

Суперпротоники — кристаллы с перестраивающимися водородными связями

© И.П. Макарова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: makarova@crys.ras.ru

Интерес к кристаллам-суперпротоникам $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4; X = S, Se, P, As$) связан с решением фундаментальной проблемы современной физики конденсированных состояний — выявлением влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов, включая фазовые переходы. С точки зрения практического применения эти кристаллы являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, и активно исследуются с целью стабилизации суперпротонных фаз. На основе экспериментальных данных сделаны выводы о структурных механизмах изменения физических свойств в ряде кристаллов этого семейства.

Работа выполнена по программе НИР ИК РАН „Развитие и применение методов диагностики неорганических, органических и биоорганических материалов с использованием рентгеновского и синхротронного излучений, электронов и нейтронов“ при финансовой поддержке ОФН РАН (Программа П.5 „Физика новых материалов и структур“) и РФФИ (грант № 13-02-92693).

1. Введение

Растущие темпы энергопотребления стимулируют интерес во всем мире к исследованиям и разработкам альтернативных источников энергии. Одна из наиболее быстроразвивающихся отраслей, связанных с использованием нетрадиционных источников энергии, — водородная энергетика. Для непосредственного получения электрической энергии созданы специальные устройства — топливные элементы, которые обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую. По сравнению с двигателями внутреннего сгорания их КПД намного выше (теоретически почти до 100%). Они экологически безопасны и не загрязняют окружающую среду.

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция к переходу от топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам, основным компонентом которых является ион-проводящая мембрана, благодаря ионной проводимости последней энергия химической реакции и преобразуется в электрическую энергию. На рис. 1 показана схема простейшего топливного элемента с использованием водорода и кислорода. На аноде происходит разложение водорода и его ионизация: $2H_2 = 4H^+ + 4e^-$; протоны проводятся через мембрану к катоду, а электроны поступают во внешнюю цепь. На катоде молекула O_2 соединяется с электронами (из внешней цепи) и протонами: $4H^+ + O_2 + 4e^- = 2H_2O$. В результате производится электроэнергия, а единственным продуктом реакции является вода.

Высокая стоимость первых разработанных топливных элементов ограничивала их применение военными и космическими приложениями. В настоящее время практически все крупнейшие компании мира ведут разработки в этой области, демонстрируя образцы различных видов транспорта, электроники, автономных электростанций

и т.д. Преимущества и недостатки коммерческих и проходящих промышленные испытания топливных элементов на основе твердых электролитов подробно описаны в литературе. Усилия зарубежных организаций, а также ряда организаций в России в основном направлены на решение технологических задач, связанных с совершенствованием топливных элементов на основе полимерных и оксидных мембран.

Одно из наиболее перспективных направлений в области разработки топливных элементов — поиск новых материалов, работающих при умеренных температурах

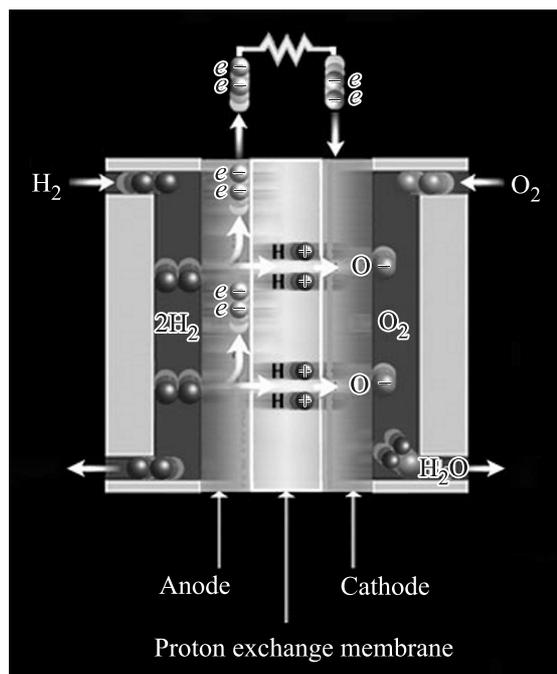


Рис. 1. Схема простейшего топливного элемента с протонообменной мембраной.

150–400°С. При этих температурах достигаются наибольшая эффективность и экономичность топливных элементов. Из известных материалов таким требованиям удовлетворяют кристаллы семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = S, Se, P, As$). Именно у представителей этого семейства — кристаллов $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ — в Институте кристаллографии РАН при изучении процессов протонного транспорта впервые была обнаружена аномально высокая протонная проводимость [1]. По аналогии с супериониками эти кристаллы были названы суперпротоныками. Благодаря проведенным в России исследованиям к настоящему времени накоплено довольно много информации о природе суперпротонной проводимости в водородсодержащих солях, их структуре и свойствах (см., например, [1–6]). Эти работы внесли определяющий вклад в выяснение структурного механизма протонного транспорта в кристаллах-суперпротоныках и стали базисом для их практического применения в топливных элементах, что признано и за рубежом.

