigma_{dc}$  в кристаллах (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> равна 2.6·10<sup>-5</sup> Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, что на пять порядков выше, чем в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Такая величина проводимости в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> достигается лишь в результате фазового перехода при T = 460 K (и выдержке кристалла при этой температуре 20 часов). Наибольшая величина проводимости в (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вдоль оси *с* равна 1.4·10<sup>-3</sup> Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> при температуре 458 K. Каких-либо аномалий в (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в температурном интервале 322 – 463 K (до температуры дегидратации) не было зарегистрировано, что соответствует результатам исследований тепловых свойств.



Рисунок 3.2.2. Температурные зависимости проводимости монокристалла  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и исследуемого "замещенного" монокристалла, полученного из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3:7$  (2). Температурный интервал 322 – 483 К (направления изменения температуры показаны стрелками)

На рисунке 3.2.3 показаны частотные зависимости действительной є' и ε" мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, acпроводимости и тангенса угла диэлектрических потерь tan б при разных температурах. На графиках  $\varepsilon'(f)$  (рисунок 3.2.3а) на высоких частотах наблюдается предельное постоянное значение є', которое связано с быстрыми процессами поляризации, происходящими в материале. Это значение уменьшается с понижением температуры от  $\varepsilon'_{\infty}$  = 28 при 353 К до 18 при 223 К. С уменьшением  $\varepsilon'(f)$  увеличивается, демонстрируя небольшую "ступень", более частоты выраженную при низких температурах. В этом же частотном диапазоне  $(10^3 - 10^6 \ \Gamma \mu)$  на спектрах є"(f) (рисунок 3.2.36) наблюдается особенность («плечо» на высокочастотной стороне пика), что является проявлением процесса диэлектрической поляризации. область Эта дисперсии повышением С

температуры смещается к более высоким частотам, что означает, что процесс термически активируется. На еще более низких частотах величины  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$  резко возрастают, достигая гигантских значений (~10<sup>3</sup>), что, очевидно, не соответствует объемным свойствам материала. В этом частотном диапазоне случайная диффузия ионных носителей заряда, происходящая посредством активированного прыжкового переноса, приводит к появлению частотнонезависимой проводимости, которая характеризуется постоянной величиной  $\sigma_{dc}$  (рисунок 3.2.3в).



**Рисунок 3.2.3.** Частотные зависимости действительной ε' (а) и мнимой ε" (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости, *ас*-проводимости (в) и тангенса угла диэлектрических потерь tanδ (г) при разных температурах

При понижении температуры значения  $\sigma_{dc}$  уменьшаются от 10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 353 К до 10<sup>-9</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 223 К. Для сравнения: величина проводимости  $\sigma_{dc}$ для кристаллов (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> достигает 10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 425 К [77]. При этом область плато смещается на более низкие частоты, указывая тем самым, что проводимость является термически активированным процессом. Таким образом, высокие значения  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$  обусловлены движениями носителей заряда в образце. Более того, при очень низких частотах и высоких температурах величина  $\sigma$  уменьшается с уменьшением частоты, и это снижение величины  $\sigma$  хорошо коррелирует с пиком на графиках  $\varepsilon''(f)$  и «насыщением»  $\varepsilon'(f)$  при очень низких частотах (рисунке 3.2.3в). Такое поведение при очень низких частотах и высоких температурах характерно для ионных проводников и может быть отнесено к процессам электродной поляризации [95], что является следствием наличия блокирующих электродов, на которых «накапливается» объемный заряд, который приводит к высокой объемной поляризации.

Температурная зависимость проводимости  $\sigma_{dc}$  кристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученная при охлаждении в интервале 353 – 223 К, представлена на рисунке 3.2.4. В процессе охлаждения при  $T \sim 283$  К происходит изменение наклона кривой. Выше этой температуры энергия активации проводимости равна 0.52 эВ, ниже – 0.71 эВ. Разница в энергиях активации говорит о том, что при  $T \sim 283$  К существует возможный структурный переход, который изменяет энергетический ландшафт для дрейфующих ионов. Полученные значения энергий активации 0.71 эВ и 0.52 эВ для кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> хорошо согласуются с приведенными значениями 0.76 эВ для низкотемпературной и 0.47 эВ для высокотемпературной фаз кристаллов (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [81].



Рисунок 3.2.4. Температурная зависимость проводимости монокристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, в координатах Аррениуса

Дополнительные свидетельства существования структурного перехода можно увидеть на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$  при различных температурах, приведенных на рисунке 3.2.3г. Относительно большие значения tand подтверждают важный вклад dcпроводимости в диэлектрическую проницаемость в этом материале. Графики  $tan\delta(f)$  демонстрируют пики, которые с повышением температуры сдвигаются в область более высоких частот. Пики наблюдаются в области частот dcпроводимости (рисунок 3.2.3в), что указывает на то, что они связаны с релаксацией проводимости. Интересно наблюдать за зависимостью величины пика tand от температуры (рисунок 3.2.3в): она уменьшается с ростом температуры до 273 К и начинает возрастать выше 283 К. Этот температурный интервал хорошо согласуется с температурой, при которой изменяется энергия активации проводимости исследуемого кристалла (рисунок 3.2.4). Данный факт может служить еще одним свидетельством структурных изменений в материале в этом температурном интервале, которые влияют на его проводимость.

#### 3.2.3. Исследование монокристаллов в поляризованном свете

Исследования оптических свойств выращенных монокристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> были выполнены в интервале температур 295 – 470 К. Толщина кристаллов составляла ~ 0.5 мм, и вырезать из них плоскопараллельные оптически прозрачные пластины было достаточно проблематично, поэтому их поверхность полировали.

На рисунке 3.2.5 показан монокристалл, выращенный из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3.7$  (образцы, выращенные из растворов с близкими соотношениями К<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, вели себя аналогичным образом). В результате исследований было обнаружено, что кристаллы являются оптически изотропными (рисунок 3.2.5а), что коррелирует с данными для высокотемпературных фаз  $K_3H(SO_4)_2$ И  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ , имеющих тригональную симметрию. При непрерывном нагревании поверхность образцов начинает мутнеть, и при 465 K наблюдается ИХ дегидратация с температуре выделением (рисунок 3.2.5в). кристаллизационной воды Проведенные оптические исследования позволили сделать вывод об отсутствии фазовых переходов в кристаллах в интервале 295 – 470 К.



Рисунок 3.2.5. Микрофотографии монокристалла  $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ , полученного из раствора с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3.7$ , в поляризованном свете при температуре 300 К (а) и в обычном свете при температурах 300 К (б) и 465 К (в)

## 3.2.4. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурные  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ , исследования кристаллов полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3.7$ , были выполнены при 295 K. температуре Для рентгеновского эксперимента был отобран 0.15×0.15×0.20 мм<sup>3</sup>. образец Для монокристаллический с размерами подтверждения полученных результатов были также выполнены эксперименты с синхротронного использованием излучения образце на С размерами 0.10×0.13×0.15 мм<sup>3</sup>. В таблице 3.2.1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов [А8, А10].

Полученная дифракционная картина монокристаллов в плоскости hk0 (рисунок 3.2.6) однозначно свидетельствует, что исследуемые образцы характеризуются тригональной сингонией. На основе анализа закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений были выбраны две возможные пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}$ .



Рисунок 3.2.6. Дифракционная картина в плоскости hk0 кристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученного из раствора с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  3:7

| Таблица 3.2.1. Основны   | ые кристаллографические | характеристики, данные      |  |  |  |  |  |  |
|--|-------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| экспериментов и результаты уточнения структуры кристалла (K <sub>0.43</sub> NH <sub>0.57</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |                         |                             |  |  |  |  |  |  |
| T, K   | 295                     | 295                         |  |  |  |  |  |  |
| Размер образца, мм <sup>3</sup>  | 0.15×0.15×0.20          | 0.10×0.13×0.15              |  |  |  |  |  |  |
| Сингония, пр. гр., Z   | Тригонал                | Тригональная, <i>R</i> 3, 3 |  |  |  |  |  |  |
| <i>a</i> , Å   | 5.7768(3)               | 5.8135(4)                   |  |  |  |  |  |  |
| <i>b</i> , Å   | 5.7768(4)               | 5.8135(4)                   |  |  |  |  |  |  |
| c Å  | 22,0983(1)              | 22,2460(1)                  |  |  |  |  |  |  |

| _                                   |  |  |
|-------------------------------------|--|--|
| 5.7768(3)                           | 5.8135(4)  |  |
| 5.7768(4)                           | 5.8135(4)  |  |
| 22.0983(1)                          | 22.2460(1)   |  |
| 120                                 | 120  |  |
| 638.65(8)                           | 651.10(1)  |  |
| 2.023                               | 1.991  |  |
| Mo <i>K</i> <sub>α</sub> , λ=0.7107 | Синхротрон, λ=0.6994   |  |
| 1.276                               | 1.041  |  |
| Xcalibur S                          | Huber  |  |
| ω                                   | φ  |  |
| 0.935/1                             | 0.828/1  |  |
| 33.72                               | 25.89  |  |
| -8 < h < 8,                         | -4 < h < 4,  |  |
| -8 < k < 8,                         | -7 < k < 7,  |  |
| -32 < l < 33                        | -26 < l < 26   |  |
| 14248 / 490, 0.018                  | 2775 / 278, 0.032  |  |
|                                     |  |  |
|                                     |  |  |
| МНК по <i>F</i>                     |  |  |
| $w=1/\sigma^2(F)$                   |  |  |
| 60                                  | 49   |  |
| $0.09(4) \times 10^4$               | 84.13(1)×10 <sup>4</sup>   |  |
|                                     |  |  |
|                                     |  |  |
|                                     |  |  |
| 0.027/0.038, 2.48                   | 0.040/0.055, 5.13  |  |
| -0.30/0.18                          | -0.24/0.20   |  |
|                                     | $5.7768(3)$ $5.7768(4)$ $22.0983(1)$ $120$ $638.65(8)$ $2.023$ MoK <sub>a</sub> , $\lambda$ =0.7107 $1.276$ X calibur S<br>0 0.935/1 33.72 $-8 < h < 8,$ $-8 < k < 8,$ $-32 < l < 33$ $14248 / 490, 0.018$ MHK $w=1/c$ $60$ $0.027/0.038, 2.48$ $-0.30/0.18$ |  |



Рисунок 3.2.7. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученное после уточнения структурной модели без учета атома H1 (а) и с учетом атома H1 (б). Изолинии проведены через 0.03  $3/Å^3$ . Показаны атомы O1 и H1, расположенные вблизи сечения z = 0.0

Модель атомной структуры кристалла получена методом Charge flipping (программа SUPERFLIP кристаллографического комплекса JANA2006 [91]). Оказалось, что использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  с соотношением 3:7 приводит к росту монокристаллов с таким же структурным типом, как и у высокотемпературной фазы  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [25, 26].

Уточнение структурной модели с пр. гр.  $R\bar{3}m$  не позволило получить факторы расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд меньше R/wR = 0.166/0.221, а попытки подключить в уточнение заселенность *q* позиций атомов приводили к значениям *q*, не имеющим физического смысла. Дальнейшие вычисления проводились только с пр. гр.  $R\bar{3}$ .

С использованием полученных параметров неводородных атомов структуры вычислены распределения разностной электронной плотности по полному набору отражений (рисунок 3.2.7). Полученные синтезы содержат остаточный пик между позициями атомов О1 и О1', соответствующий атому Н1, не включенному в структурную модель (рисунок 3.2.7а). Распределение разностной электронной плотности, полученное после уточнения структурной модели с учетом атома Н1 приведено на рисунке 3.2.76. Остаточные пики электронной плотности

86

наблюдающиеся вблизи позиций атомов кислорода, свидетельствуют об их разупорядочении. Наблюдающиеся пики вблизи атомов К1 (рисунок 3.2.8а) и К2 (рисунок 3.2.8б) обусловлены, можно предположить, неучтенным в структурной модели замещением атомов К аммонийными группами.

Для определения количества калия и азота в кристалле было проведено  $K1/N1 (q_{K1} + q_{N1} = 1.0)$ уточнение заселенностей q позиций И  $K2/N2 (q_{K2} + q_{N2} = 1.0)$  независимо друг от друга. Для наиболее эффективной графики факторов оценки построены зависимости расходимости вычисленных структурных экспериментальных и амплитуд И значений эквивалентных изотропных параметров тепловых колебаний от величины q (рисунок 3.2.9). При уточнении параметров атомов К1 и N1, а также К2 и N2, занимающих смешанные позиции, были приняты условия равенства их координат и атомных смещений. Величины заселенности позиций К/N, соответствующие минимальному значению *R*-фактора, составили:  $q_{K1}$  и  $q_{N1} - 0.80(2)$  и 0.20(2);  $q_{K2}$  и  $q_{\rm N2}$  – 0.25(2) и 0.75(2). Суммарно количество азота составляет  $\approx 57\%$  в элементарной ячейке (5.0(2) атомов азота на одну ячейку). Включение в структурную модель атомов N, заменивших частично атомы К (параметры тепловых колебаний были приняты равными), снизило *R*-факторы до значений R/wR = 0.052/0.085. С учетом полученных величин заселенности построены новые карты распределения разностной электронной плотности: вблизи позиций К1 (рисунок 3.2.8в) и К2 (рисунок 3.2.8г) каких-либо существенных особенностей не наблюдалось, а  $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$  составило –0.57/0.97 э/Å<sup>3</sup>.



