

## Закономерные связи состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений

И. П. Макарова, Е. В. Селезнева, А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИЦ “Курчатовский институт”, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, e-mail: makarova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г., принята к печати 15.01.2024 г.

**Объект исследования.** Кристаллы водородсодержащих соединений, принадлежащие семейству суперпротоников. **Цель.** Получение знаний о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами материалов для понимания процессов в конденсированных средах и создания научных основ для модификации известных или получения новых соединений. **Материалы и методы.** Комплекс взаимодополняющих физических методов, включая структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую микроскопию, атомно-силовую микроскопию, для получения экспериментальных данных для кристаллических материалов. **Результаты.** Для кристаллов-суперпротоников получены экспериментальные данные об их атомном строении, реальной структуре и физических свойствах, в том числе о системах водородных связей и их изменениях. **Выводы.** На физические свойства кристаллов-суперпротоников существенное влияние оказывают системы водородных связей и их изменения, прежде всего формирование динамически разупорядоченных водородных связей с энергетически эквивалентными позициями атомов водорода. При проведении диагностики кристаллических образцов необходимо также учитывать их реальную структуру, в том числе строение поверхностных слоев, наличие кристаллизационной воды, которые могут влиять на измеряемые физические параметры, границы существования фаз, формирование многофазного состояния при изменении температуры.

**Ключевые слова:** кристаллы, атомная структура, водородные связи, структурный анализ, атомно-силовая микроскопия, фазовые переходы

### Источник финансирования

Исследования проведены в рамках выполнения работ по государственному заданию НИИЦ “Курчатовский институт”

## Regular relations of the composition, structure and properties of crystals of hydrogen-containing compounds

Irina P. Makarova, Elena V. Selezneva, Alla L. Tolstikhina, Radmir V. Gainutdinov

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov complex “Crystallography and photonics”  
of NRC “Kurchatov Institute”, 59 Leninsky av., Moscow 119333, Russia, e-mail: makarova@crys.ras.ru

Received 12.12.2023, accepted 15.01.2024

**Research subject.** Crystals of hydrogen-containing compounds belonging to the superprotonic family. **Aim.** To obtain knowledge about regular relations between composition, atomic structure, real structure and physical properties of materials, with the purpose of elucidating processes occurring in condensed state and forming the basis for modification of known or obtaining new compounds. **Materials and methods.** Experimental data were obtained using a set of complementary physical methods, including structural analysis using X-rays, synchrotron radiation and neutrons, optical microscopy, and atomic force microscopy. **Results.** Experimental data on the atomic structure, real structure, and physical properties of superprotonic crystals, including systems of hydrogen bonds and their changes, were obtained. **Conclusions.** The physical properties of superprotonic crystals are significantly affected by hydrogen bonding systems and their changes, primarily by the formation of dynamically disordered hydrogen bonds with energetically equivalent positions of hydrogen atoms. When carrying out diagnostics of crystalline samples, account should be taken of their real struc-

**Для цитирования:** Макарова И.П., Селезнева Е.В., Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В. (2024) Закономерные связи состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений. *Литосфера*, **24**(2), 398–405. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-398-405>

**For citation:** Makarova I.P., Selezneva E.V., Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V. (2024) Regular relations of the composition, structure and properties of crystals of hydrogen-containing compounds. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 398–405. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-398-405>

ture, including the structure of surface layers and the presence of crystallization water. These factors may affect the measured physical parameters, the boundaries of existence of phases, the formation of a multiphase state under variations in temperature.

**Keywords:** *crystals, atomic structure, hydrogen bonds, structural analysis, atomic force microscopy, phase transitions*

#### Funding information

*This work was carried out within the State Assignment of NRC "Kurchatov Institute"*

#### Acknowledgements

The authors are grateful to A.L. Vasil'ev, I.A. Verin, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina and V.A. Komornikov (Shubnikov Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences), V.P. Dmitriev, V.A. Dyadkin and D.Yu. Chernyshov (ESRF, Grenoble, France), I.A. Malyshkina (Lomonosov Moscow State University), N.V. Somov and E.V. Chuprunov (Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod), E. Mossou, L. Canadillas-Delgado and A. Devishvili (ILL, Grenoble, France), R. Chitra and R.R. Choudhury (BARC, Mumbai, India) for providing samples and assistance in obtaining experimental data.

## ВВЕДЕНИЕ

Знания о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов являются необходимым условием для понимания процессов в конденсированных средах, создания научных основ для модификации известных или получения новых соединений с прогнозируемыми характеристиками, а также для разработки новых технологий.