Примерно с 2000 г. эти соединения начали активно исследоваться в различных странах с точки зрения возможного использования в качестве протонообменных мембран, о чем свидетельствует появление множества публикаций в ведущих журналах [7–11].

2. Геометрия систем водородных связей

Протонная проводимость — частный случай ионной проводимости, когда носителем заряда выступает ядро атома водорода — протон. Для реализации в кристалле суперионной проводимости [6] необходимо, во-первых, наличие в структуре кристаллографически, а следовательно, и энергетически эквивалентных позиций с заселенностью меньше единицы, т.е. наличие в элементарной ячейке кристалла пустых мест, по которым ион может перемещаться (например, вакансий, возникших при введении примесей). Во-вторых, между такими позициями энергетические барьеры должны быть небольшими, чтобы ион мог их преодолеть. В-третьих, необходимо наличие в структуре сетки „каналов“ для возможности перемещения ионов не только в одной или нескольких элементарных ячейках.

Одно из отличительных свойств протона — способность к образованию водородных связей [12]. Внимание, уделяемое водородным связям не одно десятилетие, связано с важным влиянием, которое они оказывают на свойства кристаллических материалов (как неорганических, так и биоорганических). Энергия водородной связи изменяется в широких пределах от 0.13 до 1.15 eV (в зависимости от ее длины: при увеличении длины энергия связи уменьшается), что меньше соответствующих значений для ионной и ковалентной связей — 2.17–8.6 eV, но больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия — 0.08–0.13 eV.

Общепринятой для описания водородной связи является донорно-акцепторная модель [13]. В процессе образования ковалентной полярной связи D–H электронная плотность смещается с атома водорода в направлении элемента D, и в результате атом водорода приобретает частичный положительный заряд, а атом D — частичный отрицательный: $D^{\delta-}-H^{\delta+}$. Возникший частичный положительный заряд на атоме водорода позволяет ему притягивать другой электроотрицательный атом A. Таким образом, основной вклад в образование водородной связи вносят электростатические взаимодействия. Схематично ее структуру можно представить как $D^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots A$. Экспериментальные данные показывают, что расстояние D–H изменяется слабо и составляет 0.95–1.1 Å, в то время как расстояние $H\cdots A$ находится в пределах 1.3–2.9 Å, что позволяет определять водородную связь как связь между группой D–H и атомом A. Рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показали, что водородные связи могут иметь потенциал, описываемый кривой различной формы: асимметричной, симметричной, с одним или двумя минимумами [13]. Для сильных водородных связей, длина которых ≤ 2.4 Å, характерны одноминимумный потенциал и только одно кристаллографическое положение протона. Двухминимумный потенциал соответствует разупорядоченному положению протона на водородной связи.

Обычно атомы водорода занимают полностью одну или несколько кристаллографических позиций в кристаллической структуре, и образованные с их участием водородные связи составляют упорядоченную систему. Нуль-мерные, одномерные, двумерные и трехмерные системы объединяют структурные единицы соответственно в димеры как, например, в сегнетофазе кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$ [14] (рис. 2, a), цепочки, как в $RbHSeO_4$ [15] (рис. 2, b), слои и трехмерные структуры как, например, в кристаллах CsH_2PO_4 [16] (рис. 2, c), в которых замена тетраэдров $(SeO_4)^{2-}$ на $(PO_4)^{3-}$ обуславливает появление дополнительных водородных связей. В ряде кристаллов наблюдаются сочетания: в $KHSO_4$ имеются и димеры, и цепочки из тетраэдров SO_4 , объединенных водородными связями [17].

В кристаллах $RbHSeO_4$ и изоструктурных им обнаружено существование одновременно двух типов цепочек водородных связей: α - и β -связей [18] (рис. 2, b). С помощью нейтронографических данных было установлено, что в параэлектрической фазе атомы водорода на α -связях динамически разупорядочены, т.е. совершают колебания на связи, характеризуемой двухминимумным потенциалом. Структурный фазовый переход в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу в этих кристаллах связан с упорядочением атомов водорода в одном из минимумов на водородной связи и, как следствие, с понижением симметрии ($B2 \rightarrow P1$) и двойникованием кристаллических образцов [19].