(a)





**Рисунок 3.2.8.** Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вблизи позиций K1/N1 (a, b) и K2/N2 (б, г), полученное после уточнения структурной модели без учета (a, б) и с учетом замещения атомов К азотом (в, г). Изолинии проведены через 0.1 э/Å<sup>3</sup>. Показаны позиции K/N, а также тетраэдры SO<sub>4</sub>, расположенные ниже данных сечений



Рисунок 3.2.9. Зависимости фактора расходимости R (%) и эквивалентного изотропного параметра тепловых колебаний  $U_{3\kappa B}(\text{Å}^2)$  от заселенности позиций  $q_{K1}$  (а),  $q_{K2}$  (б) в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Подключение к уточнению ангармонических параметров тепловых колебаний показало существенное отклонение от гармонического приближения только у атомов кислорода, тогда как у остальных атомов величины ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений. Для двух атомов кислорода в соответствии с симметрией позиций имеется 102 уточняемых ангармонических параметра до шестого порядка включительно. Из них были отобраны 25 параметров, которые превышали стандартные отклонения и вносили наибольший вклад в уточнение (таблица В1 в приложении В).

Учет ангармонических параметров привел к снижению остаточных пиков на распределении электронной плотности вблизи атомов O1 (рисунок 3.2.10а, в) и O2 (рисунок 3.2.10б, г) и снижению *R*-факторов до R/wR = 0.028/0.040, при этом  $\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$  составило -0.44/0.28 э/Å<sup>3</sup>. Наблюдаемые отклонения параметров атомов O от гармонического приближения указывают на динамическое разупорядочение их позиций, обусловленное повышением симметрии до тригональной в результате замещения атомов K тетраэдрическими аммонийными группами, координация которых соответствует оси третьего порядка.

89



Рисунок 3.2.10. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вблизи атомов O1 (а, в) и O2 (б, г), полученное до уточнения (а, б) и после уточнения (в, г) тепловых параметров неводородных атомов в ангармоническом приближении. Изолинии проведены через 0.05  $\frac{3}{A^3}$ . Показаны также тетраэдр S'O'<sub>4</sub>, расположенный вблизи сечения z = 0.01 (а, в), и позиция K2/N2, расположенная вблизи сечения z = 0.09 (б, г)

На этом этапе на полученных синтезах электронной плотности были обнаружены остаточные пики вблизи положений атомов N1 (рисунок 3.2.11а, б) и N2 (рисунок 3.2.12а, б), которые соответствуют, наиболее вероятно, неучтенным в структурной модели атомам водорода аммонийных групп. Положения атомов H2, H3 и H4 были определены по распределению разностной электронной плотности. Координаты атома H5 вычислены исходя из геометрии групп NH<sub>4</sub>. Учет атомов

90

водорода аммонийных групп привел к снижению факторов расходимости до  $R/wR = 0.027/0.038 (\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max} = -0.30/0.18 \ \text{э/Å}^3).$ 





Рисунок 3.2.11. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученное после уточнения структурной модели без учета (a, б) и с учетом (в, г) водородных атомов аммонийных групп. Показаны атомы S, O1, O2, K1/N1, расположенные вблизи сечений z = 0.31 (a, в) и z = 0.35 (б, г). Изолинии проведены через 0.03 э/Å<sup>3</sup>



Рисунок 3.2.12. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученное после уточнения структурной модели без учета (a, б) и с учетом (в, г) водородных атомов аммонийных групп. Показаны атомы S, O2, K2/N2, расположенные вблизи сечений z = 0.13 (a, в) и z = 0.18 (б, г). Изолинии проведены через 0.03 э/Å<sup>3</sup>

Уточненные позиционные изотропные И эквивалентные параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры исследуемого кристалла с таблице В1 учетом замещения атомов калия аммонием приведены В (приложение В). В таблице В2 даны основные межатомные расстояния структурной модели.

92

# 3.2.5. Сравнительный анализ структуры и свойств суперпротонных фаз кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Проведенные структурные исследования показали, что использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  с соотношением 3:7 – 1:9 приводит к росту монокристаллов с таким же структурным типом, что и у высокотемпературной фазы  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [25] и позволили установить химическую формулу выращенных монокристаллов  $(K_{0,43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ .

На рисунке 3.2.13а представлена модель атомной структуры кристалла  $(K_{0,43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ . 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<sub>4</sub> имеются одна удлиненная связь S–O1, равная 1.498(3) Å, и три равные связи S–O2 длиной 1.439(1) Å (рисунок 3.2.14). Вершины тетраэдров SO<sub>4</sub> соединены водородной связью O1…H1…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 удлинённую связь S–O и занимает динамически разупорядоченную позицию, т.е. этот атом в процессе тепловых колебаний, меняя свое положение, образует каждый раз новую связь O1…H1…O1'.

Основной мотив структуры составляет двойной слой тетраэдров SO<sub>4</sub>, вершины которых соединены водородными связями (рисунок 3.2.13б). Позиции атомов водорода на этих связях, как и ориентация водородных связей, являются динамически разупорядоченными, аналогично высокотемпературным фазам других членов семейства  $M_3$ H( $AO_4$ )<sub>2</sub>, например Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [14] или K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [18].



Рисунок 3.2.13. Атомная структура кристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Показаны позиции атомов K1/N1, K2/N2, тетраэдры SO<sub>4</sub>, соединенные водородными связями (а) и система водородных связей (б)



Рисунок 3.2.14. Основные межатомные расстояния (Å) в димере (SO<sub>4</sub>)…H1…(S'O<sub>4</sub>)

94

что объем элементарной ячейки исследуемого Следует отметить,  $\sim 30 \text{ Å}^3$ больше  $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ на соединения объема высокотемпературной фазы  $K_3H(SO_4)_2$  и меньше объема высокотемпературной фазы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на ~ 35 Å<sup>3</sup>, что является естественным при учете разницы размеров групп аммония и калия. Анализ связей S-O в тетраэдрах SO<sub>4</sub> показывает, что в образце  $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$  (*T* = 295 K) расстояния от атома S до соответствующих атомов O меньше на  $\sim 0.027$  Å по сравнению с аналогичными межатомными расстояниями в высокотемпературной фазе  $K_{3}H(SO_{4})_{2}$  (*T* = 458 K). Расстояния K–O в координационных полиэдрах атомов K1 и K2 больше на  $\Delta_{K1} = 0.050(1)$  и  $\Delta_{K2} = 0.093(1)$  Å соответствующих расстояний в  $K_3H(SO_4)_2$  при температуре 295 К и больше на  $\Delta_{K1} = 0.026(1)$  и  $\Delta_{K2} = 0.079(1)$  Å даже по сравнению с K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 458 K, что обусловлено замещением атомов К аммонийными группами.

На основании полученных параметров структуры с учетом замещения калия аммонием и сравнения основных кристаллографических характеристик с исходными кристаллами K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> установлено, что в состав исследуемого кристалла (К<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вошло порядка 57% аммония. По результатам исследования химического состава было выявлено, что использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с отношением 3:7 приводит к 9.82 мол.% калия содержащих И 13.61 мол.% росту кристаллов, азота (K:N  $\approx 0.42:0.58$ ) (рисунок 2.2). Полученные данные хорошо согласуются как между собой, так и со структурными данными, полученными с использованием синхротронного излучения на станции SNBL BM01A в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль), результаты которых приведены в таблице 3.2.1.

Таким образом, обнаружено, что в позиции K1/N1 отношение K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 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 показана на рисунках 3.2.15а, б [A8]. Исходя из полученных структурных данных (включая

графики зависимости *R*-фактора от заселенности *q* (рисунок 3.2.9)), наибольшее количество аммония вошло в позицию K2/N2, расположенную между двойными слоями тетраэдров SO<sub>4</sub>, связывая эти слои дополнительными водородными связями и одновременно меняя симметрию координационного окружения катионов – формируя ось симметрии третьего порядка (рисунок 3.2.15с). Можно также заметить, что по сравнению с высокотемпературными фазами кристаллов (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с пр. гр.  $R\bar{3}m$  кристаллы (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеют пр. гр.  $R\bar{3}$ .



Рисунок 3.2.15. Систематическое расположение атомов К и N в кристаллах (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: слой, содержащий позиции атомов K1/N1 (a); двойной слой, содержащий позиции атомов K2/N2 (б); слой, содержащий позиции атомов K1/N1 и K2/N2 (в). Тетраэдры SO<sub>4</sub>, водородные связи и атомы H1 не приведены

## 3.2.6. Заключение к подглаве 3.2

Проведены исследования кристаллов, выращенных в системе К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - $(NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 3:7 - 1:9$ . По результатам структурного анализа установлено, что при таком соотношении растворов выращенные кристаллы имеют структурный тип, как y  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ высокотемпературной фазы с химической формулой  $(K, NH_4)_3 H(SO_4)_2$ . Определена атомная структура кристаллов при T = 295 K.

проведенных исследований B результате установлена структурная обусловленность аномалий физических свойств этих соединений. В отличие от известных членов семейства  $M_3H(AO_4)_2$  (M = K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>,  $AO_4 = SO_4$ , SeO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>, HAsO<sub>4</sub>), претерпевающих при нагревании суперпротонный фазовый переход с повышением симметрии от моноклинной до тригональной, соединение  $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$  кристаллизуются в фазе, уже при комнатной температуре имеющей суперпротонную проводимость. Тригональная симметрия фазы обусловлена соотношением заселенности позиций К/N и соответствующей координацией групп NH<sub>4</sub>. Оси симметрии третьего порядка соответствует разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, что приводит к формированию системы динамически разупорядоченных водородных связей.

Исследования диэлектрических свойств показали, что величина проводимости  $\sigma_{dc}$  увеличивается от 10<sup>-9</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 223 К до 10<sup>-3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 458 К. Обнаружено, что величина энергий активации проводимости 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 кристаллов (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## 3.3. Структура и свойства кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O

В данном разделе приводятся результаты исследований кристаллов, выращенных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 6:4 - 4:6$  (принадлежащих второй группе на рисунке 2.1б) и имеющих химическую формулу  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$ , определенную по структурным данным. Для установления влияния замещения калия аммонийными группами на физические параметры были проведены исследования структуры кристаллов и их тепловых, оптических и диэлектрических свойств в интервале температур 295 – 520 К.

# 3.3.1. Исследование монокристаллов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Монокристаллы  $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8H_2O_1$ также как кристаллы И К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, растут в виде иголок. Наличие в них азота (замещение калия было зафиксировано аммонийными группами) по результатам EDXS (рисунок 2.2). Методом ДСК были проведены измерения тепловых свойств ряда монокристаллических образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, выращенных из растворов с различными соотношениями К<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, а также ранее выращенного кристалла К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O [A2]. Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 520 К. Скорость изменения температуры составляла 2 К/мин. Результаты исследований представлены на рисунке 3.3.1.

Для всех исследуемых образцов на кривых ДСК при  $T_{\rm I}$  и  $T_{\rm II}$  наблюдаются эндотермические аномалии, параметры которых приведены в таблице 3.3.1. Тепловой эффект при  $T_{\rm I}$  в кристалле K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O соответствует структурному переходу, который был исследован ранее [85]. Основные структурные изменения в кристаллах K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O связаны с выходом кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей, поэтому величина энтальпии  $\Delta H_{\rm I}$  в таблице 3.3.1 является оценочной. В кристаллах с замещением калия на аммонийные группы структурный переход наблюдается на 9 – 10 К ниже.

Учитывая близкие тепловые параметры аномалий, одинаковый габитус кристаллов, можно предположить аналогичные особенности выращенных структурного перехода. Анализ ТГ показывает, что во всех образцах при Т<sub>П</sub> наблюдается разложение, сопровождающееся существенной потерей массы.



Рисунок 3.3.1. Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ исследуемых "замещенных" монокристаллов, полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 6:4$  (2); 1:1 (3); 4:6 (4) и монокристалла  $K_9H_7(SO_4)_8:H_2O$  (1)

Таблица 3.3.1. Параметры аномалий исследуемых тепловых монокристаллов  $\Delta H_{\rm I}, \, \mbox{Д} \ensuremath{{\rm ж}}/\mbox{}_{\Gamma}$  $T_{\rm II}, {\rm K}$ № Кристалл Масса образца, мг  $T_{\rm I}, {\rm K}$ K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O 1 7.71 20.4 405.6 451.3  $K^+:NH_4^+ \approx 6:4$ 2 3.59 18.3 396.7 447.5  $K^+:NH_4^+ \approx 1:1$ 3 5.15 5.87 395.3 442.4  $K^+:NH_4^+ \approx 4:6$ 4 1.43 11.91 395.6 440.7

#### 3.3.2. Проводимость монокристаллов

Методом импедансной спектроскопии были выполнены исследования свойств монокристаллов  $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8H_2O$ диэлектрических И К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в интервале температур 290 – 420 К [A1]. Подготовить для экспериментов крупные монокристаллические образцы, представляющие все "замещенные" составы (выращенные растворов ИЗ с отличающимися соотношениями  $K^+:NH_4^+$ ), не удалось, так как кристаллы растут в виде тонких Пригодный для проведения экспериментальной работы иголок. монокристаллический образец (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O был выращен из раствора с  $K^+:NH_4^+\approx 6:4.$ соотношением Измерения проведены В направлении перпендикулярном игле. Кристаллы нагревались с шагом 1 К и выдерживались определенное время для стабилизации температуры. Средняя скорость нагрева была постоянной для всех образцов.