Любое вещество представляет собой соединение взаимодействующих атомов, ионов или молекул. Выделение в атомной структуре водородсодержащих соединений среди взаимодействий (электростатических, ковалентных или ван-дер-ваальсовых) водородных связей как особого типа, уделяемое им не одно десятилетие большое внимание, посвященные им многочисленные статьи, монографии (см., например, Pimentel, McClellan, 1960; Gilli G., Gilli P., 2009) обусловлены тем важным влиянием, которое водородные связи оказывают на свойства кристаллических материалов самого широкого спектра, природных и синтетических, неорганических, органических и биоорганических соединений, и стремлением выявить причины этого влияния.

Запрос в базе Web of Science публикаций, в названии которых упоминается словосочетание "водородная связь", показывает порядка 1500 статей в год, а цитирований таких статей – более 50 000. Причем статистика наглядно демонстрирует возрастание активности, что обусловлено как совершенствованием оборудования и методик, позволяющих исследовать водородсодержащие соединения, так и увеличением числа материалов и процессов, в которых водород и водородные связи играют значительную роль.

Семейство кристаллов-суперпротонов, общую формулу которого можно записать  $M_mH_n( AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4$ ,

$SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ), к настоящему времени объединяет соединения  $MHAO_4$ ,  $M_3H(AO_4)_2$ ,  $M_4H_2(AO_4)_3$ ,  $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot yH_2O$ ,  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$ , а также твердые растворы и композиты на их основе. Эти кристаллы вызывают интерес с точки зрения расширения существующих представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства соединений и в то же время как перспективные материалы для разработок в области водородной энергетики, создания различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую. Внимание к этим материалам связано прежде всего с регистрируемой при температурах до 500 К высокой протонной проводимостью порядка  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Исследованию этих соединений посвящено большое количество публикаций, а также уделено внимание в обзорах, анализирующих материалы с протонной проводимостью (см., например, Kreuer, 1996; Pawlaczyk et al., 2010; Dupuis, 2011; Paschos et al., 2011; Colomban, 2019).

Эти кристаллы являются уникальными в классе протонных проводников, потому что их суперпротонная проводимость не связана с легирующими добавками или дефектами реальной структуры, а обусловлена структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей, обеспечивающей дополнительные позиции и возможность перемещения протонов (Макарова, 2015). Исследования этих материалов направлены на выявление влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства и стабилизацию фаз с высокой протонной проводимостью.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Несмотря на интенсивное развитие ионики твердого тела в последние десятилетия и накопленный экспериментальный материал для большого чис-

ла кристаллов, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации связи структуры и свойств кристаллов-суперпротоников. Это связано с проблемами получения данных о структуре суперпротонных фаз, а также с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных. Для получения соединений с улучшенными характеристиками требуются детальные исследования структурных аспектов изменений физических свойств и физико-химических процессов, протекающих в кристаллах-суперпротониках при различных температурах и влажности окружающей среды.

При установлении закономерных связей между химическим составом, структурой и физическими свойствами кристаллических материалов центральным звеном являются структурные исследования. Современный структурный анализ – один из наиболее эффективных методов установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений, включая минералы и белки. Прецизионные структурные исследования кристаллов дают возможность определить с высокой точностью координаты атомов, выявить происходящие при внешних воздействиях структурные изменения, заметить тонкие особенности химических связей. Подавляющее большинство структурных исследований проводится с использованием метода рентгеноструктурного анализа с применением рентгеновского или синхротронного излучения, что обусловлено его наибольшей эффективностью для установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений. Нужно отметить сложности при определении по рентгеновским данным атомов водорода, самого легкого элемента, что возможно, но требует более аккуратного подхода к проведению экспериментальной работы (Selezneva et al., 2023). Для определения легких атомов в присутствии более тяжелых, прежде всего атомов водорода, самым успешным считается нейтронографический метод. Применение нейтрон-дифракционных методик позволяет получать данные о локализации атомов Н и системах водородных связей с высокой точностью (Makarova et al., 2021).