Появление двойников в образце при понижении температуры и фазовом переходе — достаточно частое

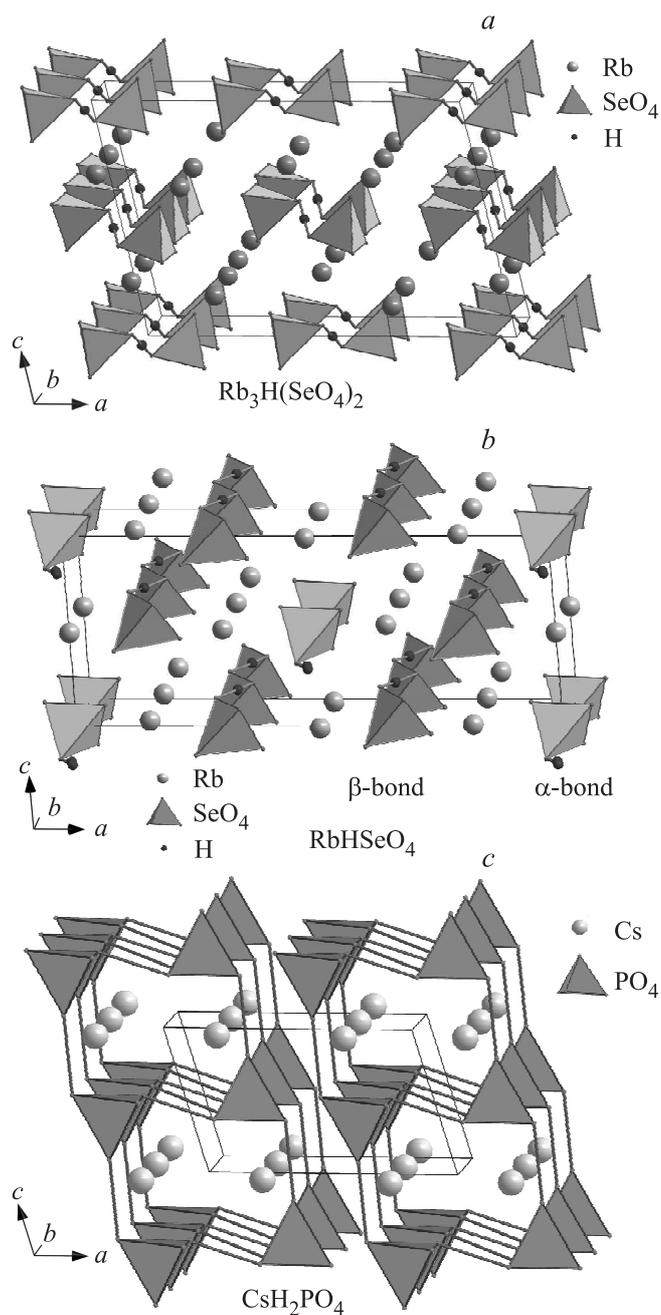


Рис. 2. Системы водородных связей в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (a), RbHSeO_4 (b), CsH_2PO_4 (c).

явление при проведении структурного анализа. Установление пространственной группы при этом не всегда является тривиальной процедурой, особенно при мероздрическом или псевдомероздрическом двойниковании. В ряде случаев для решения этой задачи достаточно эффективным может быть использование учета аномального рассеяния в образце [20,21]. В настоящее время большинство кристаллографических комплексов программ предоставляют возможность учета двойникования в образце (см., например, [22]), тогда как

установление характера разупорядочения позиции (статический или динамический) требует дополнительного анализа позиционных и тепловых параметров атома и окружающих его атомов, в том числе и при изменении температуры [19,23].

Между тетраэдрами XO_4 , объединенными водородными связями, в кристаллах $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ расположены атомы M , координационные полиэдры которых образованы, как правило, девятью атомами O на расстоянии до $\sim 3.5 \text{ \AA}$. Геометрия тетраэдров XO_4 обусловлена участием в формировании водородных связей: во всех тетраэдрах XO_4 расстояние от атома X до атома O больше, если кислород участвует в водородной связи, причем величина удлинения больше для атома O-донора H-связи по сравнению с O-акцептором.

3. Взаимосвязь структуры и свойств в кристаллах $M_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$

Установление закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов открывает пу-