Полученные температурные зависимости проводимости  $\sigma_{dc}$  представлены на рисунке 3.3.2. Проводимость монокристаллов  $(K, NH_4)_9 H_7(SO_4)_8 H_2O$ И  $K_9H_7(SO_4)_8 H_2O$  имеет равные значения вплоть до  $T \approx 365$  К. При дальнейшем нагреве значения проводимости "замещенных" кристаллов выше. Процесс проводимости при низких температурах обусловлен дефектами кристаллической структуры [7]. Можно предположить более высокую концентрацию дефектов в монокристаллах  $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , чем в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , что и приводит к отличающемуся температурному поведению и более высоким значениям проводимости. При температурах  $T_{\rm I} = 397$  K и  $T_{\rm II} = 405$  K для "замещенных" кристаллов и кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O наблюдается повышение проводимости до значений 4.10<sup>-6</sup> и 4.10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> соответственно. Эти аномалии соответствуют суперпротонному фазовому переходу. При охлаждении значения проводимости для обоих кристаллов остаются достаточно высокими вплоть до комнатной температуры.



Рисунок 3.3.2. Температурные зависимости проводимости монокристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в координатах Аррениуса (направления изменения температуры показаны стрелками)

В кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [87] существуют каналы занятые молекулами  $H_2O$  и ионами K<sup>+</sup>. Появление высокой проводимости при повышении температуры связано с диффузией молекул воды, перестройкой сетки водородных связей и формированием каналов проводимости по ионам калия (K<sup>+</sup> каналы). Перестройка водородных связей препятствует обратной диффузии воды, что стабилизирует высокотемпературную фазу и приводит к её переохлаждению до низких температур. По аналогии можно предположить, что высокотемпературная фаза "замещенных" кристаллов тоже является безводной, и переход в эту фазу сопровождается перестройкой системы водородных связей.

Энергия активации проводимости высокотемпературных фаз для кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O равна 0.73(2) эВ и 0.72(2) эВ

101

соответственно. Равные значения энергии активации говорят об одинаковых путях миграции ионов (эквивалентны потенциальным барьерам в одном структурном типе). Типичные значения энергии активации проводимости для суперпротонных кислых солей равны 2.5 – 0.25 эВ [7]. Полученные для исследуемых кристаллов величины вписываются в данный интервал значений. исследовании свойств кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ Ранее при с учетом структурных данных было сделано предположение, что в проводимости принимают участие два типа носителей заряда: протоны и ионы калия [87]. Ионы калия образовавшимся имеют возможность перемещаться ПО В высокотемпературной фазе каналам. Протоны двигаются по динамически разупорядоченной сетке водородных связей, которая фактически перпендикулярна этим каналам. По сравнению с ранее исследованными суперпротониками участие ионов калия в проводимости должно приводить к увеличению энергии активации проводимости в связи со структурными сложностями в передвижении. На рисунке 3.3.2 видно, что проводимость высокотемпературной фазы "замещенного" кристалла на несколько порядков ниже. Разница в значениях проводимости близких по структуре кристаллов с одинаковой энергией активации проводимости свидетельствует о том, что подвижность носителей заряда в "замещенных" кристаллах значительно ниже, чем в кристаллах K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. Причины такой низкой мобильности зарядов будут обсуждаться ниже с учетом структурных данных.

#### 3.3.3. Исследование монокристаллов в поляризованном свете

Исследования оптических свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и  $K_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$  были выполнены в интервале температур 295 – 420 K [A1]. Для наблюдений были отобраны три образца "замещенных" кристаллов, полученных из растворов с разным соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, и один монокристаллический образец K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. Образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин и помещены на предметное стекло нагревательной

ячейки таким образом, чтобы для них одновременно выполнялись условия оптического погасания (рисунок 3.3.3).

В результате исследований было обнаружено, что поведение монокристаллических образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в поляризованном свете кристаллам  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O_1$ В при нагревании аналогично кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 H_2O$  при температуре T = 405 K существует структурный переход, [85, 86]. сопровождающийся потерей кристаллизационной воды



(a)

(б)

**(**B**)** 



Рисунок 3.3.3. Микрофотографии монокристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, полученных из растворов с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  6:4 (2); 1:1 (3); 4:6 (4), и монокристалла K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O (1) в поляризованном свете при температурах: 385 K (а), 394 K (б), 396 K (в), 397 K (г), 406 K (д)

В процессе этого перехода образцы мутнеют, и можно наблюдать выделение воды из их объема (рисунок 3.3.4). В "замещенных" кристаллах, полученных из растворов с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sup>+</sup><sub>4</sub>  $\approx$  4:6, 1:1, 6:4, прохождение фазового фронта наблюдается на 9 – 12 К ниже: при *T* = 394 К (рисунок 3.3.36), *T* = 396 К (рисунок 3.3.3в), *T* = 397 К (рисунок 3.3.3г) соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что с ростом концентрации катионов NH<sup>+</sup><sub>4</sub> температура структурного перехода снижается, что подтверждает результаты исследований тепловых свойств.





**Рисунок 3.3.4.** Микрофотографии монокристалла K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в поляризованном свете при температурах: 328 К (а), 405 К (б, в), 413 К (г). Стрелками показано прорастание новой фазы и выделение кристаллизационной воды

## 3.3.4. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурные исследования были проведены для кристаллов  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8$ ·H<sub>2</sub>O, полученных из растворов с соотношением K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  6:4, в температур 295 – 396 K. Проведенные исследования интервале ряда монокристаллических образцов при повышении температуры показали наличие структурного перехода с изменением симметрии, из моноклинной P2<sub>1</sub>/c в орторомбическую *Рсап* пространственную группу, при температуре T = 396 K. Температурные зависимости параметров a, b, c и объема V элементарной ячейки, кристаллических образцов, представлены полученные от одного из на рисунке 3.3.5. Полученные данные хорошо согласуются с опубликованными ранее результатами для монокристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и позволяют сделать вывод об изоструктурности этих соединений [87].



Рисунок 3.3.5. Температурные зависимости параметров a, b, c (a) и объема V (б) элементарной ячейки кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в интервале температур 295 – 396 К

Для определения атомной структуры кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O были отобраны два монокристаллических образца (I и II) с размерами 0.18×0.18×0.20 мм<sup>3</sup> и 0.10×0.10×0.20 мм<sup>3</sup> [А1]. В процессе уточнения структурной модели образца I были обнаружены некоторые особенности, требовавшие более тщательного рассмотрения. Чтобы исключить влияние качества образца на полученные экспериментальные данные, были проведены структурные исследования образца II. В таблице 3.3.2 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры исследуемых кристаллов, а также данные для кристалла K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O для сравнения [85, 87].

Для уточнения структурных параметров кристалла в качестве исходных данных были взяты координаты базисных атомов структуры кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  из [85]. Уточнение структурной модели образца II (без учета атомов водорода) привело к факторам расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд  $R_{II}/wR_{II} = 0.034/0.042$ . Для образца I факторы расходимости  $R_I/wR_I$  оказались выше на  $\approx 0.005$ . Подключение в уточняемую модель атомов H (кроме атомов H аммония) снизило R-факторы до значений  $R_I/wR_I = 0.037/0.043$  и  $R_{II}/wR_{II} = 0.032/0.038$  для образцов I и II соответственно.

С использованием полученных параметров были вычислены распределения разностной электронной плотности по отражениям с  $\sin\theta/\lambda \le 0.4$  Å<sup>-1</sup>. При этом  $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$  составило -0.84/0.31  $3/Å^3$  и -0.84/0.27  $3/Å^3$  для образцов I и II соответственно. Для обоих образцов на синтезах вблизи атомов K видны отрицательные пики (рисунок 3.3.6а, образец II), обусловленные, вероятно, неучтенным в структурной модели замещением атомов K аммонийными группами. Вблизи атомов O наблюдались положительные пики (рисунок 3.3.6б, образец II), которые могут быть связаны с разупорядочением позиций атомов кислорода вследствие того же замещения атомов калия аммонием.

**Таблица 3.3.2.** Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновских экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и (K<sub>0.96</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O при 295 K

| Струнтура  | $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$                         | $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$ |                         |  |
|--|---|--|-------------------------|--|
| Структура  |   | Образец І  | Образец II              |  |
| Размер образца, мм   | Сфера <i>d</i> = 0.36                               | 0.18×0.18×0.20                                   | 0.10×0.10×0.20          |  |
| Сингония, пр. гр., Z   | Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> , 4 |  |                         |  |
| <i>a</i> , Å   | 7.059(1)  | 7.080(1)   | 7.077(1)                |  |
| b, Å   | 19.773(1)   | 19.839(3)  | 19.826(3)               |  |
| <i>c</i> , Å   | 23.449(1)   | 23.519(3)  | 23.488(4)               |  |
| α, град  | 90  | 90   | 90                      |  |
| β, град  | 95.33(1)  | 95.55(1)   | 95.49(1)                |  |
| ү, град  | 90  | 90   | 90                      |  |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>  | 3258.95   | 3288.06  | 3280.30                 |  |
| $D_x$ , г/см <sup>3</sup>  | 2.283   | 2.296  | 2.301                   |  |
| Излучение; λ, Å  | $MoK_{\alpha}, \lambda = 0.7107$                    |  |                         |  |
| μ, мм <sup>-1</sup>  | 1.31  | 1.76   | 1.76                    |  |
| Дифрактометр   | Xcalibur S  |  |                         |  |
| Тип сканирования   | ω   |  |                         |  |
| Учет поглощения; <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub> | 0.616 / 0.622                                       | 0.991 / 1  | 0.868 / 1               |  |
| θ <sub>max</sub> , град  | 31.78   | 40.16  | 37.72                   |  |
|  | -4 < h < 4  | -13 < <i>h</i> < 13                              | -12 < <i>h</i> < 12     |  |
| Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>                             | -29 < k < 29  | -36 < <i>k</i> < 36                              | 0 < <i>k</i> < 33       |  |
|  | -34 < l < 34  | -43 < <i>l</i> < 43                              | 0 < l < 40              |  |
| Число отражений:   | 67112 / 7256,                                       | 163345 / 21537,                                  | 119392 / 16993,         |  |
| измеренных $(IV)$ /<br>негорисимых с $I > 3\sigma(I)$ R            | 0.017   | 0.028  | 0.026                   |  |
| Метол уточнения  | МНК по Е  |  |                         |  |
| Весовая схема  | $w = 1/\sigma^2(F)$                                 |  |                         |  |
| Число уточняемых   |   |  |                         |  |
| параметров   | 492   | 501  | 501                     |  |
| Учет экстинкции,   | 0.03(1)×10 <sup>4</sup>                             |  | 0.29(2)×10 <sup>4</sup> |  |
| тип 1, распр. Лоренца (Becker                                      |   | $0.41(2) \times 10^4$                            |                         |  |
| & Coppens [92]))   |   |  |                         |  |
| R/wR, S  | 0.027/0.017, 2.03                                   | 0.032/0.037, 1.80                                | 0.028/0.031, 1.56       |  |
| $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}$ , $\Im / Å^3$            | -0.28 / 0.26  | -0.21 / 0.28                                     | -0.12 / 0.15            |  |



Рисунок 3.3.6. Распределение разностной электронной плотности в кристалле (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, полученное после уточнения структурной модели без учета замещения атомов калия азотом (а, б), с учетом замещения атомов калия азотом (в) и после уточнения неводородных атомов в ангармоническом приближении (г). Показаны атомы К и тетраэдры SO<sub>4</sub>, расположенные вблизи сечений x = 0.3 (а, в) и x = 0 (б, г). Для расчетов использовались отражения с  $\sin\theta/\lambda \le 0.4$ Å<sup>-1</sup>. Изолинии проведены через 0.05 3/Å<sup>3</sup>
| U | 9 |  |
|---|---|--|
|   |   |  |

| Атомы | C C       | 7          | R/        | wR         |
|-------|-----------|------------|-----------|------------|
|       | Образец І | Образец II | Образец І | Образец II |
| K1    | 1.00(1)   | 1.00(1)    | 3.66/4.29 | 3.22/3.75  |
| K2    | 1.00(1)   | 1.00(1)    | 3.66/4.29 | 3.22/3.76  |
| K3    | 1.00(1)   | 1.00(1)    | 3.66/4.30 | 3.22/3.76  |
| K4    | 0.97(1)   | 0.97(1)    | 3.62/4.26 | 3.20/3.72  |
| K5    | 0.94(1)   | 0.95(1)    | 3.51/4.13 | 3.10/3.58  |
| K6    | 1.00(1)   | 1.00(1)    | 3.66/4.30 | 3.23/3.76  |
| K7    | 0.97(1)   | 0.98(1)    | 3.63/4.26 | 3.20/3.72  |
| K8    | 1.00(1)   | 1.00(1)    | 3.66/4.30 | 3.23/3.76  |
| K9    | 0.90(1)   | 0.91(1)    | 3.43/4.02 | 3.01/3.49  |

**Таблица 3.3.3.** Заселенность позиций К (q) и факторы расходимости *R/wR* (%) для кристаллов (K<sub>0.96</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O (образец I и II)

100

Для определения количества азота, вошедшего в кристалл K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, было проведено уточнение заселенности всех позиций атомов калия ( $q_{\rm K} + q_{\rm N}$ ) независимо друг от друга (таблица 3.3.3). Выяснилось, что снижение *R*-фактора происходит лишь при уменьшении заселенности четырех позиций калия: K4, K5, K7 и K9. Для наиболее эффективной оценки были построены графики зависимости факторов расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд (*R*, %) и величин эквивалентных изотропных параметров тепловых колебаний (*U*, Å<sup>2</sup>) от заселенности позиций K4( $q_{\rm K4} + q_{\rm N4}$ ), K5( $q_{\rm K5} + q_{\rm N5}$ ), K7( $q_{\rm K7} + q_{\rm N7}$ ) и K9( $q_{\rm K9} + q_{\rm N9}$ ) (рисунок 3.3.7).