На свойства кристаллических материалов и измеряемые параметры существенным образом влияет их реальная структура, в том числе поверхностные слои, которые формируются в процессе роста или под воздействием окружающей среды и могут отличаться от “идеального” строения. На воздухе поверхность образцов покрывается адсорбционными слоями и влагой, которые могут инициировать гетерогенные химические реакции с образованием неконтролируемых продуктов, например поверхностных структур, имеющих отличные структуру, химический состав и физико-химические характеристики (проводимость, поверхностный потенциал) от таковых объемной фазы. Эти отличия могут

быть причиной разброса публикуемых данных, например макроскопических измерений электропроводности. С точки зрения практических применений и создания многослойных сборок, включающих суперпротонные соединения в виде монокристаллов или порошков, наряду с атомной структурой также важны данные о строении их поверхности и процессах, происходящих на границах разделов. Это определяет востребованность высокоразрешающих методик атомно-силовой микроскопии для диагностики образцов суперпротонных соединений (Гайнутдинов и др., 2021; Gainutdinov et al., 2021).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы водорода полностью занимают одну или несколько кристаллографических позиций в структуре, и водородные связи, образованные с их участием, составляют упорядоченную систему. Ноль-, одно-, дву- или трехмерные системы водородных связей объединяют структурные единицы соответственно в димеры, цепочки, слои или трехмерные структуры. “Суперпротонные” кристаллы составляют особый класс, в котором в отличие от других водородсодержащих соединений при повышении температуры в системе водородных связей происходят изменения, приводящие к радикальному изменению их физико-химических свойств. Исследования кристаллов-суперпротоников показали, что при низких температурах у них есть протонная проводимость, но она низкая, так как осуществляется за счет дефектов кристаллической структуры.

Появление аномально высокой проводимости в кристаллах-суперпротониках связано с формированием качественно новой системы динамически разупорядоченных водородных связей. Впервые такая система разупорядоченных водородных связей была обнаружена при исследовании структуры кристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (Makarova et al., 1988), а затем подтверждена и для других соединений  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  с применением рентгеновского, синхротронного излучения и нейтронов (Макарова, 2015). При суперпротонном фазовом переходе происходит динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами  $\text{AO}_4$ . В результате формируется система связей, в которой и положения центров водородных связей, и их ориентация динамически разупорядочены, т. е. постоянно изменяются во времени. Количество кристаллографических эквивалентных, а значит и энергетически эквивалентных, позиций атомов водорода в суперпротонной фазе больше числа имеющихся в элементарной ячейке атомов Н – в кристаллах  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  на один атом Н приходится три позиции с заселенностью  $q = 1/3$ . У протонов появляется возможность перемещения,