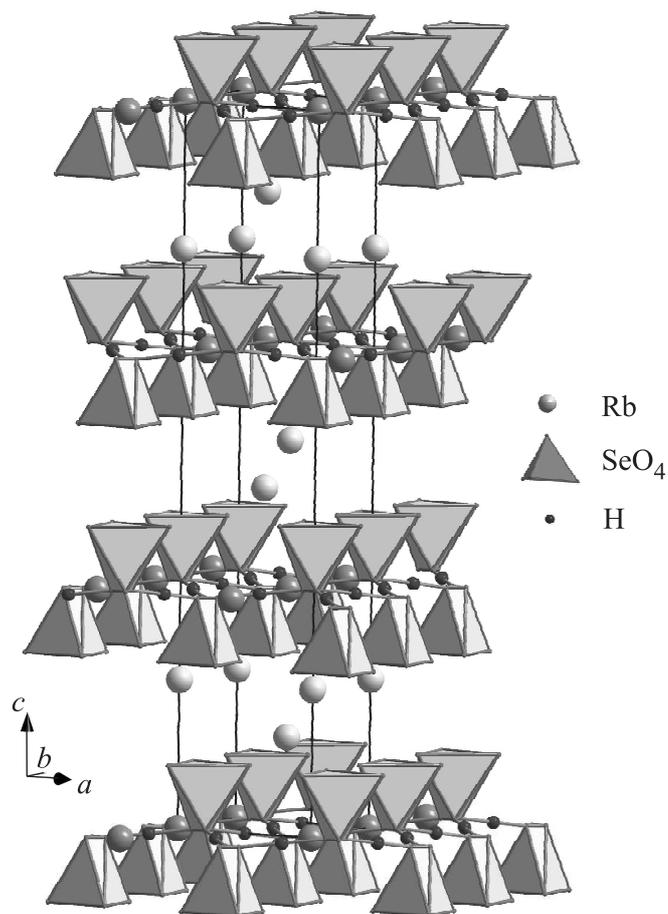


Рис. 3. Атомная структура кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в суперпротонной фазе.

ти получения новых материалов и целенаправленной модификации их физических свойств с помощью изоморфных замещений. Центральное звено при решении этой проблемы — структурные исследования.

Исследования кристаллов упомянутого выше семейства показали, что при низких температурах протонная проводимость у них достаточно низкая и осуществляется за счет дефектов кристаллической структуры. Но в отличие от других водородсодержащих соединений в кристаллах-суперпротоныках при повышении температуры при фазовых переходах происходят изменения в системе водородных связей, приводящие к радикальному изменению физических и физико-химических свойств. В частности, появляется аномально высокая протонная проводимость, по величине почти не отличающаяся от проводимости расплавов этих солей ($10^{-3} - 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), причем наблюдающиеся изменения свойств происходят при относительно невысоких температурах ($\sim 400 \text{ K}$).

Начатые в Институте кристаллографии РАН исследования протонного транспорта и атомной структуры кристаллов $M_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$ привели к обнаружению принципиально новой системы водородных связей — сетки динамически разупорядоченных водородных связей. Впервые такая система водородных связей была обнаружена в кристаллах $Rb_3 H (SeO_4)_2$ [2,4]. Повышение температуры в этих кристаллах приводит при $T \approx 449 \text{ K}$ к структурному фазовому переходу $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ (рис. 2, *a* и 3), при котором характер тепловых колебаний атомов кислорода, участвующих в водородных связях, меняется существенным образом. На рис. 4 показано сечение разностной плотности вероятности смещения участвующего в водородной связи атома O из его равновесного положения $(0; 0; z)$ на

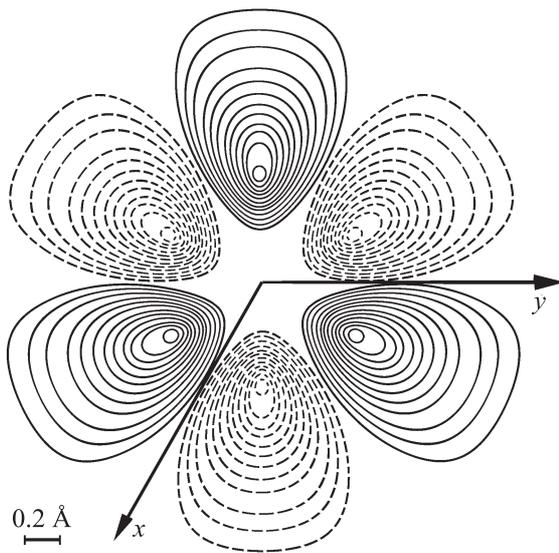


Рис. 4. Сечение плоскостью $(00z)$ разностной плотности вероятности смещения участвующего в водородной связи атома O из равновесного положения $(0; 0; z)$.