Подключение в уточняемую структурную модель атомов азота (с учетом заселенности) снизило R-факторы до значений  $R_I/wR_I = 0.032/0.037$  и  $R_{II}/wR_{II} = 0.028/0.031$  для образцов I и II соответственно. Заселенности (q) позиций K4, K5, K7 и K9 для обоих образцов составили:  $q_{K4}$  и  $q_{N4} - 0.95(1)$  и 0.05(1);  $q_{K5}$  и  $q_{N5} - 0.92(1)$  и 0.08(1);  $q_{K7}$  и  $q_{N7} - 0.95(1)$  и 0.05(1);  $q_{K9}$  и  $q_{N9} - 0.83(1)$  и 0.17(1), что составляет около 4% от содержания калия в элементарной ячейке (1.40(2) атома азота на одну ячейку). На основе графиков зависимости R-фактора от заселенности q и распределения разностной электронной плотности можно сделать вывод, что наибольшее количество азота вошло в позицию K9.



(в) (г) **Рисунок 3.3.7.** Зависимости фактора расходимости R (%) и эквивалентного изотропного параметра тепловых колебаний  $U_{3\kappa B}(Å^2)$  от заселенности позиций  $q_{K4}$  (а),  $q_{K5}$  (б),  $q_{K7}$  (в) и  $q_{K9}$  (г) для образцов I и II

Полученные величины заселенности однозначно свидетельствуют о замещении части атомов калия аммонием, хотя и являются, в некоторой степени, оценочными, поскольку в уточняемой модели не были учтены атомы водорода аммонийных групп. С учетом полученных величин заселенности построены новые карты распределения разностной электронной плотности (рисунок 3.3.6в, образец II): вблизи атомов калия каких-либо существенных особенностей не

110

наблюдалось, а  $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$  составило -0.21 / 0.27 э/Å<sup>3</sup> и -0.18 / 0.22 э/Å<sup>3</sup> для образцов I и II соответственно.

Однако положительные пики вблизи атомов кислорода практически не изменились. Подключение к уточнению ангармонических параметров 3-го порядка для неводородных атомов также не повлияло на распределение остаточной электронной плотности вблизи атомов О:  $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max} = -0.17 / 0.22 \ s/Å^3$ (образец II). Подключение к уточнению ангармонических параметров 4-го порядка для неводородных атомов привело к снижению *R*-факторов до значений  $R_{\rm I}/wR_{\rm I} = 0.024/0.027$  для образца I и  $R_{\rm II}/wR_{\rm II} = 0.020/0.021$  для образца II, а также к уменьшению остаточной электронной плотности  $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max} = -0.12 / 0.15$  э/Å<sup>3</sup> II). (рисунок 3.3.6г, образец Наблюдаемые отклонения параметров OT гармонического приближения указывают на наличие разупорядочения позиций кислорода, вызванного замещением атомов калия аммонийными атомов группами. Сходство распределений разностной электронной плотности и уточненных параметров обоих образцов структурных для является дополнительным показателем надежности полученной структурной модели.

Уточненные позиционные и эффективные изотропные параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры исследуемого кристалла с учетом замещения атомов калия аммонием приведены в таблице С1 (приложение С). В таблице С2 даны основные межатомные расстояния полученной структурной модели. В таблице С3 указаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи О–Н…О в структуре.

## 3.3.5. Сравнительный анализ структуры и свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O

Проведенные исследования показали, что использование растворов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с соотношением 6:4 – 4:6 приводит к росту монокристаллов со структурным типом, отличающимся от исходных соединений, и позволили установить химическую формулу выращенных монокристаллов

 $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Для определения точных пределов растворимости аммония в системе  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O - (NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O - H_2O$  необходимо исследовать срез фазовой диаграммы этой системы при 295 К. Однако информация о существовании кристаллов  $(NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  отсутствует. На основании проведенных исследований кристаллов, полученных из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 6:4$ , можно оценить нижний предел растворимости ~ 4%.

На рисунке 3.3.8 представлены модель и основной мотив атомной структуры кристалла (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. В независимой области элементарной ячейки содержатся девять неэквивалентных по симметрии атомов K/N, восемь тетраэдров SO<sub>4</sub>, связанных водородными связями, и молекула H<sub>2</sub>O. В структуре имеются: шесть водородных связей O – H…O, равных 2.513(2) – 2.703(2) Å, водородная связь 2.641(2) Å между молекулой воды и тетраэдром SO<sub>4</sub> с динамически разупорядоченным атомом H7 и слабые водородные связи 2.800(2) – 3.104(2) Å между молекулой воды и тремя тетраэдрами SO<sub>4</sub>, устанавливаемые в процессе колебаний молекулы H<sub>2</sub>O (таблица C3). Полученные структурные данные согласуются с приведенными для кристаллов K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O [85, 87].



(а) (б)
 Рисунок 3.3.8. Кристаллы (К,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O: атомная структура (а) и основной мотив структуры (б). Показаны тетраэдры SO<sub>4</sub>, соединенные водородными связями, и молекулы H<sub>2</sub>O (с тремя возможными позициями для двух атомов H)

Следует отметить увеличение объема элементарной ячейки исследуемого соединения на 30 Å<sup>3</sup> по сравнению с величиной для  $K_9H_7(SO_4)_8\cdot H_2O$  (таблица 3.3.2): параметры *a, b* и *c* увеличились на 0.07, 0.07 и 0.02 Å соответственно, что является естественным при вхождении в кристалл больших по объему групп аммония. Для кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O полученный при уточнении структурной модели коэффициент экстинкции равен 0.41(2) для образца I и 0.29(2) для образца II, тогда как для образца K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O – 0.03(1). Этот результат свидетельствует об изменении мозаичности и большей неоднородности кристаллов при замещении части атомов калия аммонием.

Анализ и сравнение связей S–O с аналогичными межатомными расстояниями в исходном кристалле (без замещений катионов) показывает, что во всех тетраэдрах SO<sub>4</sub> расстояние от атома S до соответствующих атомов O имеет равные в пределах погрешности значения. Другая ситуация наблюдается для связей К–O. Наиболее существенно увеличение длин связей в координационных полиэдрах атомов K4, K5, K7 и K9:  $\Delta_{K4} = 0.007(1)$ ,  $\Delta_{K5} = 0.008(1)$ ,  $\Delta_{K7} = 0.010(1)$  и  $\Delta_{K9} = 0.012(1)$  Å (среднее значение), что соответствует частичному замещению атомов калия аммонием в исследуемых кристаллах.

На основании проведенного уточнения структуры с учетом замещения основных кристаллографических калия аммонием. анализа и сравнения характеристик с кристаллом K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O можно утверждать, что в состав исследуемого соединения (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O вошло не менее 4% аммония. Анализ заселенности позиций К/N (таблица 3.3.3, таблица С1) показал, что наибольшее количество азота вошло в позицию К9. Из сравнения длин связей в K/N (таблица С2) координационных полиэдрах установлено, что координационный полиэдр К9 является наибольшим, поэтому позиция К9 является наиболее предпочтительной для замещения аммонийными группами (рисунок 3.3.8).

Проведенные исследования тепловых, диэлектрических и оптических свойств кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O и K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O в интервале температур 295 – 520 К показали, что замещение калия аммонием приводит к

снижению температуры структурного перехода на 8-12 К, что может быть связано с менее упорядоченной структурой этих кристаллов и изменением их блочности. В высокотемпературной фазе оба кристалла, "замещенный" и "незамещенный", имеют одну и ту же величину энергии активации, при этом величины удельной проводимости отличаются на два порядка (рисунок 3.3.2). Полученные структурные данные позволяют объяснить этот факт. Наибольшее количество азота замещает калий в позиции К9, которая формирует каналы в структуре, чередуясь с молекулой H<sub>2</sub>O. При повышении температуры молекулы воды диффундируют из кристалла, освобождая дополнительные позиции для ионов в каналах. В случае "незамещенных" кристаллов каналы заняты только атомами калия. В случае "замещенных" кристаллов каналы частично заполнены группами NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, которые образуя водородные связи, препятствуют перемещениям ионов К<sup>+</sup> в канале и одновременно реориентационным движениям тетраэдров SO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O подтверждают включение в структуру аммонийных групп и косвенным образом доказывают участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов. Ha сегодняшний день кристаллов с подобными свойствами не зафиксировано.

#### 3.3.6. Заключение к подглаве 3.3

Проведены исследования кристаллов, выращенных в системе  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$  из растворов с соотношением  $K^+:NH_4^+ \approx 6:4 - 4:6$ . По результатам структурного анализа установлено, что при таком соотношении растворов выращенные кристаллы имеют отличный от исходных соединений габитус и структурный тип с химической формулой (K,NH\_4)\_9H\_7(SO\_4)\_8·H\_2O. Определена атомная структура кристаллов при T = 295 К и параметры

элементарной ячейки при повышении температуры вплоть до фазового перехода  $T_{\phi n} = 396$  К. Проведены исследования тепловых, оптических и диэлектрических свойств кристаллов в интервале температур 295 – 520 К.

В результате проведенных исследований установлена структурная обусловленность аномалий физических свойств этих соединений. Показано, что появление высокой проводимости при повышении температуры в кристаллах  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8$ ·H<sub>2</sub>O, как и в соединении  $K_9H_7(SO_4)_8$ ·H<sub>2</sub>O, связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную и формированием каналов для движения ионов К<sup>+</sup>, причем только вдоль одного направления. По данным рентгеноструктурного анализа образцов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O установлено, что в их состав вошло  $\approx 4\%$ аммония. Сравнение кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ данных ДЛЯ И  $(K, NH_4)_9H_7(SO_4)_8$ ·H<sub>2</sub>O показало, что замещение атомов K аммонием приводит к снижению температуры структурного перехода на 8 – 12°. В то же время появление дополнительных водородных связей групп NH<sup>+</sup>, блокирующих каналы проводимости ионов К<sup>+</sup>, приводит к уменьшению проводимости на 2 порядка, что одновременно свидетельствует о вкладе ионов К<sup>+</sup> в проводимость и доказывает участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

#### 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  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$  с их физическими свойствами, в том числе влияние замещения на кинетику и температуру фазовых переходов.

• Показано, что в кристаллах ( $K_{1-x}(NH_4)_x$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

• Впервые обнаружено формирование суперпротонной фазы уже при комнатной температуре. Исследования диэлектрических свойств показали, что величина проводимости в кристаллах (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на пять порядков выше, чем в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, и на четыре, чем в (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

• 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<sub>4</sub>. 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  $T \sim 283$  K различна и равна 0.71 и 0.52 эВ соответственно. Эта температура, вероятно, соответствует структурному переходу с понижением симметрии при температурах ниже  $T \sim 283$  K.

• Установлено, что в кристаллах ( $K_{1-x}(NH_4)_x$ )<sub>9</sub> $H_7(SO_4)_8$ · $H_2O$  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 ( $10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ ) в сравнении с  $K_9H_7(SO_4)_8$ · $H_2O$ , что одновременно свидетельствует о вкладе ионов калия в проводимость и доказывает участие двух типов носителей заряда в проводимости исследуемых кристаллов.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 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 [Tekct] / 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<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O [Текст] / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина, И.А. Верин // Кристаллография. – 2014. – Т. 59(3). – С. 387-395.

[А3] Селезнева, Е.В. Структурная обусловленность физических свойств новых представителей семейства суперпротонных кристаллов [Текст] / Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.А. Коморников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017 – Т. (4). – С. 25-31.

[А4] Дмитричева (Селезнева), Е.В. Исследование структуры и свойств монокристаллов (К<sub>x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина, И.А. Верин, Р. Читра, Р.Р. Чудхари // Кристаллография. – 2014. – Т. 59(6). – С. 966-972.

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

[А6] Селезнева, Е.В. Изменение тепловых, оптических и диэлектрических свойств при внедрении малых концентраций аммония в кристаллы K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, И.А. Малышкина, В.В. Долбинина, 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 [Teκcτ] / 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 [Teκcτ] / E. Selezneva, I. Makarova, I. Malyshkina, N. Gavrilova, V. Grebenev, V. Novik, V. Komornikov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2017. – V. 73. – P. 1105-1113.

[А9] Гаврилова, Н.Д. Особенности диэлектрических свойств протонпроводящих монокристаллов (K<sub>0.3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.7</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (к обсуждению отрицательной диэлектрической проницаемости) [Текст] / 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<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Е.В. Дмитричева (Селезнева), И.П. Макарова,
В.В. Гребенев // Кристаллография. – 2015. – Т. 60(6). – С. 880-886.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Баранов, А.И. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах
CsHSO<sub>4</sub> и CsHSeO<sub>4</sub> [Текст] / 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 [Текст] / T. Norby // Nature. – 2001. – V. 410 – P. 877-878.