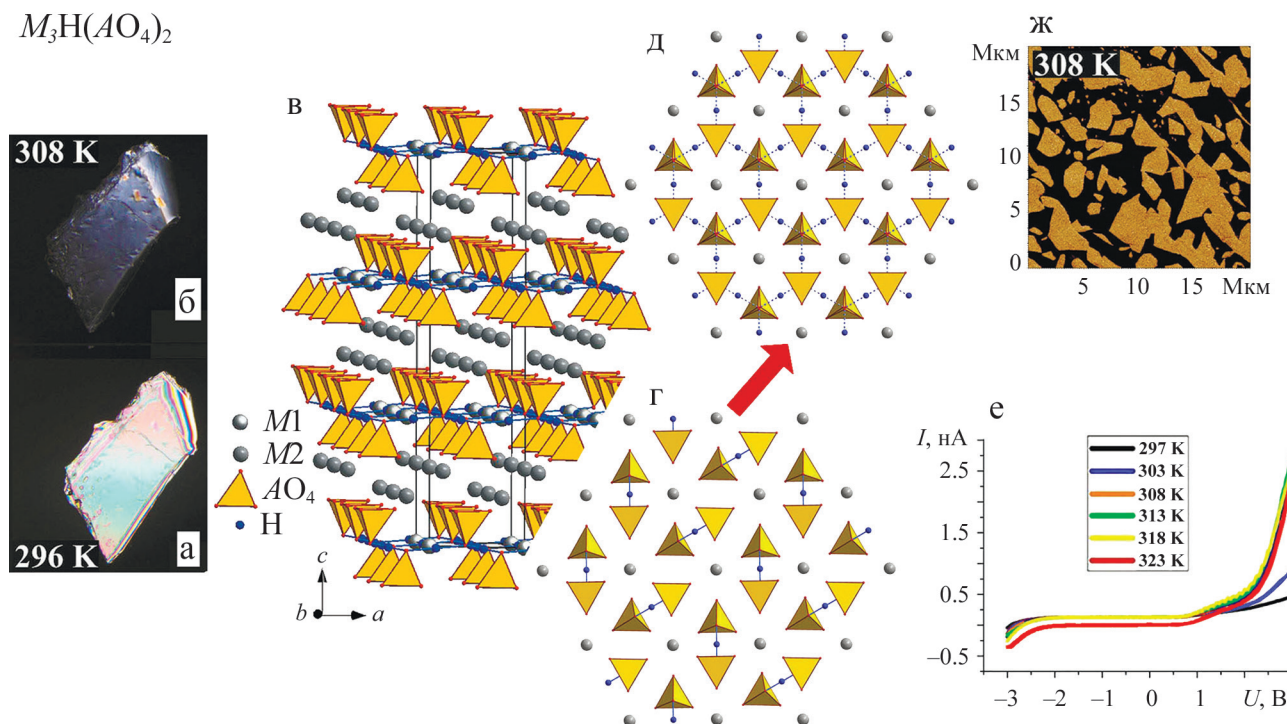


и образуются пути с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями Н внутри кристалла. Концентрация протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ( $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), что на несколько порядков выше концентрации дефектов. В результате в фазе с системой динамически разупорядоченных водородных связей происходит повышение протонной проводимости до  $\approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

На рис. 1в–д показаны изменения в кристаллах  $M_3H(AO_4)_2$  при суперпротонном фазовом переходе: атомная структура кристаллов и перестройка их системы водородных связей по данным рентгеноструктурного анализа (Макарова et al., 1988). Также для представителей подгруппы  $M_3H(AO_4)_2$ , кристаллов  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ , продемонстрированы наблюдаемые с помощью оптической микроскопии в поляризованном свете видоизменения, обусловленные изменением симметрии при переходе в супер-

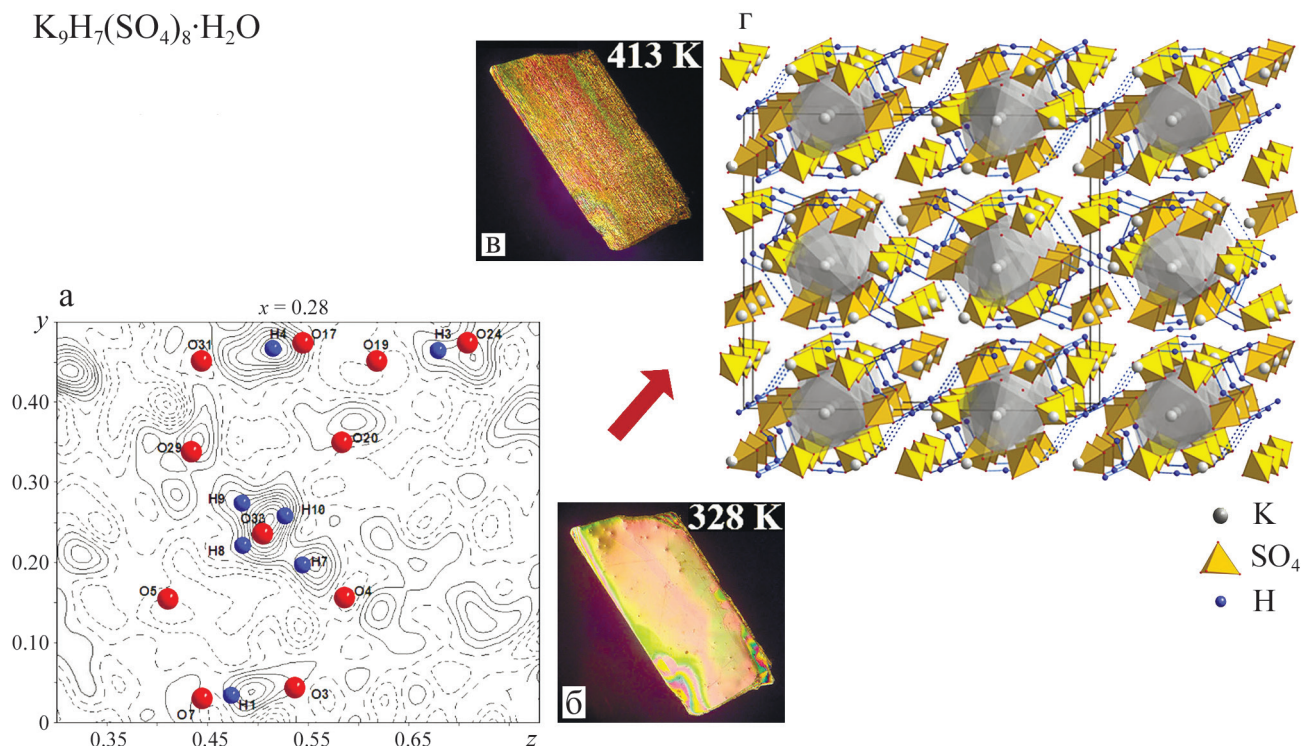
протонную фазу (рис. 1а, б). На рис. 1е изображены полученные с помощью атомно-силовой микроскопии вольт-амперные характеристики образцов, свидетельствующие о суперпротонном переходе при повышении температуры. С использованием высокоразрешающих методик атомно-силовой микроскопии, включая микроскопию пьезоэлектрического отклика, в кристаллах  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  были зарегистрированы изменения их поверхности при нагреве и образование слоя непроводящей фазы переменного состава (рис. 1ж) (Гайнутдинов и др., 2021; Gainutdinov et al., 2021).