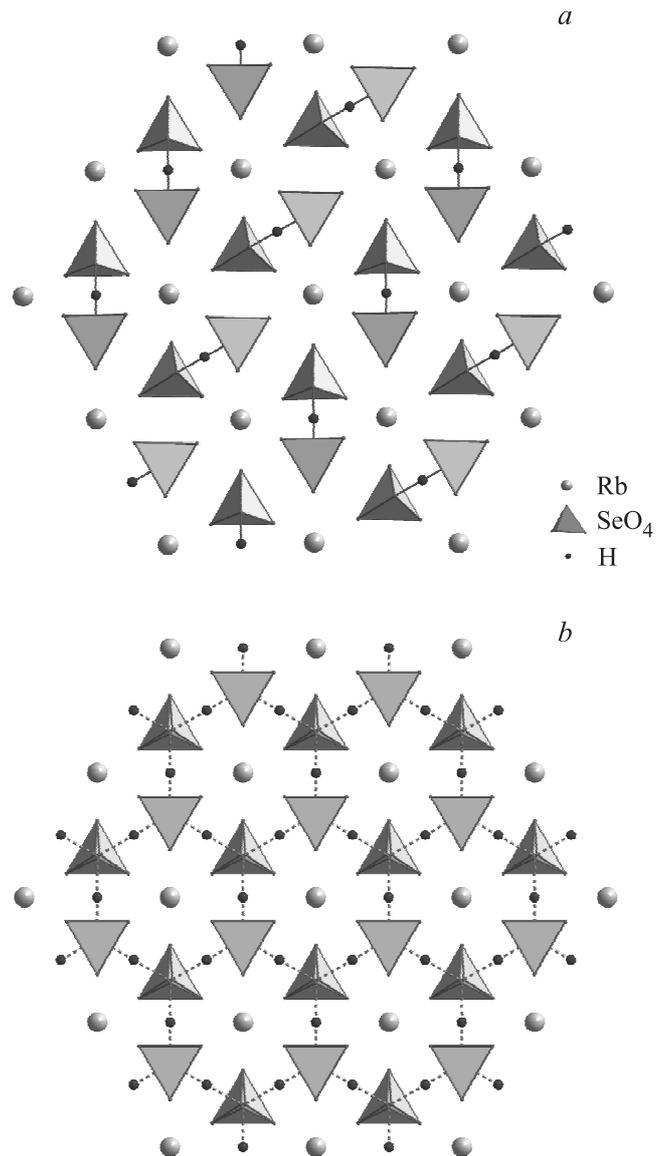


Рис. 5. Изменение системы водородных связей в кристаллах $Rb_3 H (SeO_4)_2$: димеры в низкотемпературной фазе (*a*) и сетка динамически разупорядоченных водородных связей в суперпротонной фазе.

оси третьего порядка, вычисленное с использованием ангармонических параметров тепловых колебаний. Три положительных пика, связанные осью третьего порядка, показывают направление наиболее вероятных смещений атома O в процессе этих колебаний. В низкотемпературной фазе тетраэдры SeO_4 попарно связаны водородными связями $O \cdots H \cdots O'$ ($2.514(7) \text{ \AA}$) (рис. 5, *a*). Переход в высокотемпературную 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 ($O \cdots O' \sim 2.67(2) \text{ \AA}$). В результате формируется систе-

ма динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены или, другими словами, постоянно изменяются во времени (рис. 5, *b*).

В высокотемпературной фазе количество симметрично эквивалентных кристаллографических позиций атомов водорода больше числа атомов Н, приходящихся на элементарную ячейку (на один протон приходится три позиции с заселенностью $q = 1/3$). В результате протоны могут совершать перескоки между позициями, и образуются непрерывные транспортные пути с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями как внутри элементарной ячейки кристалла, так и в соседних ячейках. Концентрация подвижных протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ($N_p \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), что на несколько порядков выше концентрации дефектов в кристаллах, в том числе с системой упорядоченных связей. В результате происходит существенное повышение протонной проводимости σ_c в фазе с системой динамически разупорядоченных водородных связей от 10^{-10} до $\sim 5.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Взаимосвязь появления высокой протонной проводимости и структурных изменений, установленная в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, затем была показана с использованием рентгеновских и нейтронографических данных и для других изоструктурных кристаллов $M_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$: селенатов К, Cs, NH_4 , сульфатов Rb, NH_4 и др. (см., например, [5,24,25]). Длительное время невыясненными оставались причины изменений физических свойств кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. В 1990 г. была определена их атомная структура при комнатной температуре [26], и с этого времени шло обсуждение возможных структурных механизмов их суперпротонной проводимости, в том числе отсутствие фазы с тригональной симметрией (см., например, [27,28]). Учитывая изоструктурность фаз при комнатной температуре этих кристаллов и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, можно было предположить возможность фазового перехода из моноклинной в суперпротонную тригональную фазу $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$. Действительно, в кристаллах $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ был обнаружен скачок проводимости при температуре $\sim 460 \text{ К}$ [29]. По сравнению с другими изоструктурными кристаллами образцы $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ обладают аномально медленной кинетикой, вследствие чего фазовый переход невозможно было обнаружить с помощью динамических методов исследования, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия и наблюдения в поляризованном свете при постоянном нагревании. Чтобы обнаружить переход и правильно определить его температуру, измерения необходимо было проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными выдержками при постоянной температуре [29,30]. Как установлено, суперпротонная фаза в этих кристаллах существует в небольшом интервале, а при повышении температуры в образцах начинаются процессы твердофазных реакций (при сохранении кристаллического

состояния). Все это затрудняло обнаружение высокотемпературной суперпротонной фазы и определение ее структуры.