DOI: 10.1038/35073718

[3] Haile, S.M. Solid acids as fuel cell electrolytes [Текст] / S.M. Haile,
 D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.V. Merle // Nature. – 2001. – V. 410. – Р. 910-913.
 DOI: 10.1038/35073536

[4] Fitzergerald, R. Solid acids show potential for fuel cell electrolytes [Текст] /
 R. Fitzergerald // Physics Today. – 2001. – V. 54. – Р. 22-24.

DOI: 10.1063/1.1397388

[5] Otomo, J. Protonic conduction of  $CsH_2PO_4$  and its composite with silica in dry and humid atmospheres [Tekct] / J. Otomo, N. Minigawa, C.-J. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi // Solid State Ionics. – 2003. – V. 156. – P. 357-369.

DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00746-4

[6] Boysen, A. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization
 [Текст] / А. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Science. – 2004. –
 V. 303. – Р. 68-70.

DOI: 10.1126/science.1090920

[7] Баранов, А. И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость [Текст] / А.И. Баранов // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. 1065-1091.

[8] Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. Т.2 [Текст] / А.К. Иванов-Шиц,
И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. – 1000 с.

[9] Haile, S.M. Solid acid proton conductors: from laboratory curiosities to fuel cell electrolytes [Teκcτ] / S.M. Haile, C.R.I. Chisholm, K. Sasaki, D.A. Boysen, T. Uda // Faraday Discussions. – 2007. – V. 134. – P. 17-39. DOI: 10.1039/B604311A

[10] Varga, A. Composite nanostructured solid-acid fuel-cell electrodes via electrospray deposition [Текст] / A. Varga, N.A. Brunelli, M.W. Louie, K.P. Giapis, S.M. Haile // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20. – P. 6309-6315.

DOI: 10.1039/c0jm00216j

[11] Пономарева, В.Г. Твердые растворы с суперпротонной проводимостью в системе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – CsHSO<sub>4</sub> [Текст] / В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 2. – С. 231-238.

[12] Багрянцева, И.Н. Особенности структурных и транспортных свойств соединений в системе CsHSO<sub>4</sub> – KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с высоким содержанием дигидрофосфата калия [Текст] / И.Н. Багрянцева, Л.А. Дунюшкина, В.Г. Пономарева // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 1. – С. 57-63.

DOI: 10.7868/S0424857013010052

[13] Багрянцева, И.Н. Протонная проводимость и фазовый состав смешанных солей в системах MH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – CsHSO<sub>4</sub> (M = Cs, K) [Текст] / И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 8. – С. 1595-1601.
[14] Макарова, И.П. Кристаллическая структура гидроселената рубидия Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / И.П. Макарова, И.А. Верин, Н.М. Щагина // Кристаллография. – 1986. – Т. 31(1). – С. 178-180.

[15] Баранов, А.И. Фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / А.И. Баранов, И.П. Макарова, Л.А. Мурадян, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, В.И. Симонов // Кристаллография. – 1987. – Т. 32(3). – С. 682-694.

[16] Lukaszewicz, K. Structure of (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in high-temperature phases I and II [Teκcτ] / K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, M.A. Augustyniak // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 1993. – V. 49. – P. 430-433.

DOI: 10.1107/S010827019200739X

[17] Matsuo, Y. Trithallium hydrogen bis(sulfate),  $Tl_3H(SO_4)_2$ , in the super-ionic phase by X-ray powder diffraction [Tekct] / Y. Matsuo, S. Kawachi, Y. Shimizu,

S. Ikehata // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2002. – V. 58. – P. i92-i94.

DOI: 10.1107/S0108270102008569

[18] Макарова, И.П. Исследование структурной обусловленности изменений физических свойств в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / И.П. Макарова, Т.С. Черная, А.А. Филаретов, А.Л. Васильев, И.А. Верин, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина // Кристаллография. – 2010. – Т. 55(3). – С. 429-439.

[19] Cowan, L.A. High temperature properties of Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at ambient pressure:
Absence of a polymorphic, superprotonic transition [Текст] / L.A. Cowan,
R.M. Morcos, N. Hatada, A. Navrotsky, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2008. –
V. 179. – P. 305-313.

DOI: 10.1016/j.ssi.2008.02.016

[20] Baranov, A.I. Structural phase transitions and solid state chemical reactions in complex potassium hydrogen sulfate salts driven by fast proton diffusion [Teκct] / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer, J. Ludwig // Ferroelectrics. 2008. – V. 369. – P. 108-116.

DOI: 10.1080/00150190802377884

[21] Baranov, A.I. Stabilization of disordered superprotonic phases in crystals of the  $M_5H_3(AO_4)_4$ 'xH<sub>2</sub>O family [Tekct] / A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.J. Jones, B. Bonnet // Solid State Ionics. – 1997. – V. 97. – P. 153-160.

DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00061-1

[22] Vrtnik, S. Dynamics of the superprotonic conductor  $K_9H_7(SO_4)_8$ ·H<sub>2</sub>O studied by means of nuclear magnetic resonance [Tekct] / S. Vrtnik, T. Apih, M. Klanjšek, P. Jeglič, G. Lahajnar, L.F. Kirpichnikova, A.I. Baranov, J. Dolinšek // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – P. 7967-7977.

DOI: 10.1088/0953-8984/16/45/019

[23] Swain, D. Analysis of phase transition pathways in  $X_3H(SO_4)_2$  (X = Rb, NH<sub>4</sub>, K, Na): variable temperature single-crystal X-ray diffraction studies [Tekct] / D. Swain, T.N.G. Row // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46. – P. 4411-4421.

DOI: 10.1021/ic061901x

[24] Suzuki, S. The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Teκcτ] / S. Suzuki, Y. Makita // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1978. – V. 34. – P. 732-735.

DOI: 10.1107/S0567740878003969

[25] Fukami, T. Crystal structure of (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in phase I [Текст] / T. Fukami, K. Horiuchi, K. Nakasone, K. Furukawa // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 35(4A). – P. 2253-2254.

DOI: 10.1143/JJAP.35.2253

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

DOI: 10.1006/jssc.2002.9516

[27] Хладик, Дж. Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах [Текст] / Дж. Хладик. – Перевод с англ., М: Мир, 1978. – 555 с.

[28] Pimentel, G.C. The hydrogen bond [Текст] / G.C. Pimentel, A.L. McClellan. – San Francisco, London, 1960. – 462 p.

[29] Gilli, G. The nature of the hydrogen bond [Teκcτ] / G. Gilli, P. Gilli. – IUCr book series. Oxford, UK, 2009. – 318 p.

[30] Макарова, И.П. Нейтроноструктурное исследование сегнето- и парафазы кислого селената рубидия [Текст] / И.П. Макарова, Е.Э. Ридер, В.А. Сарин, И.П. Александрова, В.И. Симонов // Кристаллография. – 1989. Т. 34(4). – С. 853-861.

[31] Uesu, Y. Crystal structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [Текст] / Y. Uesu, J. Kobayashi // Physica Status Solidi A: Applied Research. – 1976. – V. 34. – P. 475-481.

DOI: 10.1002/pssa.2210340207

[32] Макарова, И.П. Суперпротоники – кристаллы с перестраивающимися водородными связями [Текст] / И.П. Макарова // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57(3). – С. 432-439.

[33] Гребенев, В.В. Структурные изменения с температурой в кристаллах K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / В.В. Гребнев, И.П. Макарова // Природа. – 2013. – Т. 11. – С. 10-18.

[34] Swain, D. In situ crystallography of KHSO<sub>4</sub>: probing the kinetic pathway for the evolution of a pyrolysis reaction in the crystalline state [Teκcτ] / D. Swain, T.N.G. Row // Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 47. – P. 8613-8615.

DOI: 10.1021/ic801426f

[35] Вакс, В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков [Текст] / В.Г. Вакс. М.: Наука, 1973. – 326 с.

[36] Блинц, Р. Введение в теорию сегнетоэлектричества [Текст] / Р. Блинц,Б. Жекш. М.: Иностранная литература, 1974. – 398 с.

[37] Баранов, А.И. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO<sub>4</sub> и CsHSeO<sub>4</sub> [Текст] / А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина // Кристаллография. – 1984. – Т. 29(6). – С. 1203-1205.

[38] Baranov, A.I. Structural phase transitions to the state with anomalously highionic conductivity in some perroelectric and ferroelastic crystals of the bisulpate group [Teκct] / A.I. Baranov, R.M. Fedosyuk, N.M. Schagina, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics Letters Section. – 1984. – V. 2. – P. 25-28.

DOI: 10.1080/07315178408202428

[39] Makarova, I.P. Structural phase transitions in Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals
[Teκcτ] / I.P. Makarova, L.A. Shuvalov, V.I. Simonov // Ferroelectrics. – 1988. –
V. 79. – P. 111-116.

DOI: 10.1080/00150198808229410

[40] Parry, G.S. A crystallographic investigation and the twinning behavior of tripotassium hydrogen disulphate,  $K_2SO_4$ ·KHSO<sub>4</sub> [TeKCT] / G.S. Parry, L. Glasser. // Zeitschrift für Kristallographie. – 1960. – V. 113. – P. 57-64.

[41] Noda, Y. Structure analysis and hydrogen bond character of K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani, H. Terauchi // Journal of Physical Society of Japan. – 1990. – V. 59(8). – P. 2804-2810.

DOI: 10.1143/JPSJ.59.2804

[42] Ichikawa, M. Structure of ferroelastic K<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / M. Ichikawa, S. Sato,
M. Komukae, T. Osaka. // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure
Communications. – 1992. – V. 48. – P. 1569-1571.

DOI: 10.1107/S0108270192001379

[43] Chen, R.H. Studies of ferroelastic domain structures in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ ,  $K_3H(SO_4)_2$  and  $Rb_3H(SeO_4)_2$  crystals [Tekct] / R.H. Chen, T.M. Chen // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – P. 161-171.

DOI: 10.1016/S0022-3697(96)00097-2

[44] Matsuo Y. Superprotonic and ferroelastic phase transition in  $K_3H(SO_4)_2$  [Tekct] /

Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Nakashima, S. Ikehata // Solid State Communications. – 2004. – V. 130. – P. 269-274.

DOI: 10.1016/j.ssc.2004.01.036

[45] Aizu, K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals
 [Текст] / К. Aizu // Physical Review B. – 1970. – V. 2. – Р. 754-772.

DOI: 10.1103/PhysRevB.2.754

[46] Chisholm, C.R.I. High-temperature phase transitions in K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Teкст] /

C.R.I. Chisholm, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 179-184.

DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00947-X

[47] Belushkin, A.V. Inelastic neutron scattering study of proton dynamics in  $Cs_3H(SeO_4)_2$  and  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [Tekct] / A.V. Belushkin, J. Tomkinson, L.A. Shuvalov // Journal de Physique II. – 1993. – V. 3. – P. 217-225.

DOI: 10.1051/jp2:1993124

[48] Matsuo, Y. Proton Motion in Paraelastic Phase for Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Y. Matsuo, K. Takahashi, K. Hisada, S. Ikehata, // Journal of Physical Society of Japan. – 1999. – V. 68(9). – P. 2965-2968.

DOI: 10.1143/JPSJ.68.2965

[49] Abramič, C. NMR study of the ferroelastic-to-paraelastic protonic superionic transition in Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Teκcτ] / C. Abramič, J. Dolinšek, R. Blinc, L.A. Shuvalov // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – P. 442-446.

DOI: 10.1103/PhysRevB.42.442

[50] Bohn, A. Structural study of the high and low temperature phases of the proton conductor Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Teкст] / A. Bohn, R. Melzer, T. Sonntag, R.E. Lechner, G. Schuck, K. Langer // Solid State Ionics. – 1995. – V. 77. – P. 111-117.

DOI: 10.1016/0167-2738(95)00047-A

[51] Chen, R.H. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in  $K_3H(SO_4)_2$  single crystals / R.H. Chen, R.Y. Chang, C.S. Shern, T. Fukami // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – V. 64. – P. 553-563. DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00310-4

[52] Noda, Y. Temperature dependence of hydrogen bond nature in  $K_3H(SO_4)_2$ [Tekct] / Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi // Journal of Physical Society of Japan. – 1992. – V. 61(3). – P. 905-915.

DOI: 10.1143/JPSJ.61.905

[53] Noda, Y. Structure analysis of  $K_3D(SO_4)_2$  at room temperature [Tekct] / Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi, K. Gesi // Journal of Physical Society of Japan. – 1990. – V. 59(9). – P. 3249-3253.

DOI: 10.1143/JPSJ.59.3249

[54] Noda, Y. Double *q* condensation at V-poit on the phase transition of  $K_3D(SO_4)_2$ [Tekct] / Y. Noda, I. Tamura, H. Nakao, R. Matsuo, Y. Kuroiwa // Journal of Physical Society of Japan. – 1994. – V. 63(5). – P. 1803-1807.

DOI: 10.1143/JPSJ.63.1803

[55] Moritomo, Y. Role of the proton tunneling in the phase transition of  $K_3D_{1-x}H_x(SO_4)_2$  [Tekct] / Y. Moritomo, Y. Tokura, N. Nagaosa, T. Suzuki, K. Kumagai // Journal of Low Temperature Physics. – 1995. – V. 99(1-2). – P. 55-70.

DOI: 10.1007/BF00753620

[56] Макарова, И.П. Структурные изменения с температурой в кристаллах К<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / И.П. Макарова, Т.С. Черная, И.А. Верин, А.А. Симонов, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51(7). – С. 1353-1356.