При наличии в кристаллах кристаллизационной воды нагрев будет вызывать ее диффузию из объема образцов. При этом также может происходить перестройка системы водородных связей. На рис. 2 для кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , выращенных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, показаны атомная структура и ее измене-



**Рис. 1.** Изображение монокристалла  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ , полученное в поляризованном свете в сегнетофазе при температуре 296 K (а); изображение кристалла  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  в поляризованном свете при 308 K, после перехода в суперпротонную фазу (б); атомная структура кристаллов  $M_3H(AO_4)_2$  (в); система водородных связей в сегнетофазе (г); система водородных связей в суперпротонной фазе (д); вольт-амперные характеристики образца  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ , зарегистрированные при различных температурах (е); образование на поверхности образца  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  слоя непроводящей фазы переменного состава при 308 K (ж).

**Fig. 1.** Microphotograph of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  single crystal in polarized light in the ferroelectric phase at 296 K (a); microphotograph of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  crystal in polarized light at 308 K, after transition to the superprotonic phase (б); atomic structure of  $M_3H(AO_4)_2$  crystals (v); system of hydrogen bonds in the ferroelectric phase (г); system of hydrogen bonds in the superprotonic phase (д); current-voltage characteristics of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  sample recorded at different temperatures (е); formation of a layer of non-conducting phase of variable composition on the surface of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  at 308 K (ж).



**Рис. 2.** Кристаллы  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

а – молекула  $\text{H}_2\text{O}$  на распределении разностной электронной плотности (изолинии проведены через  $0.05 \text{ э/Å}^3$ ); б – изображение монокристалла в поляризованном свете при температуре 328 К; в – изображение монокристалла в поляризованном свете при 413 К после перехода в суперпротонную фазу; г – атомная структура суперпротонной фазы. Остальные пояснения см. в тексте.

**Fig. 2.**  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals.

а – the electron density peaks of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule on the difference-Fourier maps (contour intervals are  $0.05 \text{ e/Å}^3$ ); б – the image of the single crystal observed by polarized light at 328 K; в – the image of the single crystal at 413 K, after transition to the superprotonic phase; г – the atomic structure of the superprotonic phase. For other explanations, see the text.

ния при повышении температуры, определенные с помощью метода структурного анализа с использованием синхротронного излучения, а также зарегистрированные с помощью оптической микроскопии изменения в образцах (Makarova et al., 2014). Благодаря высокой яркости синхротронного излучения, применению быстрых двумерных детекторов с малым шумом, развитого программного обеспечения как для автоматической сборки данных, так и для их последующего анализа, выбор синхротронного излучения является предпочтительным для экспериментов по изучению структурных переходов, включая ассоциированные с выделением кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей (Дмитриев и др., 2018).

В низкотемпературной (непроводящей) фазе кристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в полости расположена молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , связанная водородными связями ( $2.624(4)–3.119(3) \text{ Å}$ ) с окружающими тетраэдрами  $\text{SO}_4$ . Характер распределения электронной плотности позволил сделать вывод о динамическом раз-

упорядочении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ : возможные позиции двух атомов Н находятся на связях между атомом О молекулы воды (O33) и тремя атомами О из трех тетраэдров  $\text{SO}_4$ , т. е. два атома водорода могут занимать любую из трех возможных позиций (H8, H9 или H10 на рис. 2а). Еще одна водородная связь O33–H7–O4 удерживает молекулу воды, колеблющуюся в полости (подобно зонтику вокруг ручки). При повышении температуры до  $\approx 405 \text{ К}$  слабые водородные связи, удерживающие молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , разрываются и вода диффундирует из кристаллов – происходит дегидратация кристаллов (см. рис. 2б, в). При этом изменяются кристаллическая структура, а также химический состав кристаллов –  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ .

В отсутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  перестраивается система водородных связей между тетраэдрами  $\text{SO}_4$ . В структуре регистрируется динамическое разупорядочение атомов О, свидетельствующее о реориентационных движениях тетраэдров  $\text{SO}_4$ , сопровождающееся появлением новых позиций атомов Н и



водородных связей (показаны пунктирными линиями на рис. 2г), – формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно в результате диффузии молекул воды освобождается позиция, которую они занимали в низкотемпературной фазе и которую при повышении температуры начинают заполнять атомы К. Это приводит к формированию каналов с позициями К с неполной заселенностью и существенной анизотропией тепловых колебаний атомов К вдоль каналов, свидетельствующей о подвижности этих ионов. На рис. 2г координационные сферы этих атомов К выделены цветом, показывая образовавшиеся каналы. Формирование в кристаллах новой системы водородных связей с дополнительными позициями Н и каналов для возможного движения ионов К обуславливает появление высокой проводимости:  $\approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

При охлаждении кристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$  образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  существенно затрудняют обратную диффузию воды. Это приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до низких температур.

Определение атомной структуры, ее уточнение и локализация атомов водорода с помощью метода структурного анализа с использованием рентгеновского излучения, нейтронов или электронов имеют свои особенности. Сравнение атомных факторов рассеяния показывает, что при  $\sin \theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  доля рассеяния атомов водорода в интенсивности рентгеновских отражений становится очень малой. В случае нейтронографии амплитуда рассеяния нейтронов  $f_n$  для различных элементов несистематическим образом зависит от порядкового номера  $Z$  в периодической системе и рассеивающие способности легких и тяжелых элементов оказываются одного порядка. При этом рассеивающая способность атомов не убывает с увеличением угла рассеяния, как при использовании рентгеновского излучения. Применение нейтронографических данных позволяет намного более точно определить положение атомов водорода, параметры их тепловых колебаний и характеристики водородных связей в кристаллической структуре.

На рис. 3 представлены изображения структуры и водородных связей в кристаллах  $\text{RbHSeO}_4$ , полученные в результате нейтронографических исследова-

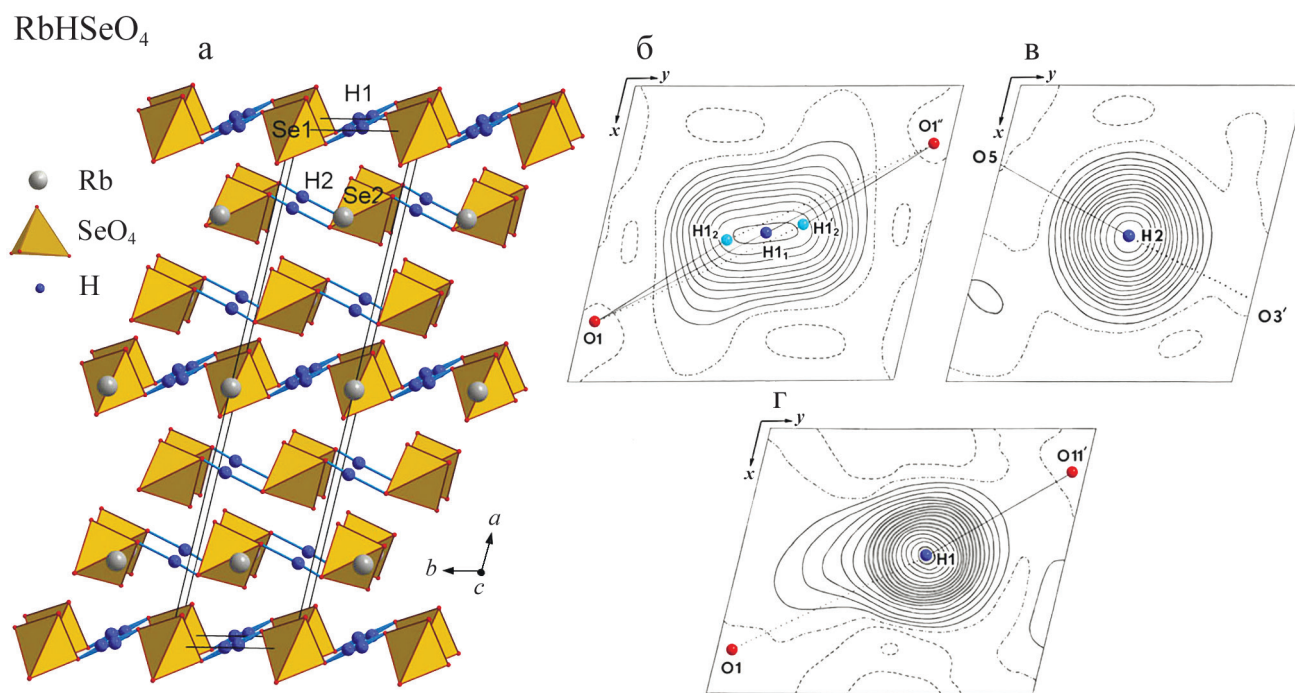


Рис. 3. Кристаллы  $\text{RbHSeO}_4$ .