Исследования методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и микроанализа образцов [30], подвергнутых нагреванию, показали наличие фаз K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которые могут образовываться при повышении температуры в результате реакции



Нагревание кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ сначала приводит к перестройке системы водородных связей: формируется динамически разупорядоченная система связей между атомами кислорода и водорода, а при дальнейшем нагревании атомы кислорода вместе с двумя ближайшими атомами водорода отрываются от тетраэдров SO_4 , образуя молекулу воды, которая диффундирует из кристалла. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в определенном интервале температур в кристаллических образцах формируется мультифазное состояние — композит, в котором одновременно сосуществуют проводящие и непроводящие кристаллические фазы [30].

Исследования монокристаллов твердых растворов $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с целью выявления влияния изоморфного замещения в катионной подрешетке на кинетику фазового перехода показали, что замещение атомов калия аммонием и, как следствие, изменение системы межатомных связей не меняют существенно температуру перехода, но приводят к принципиальному изменению его кинетики [31].

4. Взаимосвязь структуры и свойств в кристаллах $M_9\text{H}_7(\text{XO}_4)_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Несмотря на успехи, достигнутые в исследовании кристаллов семейства $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$, пока остаются значительные разногласия в интерпретации свойств суперпротонных фаз. Это связано и с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, и с проблемами получения данных о высокотемпературных фазах, а в ряде случаев с отсутствием информации об атомной структуре таких фаз вообще. До сих пор остается неоднозначной картина структурной обусловленности проводимости в кристаллах MNH_4O_4 . После выполненных в Институте кристаллографии РАН исследований структурной обусловленности суперпротонной проводимости в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [4] свойства суперпротонов, их высокая проводимость в подавляющем большинстве случаев связывались с формированием системы динамически разупорядоченных водородных связей.

В сложившейся ситуации явный интерес представляли исследования кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющихся единственным представителем состава

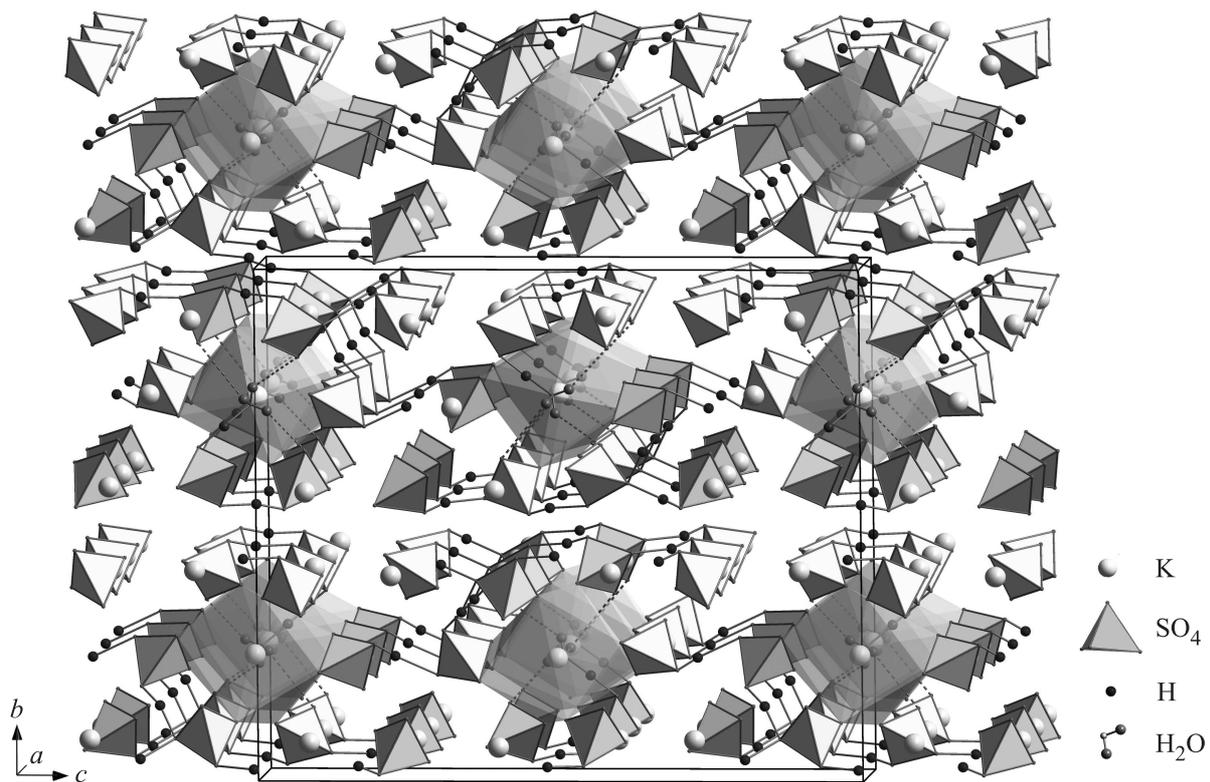


Рис. 6. Атомная структура кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при комнатной температуре. Показаны тетраэдры SO_4 и соединяющие их водородные связи, а также молекулы H_2O с разупорядоченными позициями и координационные полиэдры атомов K вблизи этих молекул.