[57] Sohn, Y.J. Disorder of  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  in the high-temperature phase I [Tekct] / Y.J. Sohn, K. Sparta, M. Meven, G. Heger // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2011. – V. 67. – P. 116-121.

DOI: 10.1107/S0108768111007269

[58] Suzuki, S. The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate,
(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Teκcτ] / S. Suzuki, Y. Makita // Acta Crystallographica Section B:
Structural Science. – 1978. – V. 34. – P. 732-735.

DOI: 10.1107/S0567740878003969

[59] Leclaire, A. Structure du disulfate acide de triammonium. Une redetermination. Relations des chaines de liaisons hydrogene avec la morphologie et la conductivite eletrique [Teκcτ] / A. Leclaire, M. Ledesert, J.C. Monier, A. Daoudi, M. Damak // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1985. – V. 41. – P. 209-213.

DOI: 10.1107/S0108768185002002

[60] Sohn, Y.J. Dynamic proton disorder and the II – I structural phase transition in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [TeκcT] / Y.J. Sohn, A. Loose, M. Merz, K. Sparta, H. Klapper, G. Heger // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2009. – V. 65. – P. 36-44.

DOI: 10.1107/S0108768108041876

[61] Dominiak, P.M. H-bonding dependent structures of (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>.
Mechanisms of phase transition [Teκcτ] / P.M. Dominiak, J. Herold, W. Kolodziejski,
K. Wozniak // Inorganic Chemistry. – 2003. – V. 42. – P. 1590-1598.

DOI: 10.1021/ic025705b

[62] Reehuis, M. Refinement of the  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  crystal structure: II. X-ray and neutron single-crystal diffraction from phase II at room temperature [TekcT] / M. Reehuis, K. Wozniak, P. Dominiak, L.S. Smirnov, I. Natkaniec, A.I. Baranov, V.V. Dolbinina // Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. -2007. - V. 1(6). - P. 637-644.

DOI: 10.1134/S1027451007060031

[63] Sooryanarayana, K. Phase transitions in triammonium hydrogen disulphate: Crystal structure of an intermediate stable phase at -90°С [Текст] / К. Sooryanarayana, T.N. Guru Row // Phase Transition: A Multinational Journal – 1999. – V. 69. – P. 429-438.

DOI: 10.1080/01411599908209304

[64] Sooryanarayana, K. Phase transitions in triammonium hydrogen disulphate. Crystal structure at -110°C and +140°C [Текст] / K. Sooryanarayana, T.N. Guru Row // Phase Transition: A Multinational Journal – 1996. – V. 58. – P. 263-271.

DOI: 10.1080/01411599608241823

[65] Gesi, K. Dielectric study on the phase transitions in triammonium hudrogen disulfate  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [Tercer] / K. Gesi // Physica Status Solidi A: Applied Research. – 1976. – V. 33(2). – P. 479-482.

DOI: 10.1002/pssa.2210330205

[66] Gossner, B. Untersuchung polymorpher Körper (Investigation of polymorphic body (matter)) [Текст] / B. Gossner // Zeitschrift für Kristallographie. – 1904. – V. 38. – P. 110-168.

DOI: 10.1524/zkri.1904.38.1.110

[67] Fujimoto, M.  $VO^{2+}$  EPR studies on phase transitions in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  crystals [Tekct] / M. Fujimoto, B.V. Sinha // Ferroelectrics. – 1983. – V. 46. – P. 227-244. DOI: 10.1080/00150198308225270

[68] Osaka, T. Dielectric and dilatometric studies of phase transitions in  $(ND_4)_3D(SeO_4)_2$  and isotope effect [Tercet] / T. Osaka, Y. Makita, K. Gesi // Journal of Physical Society of Japan. – 1979. – V. 46(2). – P. 577-580.

DOI: 10.1143/JPSJ.46.577

[69] Fukami, T. A new phase transition of  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  at 190°C [Tekct] / T. Fukami, K Tobaru., K. Kaneda, K. Nakasone, K. Furukawa // Journal of Physical Society of Japan. – 1994. – V. 63(5). – P. 2006- 2007.

DOI: 10.1143/JPSJ.63.2006

[70] Fischer, P. Untersuchungen über Deformationen in einigen mimetischen Krystallen [Teκcτ] / P. Fischer // Zeitschrift für Kristallographie. – 1915. – V. 54. – P. 528-531.

DOI: 10.1524/zkri.1915.54.1.505

[71] Pepinsky, R. Ammonium hydrogen sulfate: a new ferroelectric with low coercive field [Teкст] / R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, Y. Okaya // Physical Review. – 1958. – V. 111(6). – P. 1508-1510.

DOI: 10.1103/PhysRev.111.1508

[72] Gesi, K. Pressure-induced ferroelectricity in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [Tekct] / K. Gesi // Journal of Physical Society of Japan. – 1976. – V. 41(4). – P. 1437-1438.

DOI: 10.1143/JPSJ.41.1437

[73] Gesi, K. Pressure-induced ferroelectricity in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / K. Gesi // Journal of Physical Society of Japan. – 1977. – V. 43(6). – Р. 1941-1948.

DOI: 10.1143/JPSJ.43.1941

[74] Gesi, K. Dielectric study of the phase transitions in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  at low temperatures [Tekct] / K. Gesi // Japanese Journal of Applied Physics. – 1980. – V. 19(6). – P. 1051-1053.

DOI: 10.1143/JJAP.19.1051

[75] Syamaprasad U., Vallabhan C.P.G. DC electrical conductivity and phase transition in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [Tercet] // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1981. – V. 14. – P. L571-L574.

DOI: 10.1088/0022-3719/14/20/002

[76] Reddy, A.D. Proton conduction in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals [Текст] / A.D. Reddy, S.G. Sathyanarayan, G.S. Sastry // Solid State Communication. – 1982. – V. 43(12). – P. 937-940.

DOI: 10.1016/0038-1098(82)90933-4

[77] Schwalowsky, L. Protonic conductivity and ferroelastics instability in triammonium hydrogen disulphate: a dielectric and neutron diffraction study [TeκcT] / L. Schwalowsky, V. Vinnichenko, A. Baranov, U. Bismayer, B. Merinov, G. Eckold // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V. 10 – P. 3019-3027.

DOI: 10.1088/0953-8984/10/13/018

[78] Chen, R.H. Dielectric, ionic conductivity and structural phase transitions studies of  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  crystal [Tekct] / R.H. Chen, T.M. Chen, C.S. Shern. Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2000. – V. 61. – P. 1399-1406.

DOI: 10.1016/S0022-3697(00)00019-6

[79] Kirpichnikova, L. Ferroelastic domain structure and thermal behavior of some  $Me_3H(XO_4)_2$  crystals in the vicinity of superprotonic phase transitions [Tekct] / L. Kirpichnikova, B. Hilczer, M. Polomska, L. Szczesniak, A. Pawlowski // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 191-196.

DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00956-0

[80] Смирнов, Л.С. Низкотемпературные фазовые переходы и динамика аммония в кристаллах (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и [(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Текст] / Л.С. Смирнов, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Л. Бобрович-Сарга, И. Натканец, С. Ваплак // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43(1). – С. 115-123.

[81] Lindner, L. The superionic phase transitions in  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  under hydrostatic pressure up to 400 MPa [Tekct] / L. Lindner, M. Zdanowska-Fraczek, A. Pawlowski, Z.J. Fraczek // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – P. 163513-1-163513-6.

[82] Bourguiba, N. Crystallographic data and morphology of  $K_2SO_4.7KHSO_4.H_2O$  and ternary system  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  at 25°C [Tekct] / N. Bourguiba, T. Jouini // Comptes Rendus de Academie des Sciences Serie II. – 1989. – V. 309(17). – P. 1643-1648.

[83] Baranov, A.I. Aging and non-ergodicity in superprotonic water nonstoichiometric phases of  $M_zH_y(AO_4)_{(z+y)/2}$ :xH<sub>2</sub>O crystals [TekcT] / A.I. Baranov, E.D. Yakushkin, D.J. Jones, J. Roziere // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125. – P. 99-106.

DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00163-0

[84] Якушкин, Е.Д. Квазиобратимый суперпротонный фазовый переход в кристалле K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O / Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42(8). – С. 1474-1478.

[85] Макарова, И.П. Исследование структуры и свойств монокристаллов К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O [Текст] / И.П. Макарова, Т.С. Черная, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина, И.А. Верин, А.А. Симонов // Кристаллография. – 2011. – Т. 56(6). – С. 1062-1072.

[86] Макарова, И.П. Исследование изменений структуры монокристаллов К<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O при повышении температуры [Текст] / И.П. Макарова, В.В. Гребенев, Т.С. Черная, И.А. Верин, В.В. Долбинина, Д.Ю. Чернышов, М.В. Ковальчук // Кристаллография. – 2013. – Т. 58(3). – С. 380-387.

DOI: 10.7868/S0023476113030132

[87] Makarova, I.  $M_{\rm m}H_{\rm n}(XO_4)_{(m+n)/2}$  crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I. K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O crystals – a new representative of the family of solid acid conductors [Texcr] / I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva, V. Dolbinina, D. Chernyshov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2014. – V. 70. – P. 218-226.

DOI: 10.1107/S2052520613029892

[88] Makarova, I. Structure and properties of  $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$  and  $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$  single crystal [Tekct] / I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva (Selezneva), I. Vasiliev, V. Komornikov, V. Dolbinina, A. Mikheykin // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2016. – V. 72. – P. 133-141.

DOI: 10.1107/S2052520615023069

[89] Makarova, I. Structure and properties of new crystals in CsHSO<sub>4</sub> – CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O system [Teкст] / I. Makarova, E. Selezneva, V. Grebenev, V. Komornikov, I. Vasil'ev // Ferroelectrics. – 2016. – V. 500. – P. 54–66.

DOI: 10.1080/00150193.2016.1215204

[90] Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK. – 2011.

[91] Petříček, V. Crystallographic computing system JANA2006: general features
[Текст] / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Zeitschrift für Kristallographie. –
2014. – V. 229(5). – Р. 345-352.

DOI: 10.1515/zkri-2014-1737

[92] Becker, P.J. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals [TeκcT] / P.J. Becker, P. Coppens // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 1974. – V. 30. – P. 129-147. DOI: 10.1107/S0567739474000337

[93] Смирнов, Л.С. Уточнение кристаллической структуры  $[Rb_{x}(NH_{4})_{1-x}]H(SO_{4})H_{2}.$ I. нейтронная Рентгеновская И монокристальная дифракции фазы II с x = 0.11 при 300 К [Текст] / Л.С. Смирнов, К. Возниак, П. Доминиак, А. Лоозе, И. Натканец, М.В. Фронтасьева, Е.В. Помякушкина, А.И. Баранов, В.В. Долбинина // Кристаллография. – 2008. – Т. 53(3). – С. 450-459. [94] Schroeder, R. Potential function model of hydrogen bonds. II [Tekct] / R. Schroeder, E.R. Lippincott, // Journal of Physical Chemistry. - 1957. - V. 61. -P. 11-18

[95] MacDonald, J.R. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. [Текст] / J.R. MacDonald. – Wiley: New York, 1987

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

# Структурные данные для кристаллов (K<sub>0.971</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.029</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (K<sub>0.967</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.033</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (K<sub>0.942</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.058</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**Таблица А1.** Позиции, заселенность позиций (q), координаты, эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний (U, Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристаллов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (первая строка) и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношениями K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  9:1 (вторая строка); 8:2 (третья строка) и 7:3 (4) (четвертая строка) при 295 К

| Атомы | Позиция<br>Уайкова | q  | x/a  | y/b   | z/c   | U   |
|-------|--------------------|--|--|---|---|---|
| K1/N1 | 4e                 | 1<br>0.9750(1)/0.0250(1)<br>0.9861(1)/0.0139(1)<br>0.9937(1)/0.0063(1) | 0  | 0.7560(1)<br>0.7556(1)<br>0.7556(1)<br>0.7555(1)                                | 0.25  | $\begin{array}{c} 0.021(1) \\ 0.021(1) \\ 0.021(1) \\ 0.022(1) \end{array}$ |
| K2/N2 | 8 <i>f</i>         | 1<br>0.9688(1)/0.0312(1)<br>0.9583(1)/0.0417(1)<br>0.9167(1)/0.0833(1) | 0.3058(1)<br>0.3058(1)<br>0.3057(1)<br>0.3056(1) | 0.7320(1)<br>0.7321(1)<br>0.7321(1)<br>0.7322(1)                                | 0.3481(1)<br>0.3479(1)<br>0.3479(1)<br>0.3479(1)                                | 0.024(1)<br>0.024(1)<br>0.024(1)<br>0.025(1)                                |
| S     | 8 <i>f</i>         | 1  | 0.3839(1)<br>0.3841(1)<br>0.3842(1)<br>0.3845(1) | 0.7731(1)<br>0.7732(1)<br>0.7732(1)<br>0.7730(1)                                | $\begin{array}{c} 0.0378(1) \\ 0.0380(1) \\ 0.0381(1) \\ 0.0383(1) \end{array}$ | 0.014(1)<br>0.015(1)<br>0.015(1)<br>0.016(1)                                |
| O1    | 8 <i>f</i>         | 1  | 0.3466(1)<br>0.3467(1)<br>0.3467(1)<br>0.3471(1) | $\begin{array}{c} 0.9774(1) \\ 0.9770(1) \\ 0.9769(1) \\ 0.9760(1) \end{array}$ | 0.0982(1)<br>0.0984(1)<br>0.0983(1)<br>0.0986(1)                                | 0.022(1)<br>0.022(1)<br>0.023(1)<br>0.024(1)                                |
| 02    | 8 <i>f</i>         | 1  | 0.4899(1)<br>0.4898(1)<br>0.4898(1)<br>0.4898(1) | 0.8121(1)<br>0.8123(1)<br>0.8125(1)<br>0.8124(1)                                | 0.0611(1)<br>0.0612(1)<br>0.0611(1)<br>0.0611(1)                                | 0.026(1)<br>0.026(1)<br>0.026(1)<br>0.028(1)                                |
| O3    | 8 <i>f</i>         | 1  | 0.3476(1)<br>0.3477(1)<br>0.3477(1)<br>0.3481(1) | 0.7603(1)<br>0.7603(1)<br>0.7602(1)<br>0.7604(1)                                | 0.8858(1)<br>0.8863(1)<br>0.8865(1)<br>0.8870(1)                                | 0.022(1)<br>0.022(1)<br>0.023(1)<br>0.024(1)                                |
| O4    | 8 <i>f</i>         | 1  | 0.3699(1)<br>0.3701(1)<br>0.3703(1)<br>0.3706(1) | 0.5544(1)<br>0.5550(1)<br>0.5554(1)<br>0.5552(1)                                | 0.1083(1)<br>0.1082(1)<br>0.1083(1)<br>0.1083(1)                                | 0.024(1)<br>0.024(1)<br>0.025(1)<br>0.026(1)                                |

| Атомы | Позиция<br>Уайкова | q | x/a | y/b | z/c | U   |
|-------|--------------------|---|-----|-----|-----|---|
| Н*    | 4b                 | 1 | 0.5 | 0   | 0   | $\begin{array}{c} 0.12(1) \\ 0.07(1) \\ 0.08(1) \\ 0.11(1) \end{array}$ |