а – атомная структура; б – распределение ядерной плотности вблизи позиции Н1 в параэлектрической фазе при 383 К; в – вблизи позиции Н2 в парафазе при 383 К; г – вблизи позиции Н1 в сегнетоэлектрической фазе при 293 К (шаг изолиний  $0.5 \text{ фм}/\text{\AA}^3$ ).

Fig. 3.  $\text{RbHSeO}_4$  crystals.

а – the atomic structure; б – fourier syntheses of neutron scattering density near the H1 position in the paraelectric phase at 383 K; в – near the H2 position in the paraelectric phase at 383 K; г – near the H1 position in the ferroelectric phase at 293 K (contour intervals are  $0.5 \text{ fm}/\text{\AA}^3$ ).

дований (Makarova, 1993). В этих кристаллах при температуре  $T_c \approx 371$  К был зарегистрирован сегнетоэлектрический фазовый переход.

В структуре кристаллов  $\text{RbHSeO}_4$  выявлены два типа водородных связей, соединяющих тетраэдры  $\text{SeO}_4$  в цепочки (см. рис. 3а). На распределениях ядерной плотности отчетливо видны различия в локализации атома Н1 (см. рис. 3б) и атома Н2 (см. рис. 3в), который занимает в парафазе и сегнетофазе упорядоченную позицию на водородной связи, характеризуемой одноминимумным потенциалом. Атом Н1 в парафазе занимает динамически разупорядоченную позицию на водородной связи с двухминимумным потенциалом, и его локализация в одном из двух потенциальных минимумов (см. рис. 3г) при понижении температуры приводит к формированию структуры сегнетоэлектрической фазы с водородными связями с упорядоченными позициями Н, понижению симметрии и образованию сегнетоэлектрических доменов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кристаллов  $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  позволяют сделать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств. При этом значительное влияние на физико-химические свойства кристаллических материалов оказывают системы водородных связей и их изменения. Появление высокой суперпротонной проводимости в кристаллах-суперпротониках связано с формированием системы динамически разупорядоченных водородных связей с энергетически эквивалентными позициями атомов водорода, перестройкой системы водородных связей, возникновением многофазного состояния, появлением каналов для движения катионов. Наличие кристаллизационной воды и ее диффузия могут существенным образом менять свойства кристаллов, их поведение при изменении температуры, границы существования фаз.

Применение комплекса взаимодополняющих физических методов, включающего прецизионный структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую микроскопию, высокоразрешающие методики атомно-силовой и электронной микроскопии, диэлектрическую спектроскопию, способствует получению надежных экспериментальных данных и решению задач по установлению закономерных связей между составом, строением и свойствами кристаллов.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы и помощь в получении экспериментальных данных А.Л. Васильеву, И.А. Верину, В.В. Гребеневу, В.В. Долбининой, В.А. Коморникову (Институт кри-

сталлографии им. А.В. Шубникова РАН), В.П. Дмитриеву, В.А. Дядькину и Д.Ю. Чернышову (ESRF, Гренобль, Франция), И.А. Малышкиной (МГУ им. М.В. Ломоносова), Н.В. Сомову, Е.В. Чупрунову (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), а также Е. Mossou, L. Canadillas-Delgado и А. Devishvili (ILL, Гренобль, Франция), R. Chitra и R.R. Choudhury (BARC, Мумбаи, Индия).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гайнутдинов Р.В., Толстикова А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. (2021) Комбинированная микроскопия сегнетоэластических кристаллов  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . *Изв. РАН. Сер. физ.*, **85**(8), 1082-1089. <https://doi.org/10.31857/S036767652108007X>
- Дмитриев В.П., Чернышов Д.Ю., Дядькин В.А., Макарова И.П., Леонтьев И.Н., Андроникова Д.А., Бронвальд Ю.А., Бурковский Р.Г., Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Григорьев С.В. (2018) Кристаллография с использованием синхротронного излучения: эксперименты российских пользователей на дифракционной станции BM01 ESRF. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования*, **12**(5), 3-17. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050013>
- Макарова И.П. (2015) Суперпротоники – кристаллы с перестраивающимися водородными связями. *Физика твердого тела*, **57**(3), 432-439.
- Colomban P. (2019) Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, **334**, 125-144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
- Dupuis A.-C. (2011) Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques. *Progress in Materials Sci.*, **56**, 289-327. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
- Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. (2021) Microscopic studies of the surface layer of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystals subject to phase transformations. *Surfaces and Interfaces*, **23**, 100952-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100952>
- Gilli G., Gilli P. (2009) The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. Oxford: Oxford University Press, 318 p.
- Kreuer K.-D. (1996) Proton conductivity: materials and applications. *Chem. Mater.*, **8**, 610-641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
- Makarova I.P. (1993) Thermal vibrations of atoms and phase transition in  $\text{RbHSeO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  single crystals. *Acta Cryst. B*, **49**, 11-18. <http://doi.org/10.1107/S010876819200613X>
- Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. (2014)  $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$  crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I.  $\text{K}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. *Acta Cryst. B*, **70**, 218-226. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>
- Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. (2021) Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor  $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ .

- Acta Cryst. B*, **77**, 266-274. <https://doi.org/10.1107/S2052520621001840>
- Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. (1988) Structural phase transitions in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  single crystals. *Ferroelectrics*, **79**, 111-116. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198808229410>
- Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. (2011) A review on phosphate based, solid state, protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 234110-1-26. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
- Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M., Pogorzalec-Glaser K., Hilczer B., Pietraszko A., Markiewicz E., Ławniczak P., Szcześniak L. (2010) Anhydrous proton conductors for use as solid electrolytes. *Phase Transitions*, **83**, 854-867. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
- Pimentel G.C., McClellan A.L. (1960) The hydrogen bond. San Francisco: W.H. Freeman, 475 p.
- Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. (2023) Conductivity, its anisotropy and changes as a manifestation of the features of the atomic and real structures of superprotonic  $[\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. *Acta Cryst. B*, **79**, 46-54. <https://doi.org/10.1107/S2052520622011751>
- Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Selezneva E.V., Makarova I.P. (2021) Combined microscopy of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  ferroelastic crystals. *Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics*, **85**(8), 841-847 (translated from *Izv. RAN. Ser. fiz.*, **85**(8), 1082-1089). <https://doi.org/10.3103/S1062873821080062>
- Gilli G., Gilli P. (2009) The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. Oxford, Oxford University Press, 318 p.
- Kreuer K.-D. (1996) Proton conductivity: materials and applications. *Chem. Mater.*, **8**, 610-641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
- Makarova I.P. (1993) Thermal vibrations of atoms and phase transition in  $\text{RbHSeO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  single crystals. *Acta Cryst. B*, **49**, 11-18. <http://doi.org/10.1107/S010876819200613X>
- Makarova I.P. (2015) Superprotonics – crystals with rearranging hydrogen bonds. *Physics of the Solid State*, **57**(3), 442-449 (translated from *Fizika Tverdogo Tela*, **57**(3), 432-439). <https://doi.org/10.1134/S1063783415030117>
- Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. (2014)  $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$  crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I.  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. *Acta Cryst. B*, **70**, 218-226. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>
- Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. (2021) Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor  $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ . *Acta Cryst. B*, **77**, 266-274. <https://doi.org/10.1107/S2052520621001840>
- Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. (1988) Structural phase transitions in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  single crystals. *Ferroelectrics*, **79**, 111-116. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198808229410>
- Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. (2011) A review on phosphate based, solid state, protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 234110-1-26. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
- Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M., Pogorzalec-Glaser K., Hilczer B., Pietraszko A., Markiewicz E., Ławniczak P., Szcześniak L. (2010) Anhydrous proton conductors for use as solid electrolytes. *Phase Transitions*, **83**, 854-867. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
- Pimentel G.C., McClellan A.L. (1960) The hydrogen bond. San Francisco, W.H. Freeman, 475 p.
- Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. (2023) Conductivity, its anisotropy and changes as a manifestation of the features of the atomic and real structures of superprotonic  $[\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. *Acta Cryst. B*, **79**, 46-54. <https://doi.org/10.1107/S2052520622011751>

## REFERENCES

- Colomban P. (2019) Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, **334**, 125-144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
- Dmitriev V.P., Chernyshov D.Yu., Dyadkin V.A., Makarova I.P., Leontyev I.N., Andronikova D.A., Bronvald Yu.A., Burkovsky R.G., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Grigoriev S.V. (2018) Crystallography based on synchrotron radiation: experiments of russian users of the ESRF BM01 diffraction beam line. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(5), 395-407 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neironnye issledovaniya*, **12**(5), 3-17). <http://doi.org/10.1134/S1027451018030084>
- Dupuis A.-C. (2011) Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques. *Progress in Materials Sci.*, **56**, 289-327. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
- Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. (2021) Microscopic studies of the surface layer of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystals subject to phase transformations. *Surfaces and Interfaces*, **23**, 100952-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100952>