$M_9H_7(XO_4)_8 \cdot xH_2O$. Методом импедансной спектроскопии в этих монокристаллах был обнаружен ряд аномалий, в том числе существенное повышение проводимости до $\sigma_c \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ при температуре ~ 405 К с четко выраженной анизотропией вне зависимости от скорости нагревания: $\sigma_{[100]} > \sigma_{[001]}$ [32,33].

Структурный анализ кристаллов с использованием рентгеновского и синхротронного излучения при температуре до 450 К (станция SNBL, ESRF, Гренобль) [34,35] показал, что основные изменения в атомной структуре кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при фазовом переходе связаны с диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы связей. На рис. 6 представлена атомная структура кристаллов при комнатной температуре: связанная слабыми водородными связями ($\sim 2.624(4)–3.119(3)$ Å) с окружающими тетраэдрами SO_4 молекула H_2O колеблется в полости [35]. С повышением температуры эти связи разрываются, вода диффундирует из кристалла, и образуется дополнительная позиция, которую могут занимать атомы K . В результате в высокотемпературной фазе параллельно оси a формируется канал, окруженный соединенными водородными связями тетраэдрами SO_4 , внутри которого имеются две позиции K с неполной заселенностью и возможно перемещение атомов K (рис. 7). Таким образом, в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ дополнительный вклад в

проводимость наряду с протонами вносят и ионы K , причем в проводимость вдоль оси a .

Оптические исследования и наблюдаемое по рентгеновским данным скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на $\sim 3.3\%$ показали, что аномалии проводимости в диапазоне температур 360–390 К отвечают выходу кристаллизационной воды из объема кристалла и при структурном переходе изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула соединения принимает вид $K_9H_7(SO_4)_8$ [35]. Структурный переход в этих кри-

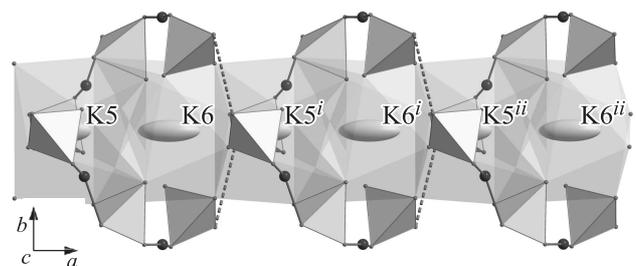


Рис. 7. Канал возможного движения атомов K в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8$ в высокотемпературной фазе. Показаны ограничивающие канал координационные полиэдры атомов K , а также окружающие их тетраэдры SO_4 .