Примечание. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении тепловых колебаний

**Таблица А2.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  и (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношениями  $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ ; 8:2 и 7:3 при 295 К. Позиции К1 и К2 занимают: в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  – атомы К; в (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – атомы К/N

| Связи     |                | Рассто                   | ояние, Å                 |                          |
|-----------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|           | $K_3H(SO_4)_2$ | $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ | $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$ | $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$ |
| K1–O1×2   | 2.874(1)       | 2.877(1)                 | 2.879(1)                 | 2.881(1)                 |
| K1–O3…×2  | 2.850(1)       | 2.852(1)                 | 2.855(1)                 | 2.858(1)                 |
| K1–O4…×2  | 2.693(1)       | 2.696(1)                 | 2.697(1)                 | 2.698(1)                 |
| K1–O2…×2  | 3.107(1)       | 3.106(1)                 | 3.108(1)                 | 3.111(1)                 |
| K1–O2′…×2 | 3.102(1)       | 3.103(1)                 | 3.107(1)                 | 3.108(1)                 |
| K1–O2''×2 | 3.642(1)       | 3.648(1)                 | 3.653(1)                 | 3.655(1)                 |
| Среднее   | 3.045(1)       | 3.047(1)                 | 3.050(1)                 | 3.052(1)                 |
| K2-01     | 2.987(1)       | 2.984(1)                 | 2.984(1)                 | 2.989(1)                 |
| K2–O1′    | 2.811(1)       | 2.814(1)                 | 2.817(1)                 | 2.826(1)                 |
| K2–O1''   | 2.896(1)       | 2.902(1)                 | 2.906(1)                 | 2.913(1)                 |
| K2–O3     | 2.826(1)       | 2.829(1)                 | 2.834(1)                 | 2.842(1)                 |
| K2–O3′    | 2.870(1)       | 2.871(1)                 | 2.873(1)                 | 2.878(1)                 |
| K2–O3''   | 2.949(1)       | 2.954(1)                 | 2.958(1)                 | 2.960(1)                 |
| K2–O4     | 2.898(1)       | 2.898(1)                 | 2.901(1)                 | 2.907(1)                 |
| K2–O4′    | 2.984(1)       | 2.991(1)                 | 2.997(1)                 | 3.000(1)                 |
| K2–O4''   | 3.270(1)       | 3.275(1)                 | 3.280(1)                 | 3.286(1)                 |
| K2–O2     | 2.966(1)       | 2.970(1)                 | 2.973(1)                 | 2.980(1)                 |
| Среднее   | 2.946(1)       | 2.949(1)                 | 2.952(1)                 | 2.958(1)                 |
| S01       | 1.464(1)       | 1.462(1)                 | 1.463(1)                 | 1.460(1)                 |
| S03       | 1.463(1)       | 1.461(1)                 | 1.462(1)                 | 1.460(1)                 |
| S04       | 1.454(1)       | 1.454(1)                 | 1.453(1)                 | 1.453(1)                 |

Таблица А1. Продолжение

| Связи   | Расстояние, Å  |                          |                          |                          |  |
|---------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
|         | $K_3H(SO_4)_2$ | $K^+:NH_4^+ \approx 9:1$ | $K^+:NH_4^+ \approx 8:2$ | $K^+:NH_4^+ \approx 7:3$ |  |
| SO2     | 1.536(1)       | 1.534(1)                 | 1.533(1)                 | 1.532(1)                 |  |
| Среднее | 1.479(1)       | 1.478(1)                 | 1.478(1)                 | 1.476(1)                 |  |
| 02–02′  | 2.494(1)       | 2.496(1)                 | 2.496(1)                 | 2.498(1)                 |  |
| О2-Н    | 1.247(1)       | 1.248(1)                 | 1.248(1)                 | 1.249(1)                 |  |

# Таблица А2. Продолжение

#### ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Структурные данные для кристалла (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**Таблица В1.** Позиции, заселенность позиций (q), координаты атомов, эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний (U, Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристалла ( $K_{0.43}$ (NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 295 К

| Атомы | Позиция     | q               | x/a       | y/b        | z/c        | $U, \mathrm{\AA}^2$ |
|-------|-------------|-----------------|-----------|------------|------------|---------------------|
|       | Уайкова     |                 |           |            |            |                     |
| K1/N1 | 3 <i>a</i>  | 0.80(2)/0.20(2) | 0         | 0          | 0          | 0.039(1)            |
| K2/N2 | 6 <i>c</i>  | 0.25(2)/0.75(2) | 0         | 0          | 0.20082(9) | 0.046(1)            |
| S     | 6 <i>c</i>  | 1               | 0         | 0          | 0.40761(2) | 0.036(1)            |
| 01*   | 6 <i>c</i>  | 1               | 0         | 0          | 0.3398(1)  | 0.087(1)            |
| 02**  | 18 <i>f</i> | 1               | 0.1371(2) | -0.1367(3) | 0.57250(6) | 0.054(1)            |
| H1    | 9e          | 0.33            | 0.5       | 0          | 0          | 0.08(1)             |
| H2    | 18 <i>f</i> | 0.75            | 0.07(3)   | 0.17(3)    | 0.21(3)    | 0.09(7)             |
| H3    | 6 <i>c</i>  | 0.75            | 0         | 0          | 0.15(2)    | 0.09(7)             |
| H4    | 18 <i>f</i> | 0.1             | 0.07(3)   | 0.15(3)    | 0.02(1)    | 0.06(5)             |
| H5    | 6 <i>c</i>  | 0.1             | 0         | 0          | -0.06(2)   | 0.07(8)             |

Примечание. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении тепловых смещений. Атомы кислорода уточнены в ангармоническом приближении (до шестого порядка включительно).

\* O1  $-C^{111} = -0.08(2), C^{112} = -0.04(2), C^{113} = -0.002(1), D^{1111} = -0.13(2), E^{11111} = 0.41(5), E^{11112} = 0.20(3), F^{111122} = -0.07(3), F^{111133} = 0.0010(4).$ \*\* O2  $-C^{133} = -0.0006(1), C^{233} = 0.0007(1), C^{333} = 0.00059(5), D^{1112} = 0.009(2), D^{1123} = -0.0015(4), D^{1133} = 0.0004(1), D^{1222} = 0.009(3), D^{1233} = 0.0004(1), D^{2222} = 0.005(5), D^{2233} = 0.0004(2), E^{11122} = 0.0019(5), E^{12222} = -0.004(2), E^{22222} = -0.013(5), F^{111111} = -0.008(5), F^{111122} = -0.002(1), F^{111123} = -0.0006(3), F^{112222} = -0.003(1).$ 

**Таблица В2.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре кристалла (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 295 К

| Связи        | Расстояние, Å | Связи    | Расстояние, Å |
|--------------|---------------|----------|---------------|
| K1/N1–O2 ×6  | 2.863(2)      | N1-H4 ×6 | 0.860(1)      |
| K1/N1–O1 ×6  | 3.338(1)      | N1–H5 ×2 | 1.304(1)      |
| K2/N2–O2 ×3  | 3.024(1)      | N2-H2 ×3 | 0.865(1)      |
| K2/N2–O2' ×3 | 3.026(2)      | N2-H3 ×1 | 1.067(1)      |
| K2/N2–O2" ×3 | 3.069(2)      |          |               |
| K2/N2-O1     | 3.072(3)      |          |               |
| SO2 ×3       | 1.438(2)      |          |               |
| S01          | 1.498(3)      |          |               |
| 01–H1        | 1.674(1)      |          |               |

### ПРИЛОЖЕНИЕ С

### Структурные данные для кристалла (K<sub>0.96</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O

**Таблица С1.** Позиции, заселенность позиций (q), координаты атомов, эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний (U, Å<sup>2</sup>) базисных атомов структуры кристалла ( $K_{0.96}$ (NH<sub>4</sub>)<sub>0.04</sub>)<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O при 295 K (образец II)

| Атомы      | Позиция<br>Уайкова | q       | x/a        | y/b        | z/c        | U        |
|------------|--------------------|---------|------------|------------|------------|----------|
| K1         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.97520(5) | 0.08294(2) | 0.59682(2) | 0.029(1) |
| K2         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.54024(5) | 0.07788(2) | 0.40715(2) | 0.028(1) |
| K3         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.19515(5) | 0.24711(2) | 0.33333(2) | 0.028(1) |
| K4         | 4 <i>e</i>         | 0.95(1) | 0.30850(5) | 0.23779(2) | 0.16802(2) | 0.029(1) |
| N4         | 4 <i>e</i>         | 0.05(1) | 0.30850(5) | 0.23779(2) | 0.16802(2) | 0.029(1) |
| K5         | 4 <i>e</i>         | 0.92(1) | 0.36429(5) | 0.58396(2) | 0.40745(2) | 0.030(1) |
| N5         | 4 <i>e</i>         | 0.08(1) | 0.36429(5) | 0.58396(2) | 0.40745(2) | 0.030(1) |
| K6         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.88026(5) | 0.41560(2) | 0.76427(2) | 0.027(1) |
| K7         | 4 <i>e</i>         | 0.95(1) | 0.63461(5) | 0.41036(2) | 0.22942(2) | 0.029(1) |
| N7         | 4 <i>e</i>         | 0.05(1) | 0.63461(5) | 0.41036(2) | 0.22942(2) | 0.029(1) |
| K8         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.91952(5) | 0.41012(2) | 0.41213(2) | 0.027(1) |
| K9         | 4 <i>e</i>         | 0.83(1) | 0.76991(5) | 0.24681(3) | 0.50145(2) | 0.039(1) |
| N9         | 4 <i>e</i>         | 0.17(1) | 0.76991(5) | 0.24681(3) | 0.50145(2) | 0.039(1) |
| S1         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.45858(5) | 0.10570(2) | 0.56834(2) | 0.024(1) |
| S2         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.04301(5) | 0.09435(2) | 0.42940(2) | 0.023(1) |
| S3         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.71440(5) | 0.24669(2) | 0.34873(2) | 0.019(1) |
| S4         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.81281(5) | 0.23909(2) | 0.15121(2) | 0.021(1) |
| S5         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.88072(5) | 0.58762(2) | 0.42886(2) | 0.021(1) |
| S6         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.38953(5) | 0.41219(2) | 0.74571(2) | 0.021(1) |
| S7         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.12856(5) | 0.40342(2) | 0.25914(2) | 0.021(1) |
| <b>S</b> 8 | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.41920(5) | 0.39039(2) | 0.43038(2) | 0.019(1) |
| 01         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.5472(2)  | 0.36957(7) | 0.01960(6) | 0.047(1) |
| O2         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.5893(2)  | 0.41313(8) | 0.11551(6) | 0.048(1) |
| 03         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.3358(2)  | 0.45397(6) | 0.05158(5) | 0.034(1) |
| 04         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.3265(2)  | 0.34105(7) | 0.08692(6) | 0.043(1) |
| 05         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.8300(2)  | 0.64850(7) | 0.08646(6) | 0.041(1) |
| 06         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.0622(2)  | 0.61525(7) | 0.02418(6) | 0.040(1) |
| 07         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.8266(2)  | 0.53528(6) | 0.05037(5) | 0.034(1) |
| 08         | 4 <i>e</i>         | 1       | 0.0739(2)  | 0.56866(7) | 0.11905(6) | 0.042(1) |

| Атомы | Позиция<br>Уайкова | q   | x/a       | y/b        | z/c        | U         |
|-------|--------------------|-----|-----------|------------|------------|-----------|
| 09    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.4029(2) | 0.80433(6) | 0.18336(5) | 0.032(1)  |
| O10   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.1461(2) | 0.77718(6) | 0.11024(5) | 0.027(1)  |
| 011   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.4188(2) | 0.70567(6) | 0.12433(6) | 0.039(1)  |
| 012   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.2000(2) | 0.71347(6) | 0.19743(5) | 0.030(1)  |
| 013   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.9347(2) | 0.28809(6) | 0.12821(6) | 0.042(1)  |
| O14   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.7153(2) | 0.27506(6) | 0.20065(5) | 0.037(1)  |
| 015   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.9148(2) | 0.18242(6) | 0.17728(6) | 0.039(1)  |
| 016   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.6563(2) | 0.22072(6) | 0.11030(5) | 0.034(1)  |
| 017   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.2229(2) | 0.02822(6) | 0.04375(6) | 0.040(1)  |
| O18   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.9697(2) | 0.11183(7) | 0.03086(5) | 0.038(1)  |
| 019   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.0479(2) | 0.05438(6) | 0.12023(5) | 0.028(1)  |
| O20   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.2625(2) | 0.13775(6) | 0.08673(6) | 0.034(1)  |
| O21   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.5149(2) | 0.11052(7) | 0.20489(5) | 0.036(1)  |
| O22   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.4851(2) | 0.05112(6) | 0.29290(5) | 0.033(1)  |
| O23   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.2659(2) | 0.14053(7) | 0.26189(6) | 0.042(1)  |
| O24   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.2568(2) | 0.03211(6) | 0.21548(6) | 0.039(1)  |
| O25   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.7440(2) | 0.95885(6) | 0.20787(6) | 0.038(1)  |
| O26   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.9993(2) | 0.87813(7) | 0.20166(6) | 0.039(1)  |
| O27   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.7421(2) | 0.85215(7) | 0.25715(6) | 0.041(1)  |
| O28   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.9660(2) | 0.94092(6) | 0.28755(5) | 0.032(1)  |
| O29   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.7175(2) | 0.83538(6) | 0.07729(6) | 0.036(1)  |
| O30   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.5031(1) | 0.90401(6) | 0.12595(5) | 0.026(1)  |
| O31   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.6808(2) | 0.95268(6) | 0.05520(5) | 0.032(1)  |
| O32   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.4256(2) | 0.87444(7) | 0.02725(5) | 0.035(1)  |
| 033   | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.1903(3) | 0.24073(8) | 0.50418(8) | 0.075(1)  |
| H1    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.774(5)  | 0.542(2)   | 0.023(2)   | 0.09(1)   |
| H2    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.742(3)  | 0.259(1)   | 0.228(1)   | 0.043(8)  |
| H3    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.206(4)  | 0.041(1)   | 0.187(1)   | 0.060(9)  |
| H4    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.253(4)  | 0.035(2)   | 0.017(1)   | 0.07(1)   |
| H5    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.434(4)  | 0.834(1)   | 0.163(1)   | 0.065(9)  |
| H6    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.683(4)  | 0.943(1)   | 0.188(1)   | 0.050(7)  |
| H7    | 4 <i>e</i>         | 1   | 0.256(5)  | 0.202(2)   | 0.545(2)   | 0.095(11) |
| H8    | 4 <i>e</i>         | 2/3 | 0.243(9)  | 0.228(3)   | 0.484(3)   | 0.076(3)  |
| H9    | 4 <i>e</i>         | 2/3 | 0.234(7)  | 0.270(3)   | 0.491(2)   | 0.049(2)  |
| H10   | 4 <i>e</i>         | 2/3 | 0.310(6)  | 0.253(2)   | 0.514(2)   | 0.024(1)  |

**Таблица С2.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К (образец II) (также указаны средние значения)

| К1-по    | лиэдр     | К2-по.   | лиэдр     | КЗ-полиэдр     |           |  |
|----------|-----------|----------|-----------|----------------|-----------|--|
| -013     | 2.684(1)  | -011     | 2.663(1)  | -05            | 2.733(1)  |  |
| -07      | 2.752(1)  | -022     | 2.727(1)  | -029           | 2.758(1)  |  |
| -028     | 2.749(2)  | -03      | 2.754(1)  | -023           | 2.774(1)  |  |
| -02      | 2.808(1)  | -01      | 2.835(1)  | -012           | 2.898(1)  |  |
| -06      | 2.901(1)  | -08      | 2.862(1)  | -O10           | 2.925(1)  |  |
| -04      | 2.935(1)  | -05      | 2.987 (1) | -011           | 2.934(1)  |  |
| -03      | 2.949(1)  | -07      | 2.990(1)  | -026           | 3.016(1)  |  |
| -08      | 3.119(1)  | -06      | 3.194(1)  | -027           | 3.038(1)  |  |
| -01      | 3.507(1)  | -02      | 3.420(2)  | -09            | 3.122(1)  |  |
| Среднее  | 2.934     | Среднее  | 2.937     | Среднее        | 2.911     |  |
| -S1      | 3.5762(9) | -S2      | 3.5612(5) | -S3            | 3.4555(5) |  |
| -S2      | 3.5688(8) | -S2      | 3.6211(5) | -S7            | 3.5643(5) |  |
| K4(N4)-1 | полиэдр   | К5(N5)-ı | полиэдр   | К6-по.         | лиэдр     |  |
| -O20     | 2.751(1)  | -016     | 2.745(1)  | -08            | 2.747(1)  |  |
| -04      | 2.807(1)  | -031     | 2.775(1)  | -012           | 2.789(1)  |  |
| -013     | 2.897(1)  | -O20     | 2.839(1)  | -015           | 2.847(1)  |  |
| -027     | 2.912(1)  | -021     | 2.899(1)  | -021           | 2.865(1)  |  |
| -016     | 2.941(1)  | -032     | 2.925(1)  | -025           | 2.939(1)  |  |
| -023     | 2.966(1)  | -018     | 2.941(1)  | -O28           | 2.949 (1) |  |
| -014     | 3.000(1)  | -019     | 2.986(1)  | -023           | 2.953(1)  |  |
| -021     | 3.002(1)  | -017     | 3.229(1)  | -022           | 3.011(1)  |  |
| -015     | 3.021(1)  | -015     | 3.305(1)  | -024           | 3.174(1)  |  |
| Среднее  | 2.922     | Среднее  | 2.960     | Среднее        | 2.919     |  |
| -S4      | 3.4922(5) | -85      | 3.5068(5) | -S6            | 3.4589(5) |  |
| -S6      | 3.5071(5) | -S4      | 3.5494(5) | -S7            | 3.6298(5) |  |
| K7(N7)-1 | полиэдр   | К8-по.   | лиэдр     | К9(N9)-полиэдр |           |  |
| -02      | 2.665(1)  | -O10     | 2.719(1)  | -O10           | 2.809(1)  |  |
| -024     | 2.811(1)  | -017     | 2.788(1)  | -016           | 2.827(1)  |  |
| -014     | 2.838(1)  | -018     | 2.811(1)  | -01            | 2.849(1)  |  |
| -027     | 2.949(1)  | -026     | 2.858(1)  | -032           | 2.931(1)  |  |
| -028     | 2.954(1)  | -029     | 2.955(1)  | -033           | 2.972(2)  |  |
| -022     | 2.949(1)  | -019     | 2.974(1)  | -06            | 2.952(1)  |  |
| -09      | 2.965(1)  | -031     | 2.981(1)  | -013           | 3.169(2)  |  |
| -026     | 2.989(1)  | -032     | 3.026(1)  | -018           | 3.185(1)  |  |
| -025     | 3.321(1)  | -030     | 3.041(1)  | -011           | 3.228(2)  |  |
| -O30     | 3.625(1)  | -09      | 3.699(2)  |                |           |  |
| Среднее  | 2.938     | Среднее  | 2.906     | Среднее        | 2.992     |  |
| -S7      | 3.5011(5) | -S8      | 3.5426(5) | -S4            | 3.5130(6) |  |
| -S6      | 3.5731(5) | -85      | 3.5546(5) | -S3            | 3.5709(6) |  |

| <b>S1-тетра</b> эдр |              |         | S2-тетраэдр |         |              |         |          |
|---------------------|--------------|---------|-------------|---------|--------------|---------|----------|
| S                   | -0           | 0-      | ·0          | S-      | ·0           | 0       | -0       |
| -01                 | 1.443(2)     | 01-02   | 2.404(2)    | -05     | 1.471(1)     | 05-06   | 2.395(2) |
| -02                 | 1.423(1)     | 01-03   | 2.412(2)    | -06     | 1.439(1)     | 05-07   | 2.399(2) |
| -03                 | 1.498(1)     | 01-04   | 2.394(2)    | -07     | 1.538(1)     | 05-08   | 2.412(2) |
| -04                 | 1.503(1)     | 02-03   | 2.369(2)    | -08     | 1.435(1)     | 06-07   | 2.422(2) |
|                     |              | 02-04   | 2.390(2)    |         |              | 06-08   | 2.406(2) |
|                     |              | 03-04   | 2.391(2)    |         |              | 07-08   | 2.359(2) |
| Среднее             | 1.467        |         |             | Среднее | 1.471        |         |          |
|                     | <b>S3-те</b> | граэдр  |             |         | <b>S4-те</b> | граэдр  |          |
| S                   | -0           | 0-      | ·0          | S-0     | 0            | 0-      | 0        |
| -09                 | 1.563(1)     | 09-010  | 2.438(2)    | -013    | 1.438(1)     | 013-014 | 2.424(2) |
| -O10                | 1.444(1)     | 09-011  | 2.407(2)    | -014    | 1.577(1)     | 013-015 | 2.402(2) |
| -011                | 1.437(1)     | 09-012  | 2.347(2)    | -015    | 1.440(1)     | 013-016 | 2.384(2) |
| -012                | 1.450(1)     | 010-011 | 2.392(2)    | -016    | 1.442(1)     | 014-015 | 2.412(2) |
|                     |              | 010-012 | 2.405(2)    |         |              | 014-016 | 2.381(2) |
|                     |              | 011-012 | 2.425(2)    |         |              | 015-016 | 2.418(2) |
| Среднее             | 1.474        |         |             | Среднее | 1.474        |         |          |
| S5-тетраэдр         |              |         |             |         | <b>S6-те</b> | граэдр  |          |
| S                   | -0           | 0-      | 0           | S-0 0-0 |              |         | 0        |
| -017                | 1.558(1)     | 017-018 | 2.430(2)    | -021    | 1.440(1)     | 021-022 | 2.406(2) |
| -018                | 1.433(1)     | 017-019 | 2.335(2)    | -022    | 1.439(1)     | 021-023 | 2.388(2) |
| -019                | 1.459(1)     | 017-020 | 2.399(2)    | -023    | 1.437(1)     | 021-024 | 2.429(2) |
| -O20                | 1.442(1)     | 018-019 | 2.406(2)    | -024    | 1.574(1)     | 022-023 | 2.421(2) |
|                     |              | 018-020 | 2.399(2)    |         |              | 022-024 | 2.344(2) |
|                     |              | 019-020 | 2.426(2)    |         |              | 023-024 | 2.408(2) |
| Среднее             | 1.473        |         |             | Среднее | 1.473        |         |          |
|                     | <b>S7-те</b> | граэдр  |             |         | <b>S8-те</b> | граэдр  |          |
| S-0 0-0             |              | S-0     | О           | 0-      | 0            |         |          |
| -025                | 1.577(1)     | 025-026 | 2.428(2)    | -029    | 1.458(1)     | 029-030 | 2.406(2) |
| -026                | 1.441(1)     | 025-027 | 2.412(2)    | -030    | 1.505(1)     | 029-031 | 2.392(2) |
| -027                | 1.444(1)     | 025-028 | 2.353(2)    | -031    | 1.479(1)     | 029-032 | 2.405(2) |
| -028                | 1.436(1)     | 026-027 | 2.394(2)    | -032    | 1.445(1)     | 030-031 | 2.382(2) |
|                     |              | 026-028 | 2.401(2)    |         |              | 030-032 | 2.403(2) |
|                     |              | 027-028 | 2.429(2)    |         |              | 031-032 | 2.423(2) |
| Срелнее             | 1.475        |         |             | Среднее | 1.472        |         |          |

# Таблица С2. Продолжение

**Таблица С3.** Расстояния (Å) и углы (град) в водородных связях О–H···O в  $(K_{0.96}(NH_4)_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при 295 К (образец II)

| О-Н…О       | О-Н     | Н…О     | 00       | <О-Н…О |
|-------------|---------|---------|----------|--------|
| O7-H1…O3    | 0.73(1) | 1.84(1) | 2.564(2) | 171(1) |
| O14-H2…O12  | 0.72(1) | 1.99(1) | 2.703(2) | 176(1) |
| O24-H3…O19  | 0.75(1) | 1.86(1) | 2.599(2) | 171(1) |
| 017-Н4…О31  | 0.69(1) | 1.83(1) | 2.513(2) | 175(1) |
| 09-Н5…О30   | 0.80(1) | 1.73(1) | 2.532(2) | 172(9) |
| О25-Н6…О30  | 0.68(1) | 2.00(1) | 2.677(2) | 174(1) |
| O4-H7-O33   | 1.36(1) | 1.28(2) | 2.641(2) | 177(1) |
| О33-Н8…О5   | 0.69(2) | 2.30(1) | 2.800(2) | 131(2) |
| О33-Н9…О29  | 0.73(2) | 2.13(1) | 2.801(2) | 155(2) |
| O33-H10…O20 | 0.89(2) | 2.80(1) | 3.104(2) | 102(1) |