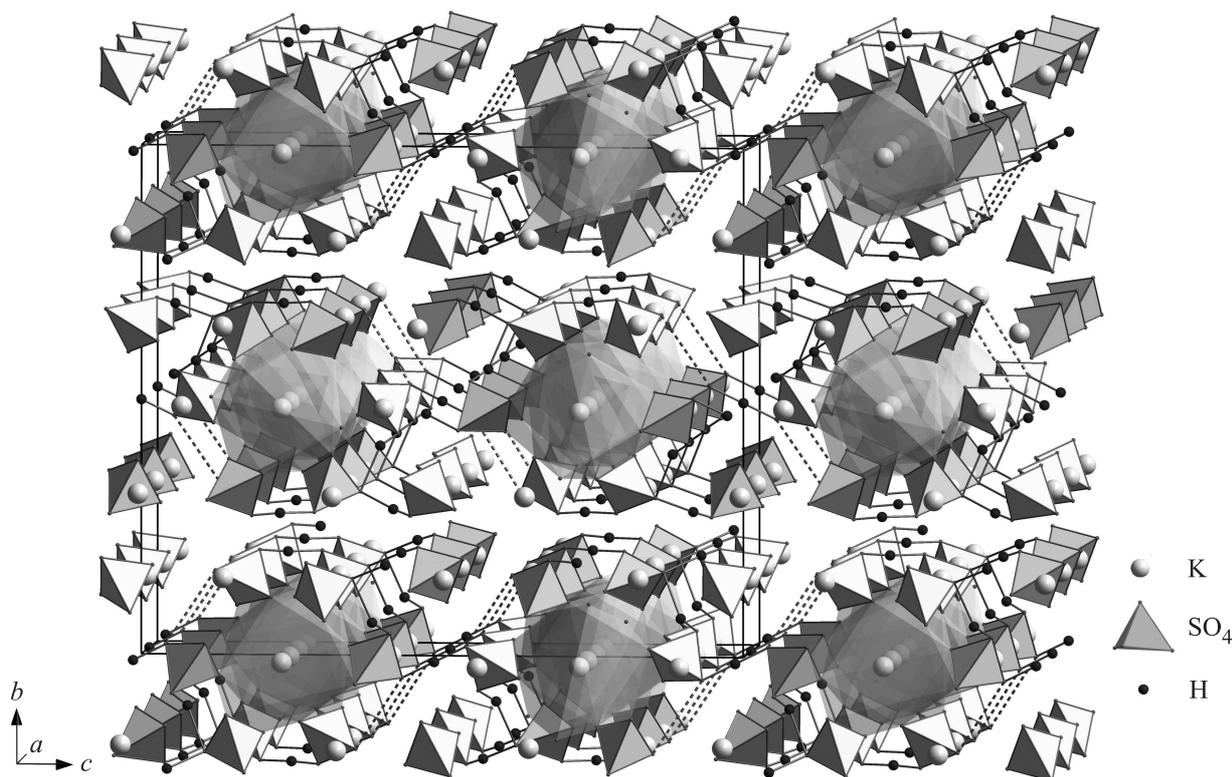


Рис. 8. Атомная структура кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8$ в высокотемпературной проводящей фазе.

сталлах примечателен и тем, что в отсутствие молекул воды между тетраэдрами SO_4 формируется новая система водородных связей (рис. 8), частично динамически разупорядоченная, с дополнительными позициями для протонов, что и обуславливает появление высокой протонной проводимости. Произшедшая перестройка связей и затрудненная обратная диффузия воды в кристалл стабилизируют высокотемпературную фазу и позволяют переохлаждать ее практически до комнатной температуры. Исследование монокристаллов твердых растворов $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ показало, что при замещении атомов калия аммонием и, как следствие, появлении дополнительных водородных связей, проводимость уменьшается на четыре порядка, что свидетельствует о снижении мобильности ионов K в каналах и одновременно об их вкладе в проводимость [36,37].

В последние годы активно исследуются смешанные системы суперпротонон-„первенцев“ $CsH_2PO_4-CsHSO_4$. В Институте кристаллографии РАН впервые была систематически исследована фазовая диаграмма тройной системы $CsH_2PO_4-CsHSO_4-H_2O$, на основании которой удалось синтезировать соединения и вырастить кристаллы $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (рис. 9) [38]. В кристаллах $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ есть позиции, занимаемые тетраэдрами SO_4 , и позиции, занимаемые тетраэдрами PO_4 . В элементарной ячейке кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$

один из тетраэдров PO_4 замещается статистически тетраэдром SO_4 , и на одну водородную связь становится меньше, в результате изменяется не только температура фазового перехода, но и его кинетика. В этой системе выращен также новый монокристалл $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ [39]. Прецизионные измерения его комплексного импеданса показали, что монокристалл переходит в суперпротонную фазу, и при относительно невысокой температуре $\sim 120^\circ C$ его

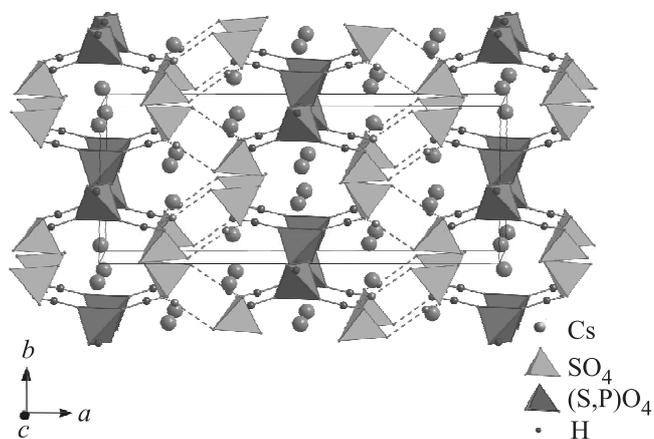


Рис. 9. Атомная структура кристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$.

проводимость достигает значения $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Полученное соединение химически устойчиво в высокотемпературной фазе и имеет воспроизводимые свойства, что представляется особенно привлекательным для практических приложений.

5. Заключение

Исследования кристаллов-суперпротонов показали, что в отличие от других водородсодержащих соединений в них при фазовых переходах изменяется система водородных связей, что обуславливает изменения физико-химических свойств и, в частности, появление высокой протонной проводимости. Уникальность этих кристаллов среди протонных проводников заключается в том, что суперпротонная проводимость связана со структурными особенностями данных соединений, а не с легирующими добавками. Полученные данные о выращенных и исследованных в Институте кристаллографии суперпротонов свидетельствуют о возможности различных структурных механизмов изменения физических свойств в этих кристаллах.

Автор выражает искреннюю благодарность Е.В. Антипову, А.Л. Васильеву, И.А. Верину, В.В. Гребеневу, В.П. Дмитриеву, Е.В. Дмитричевой, В.В. Долбининой, В.А. Коморникову, Б.И. Лазорюку, С.Н. Путилину, Е.Э. Ридеру, В.А. Сарину, А.А. Филаретову, Т.С. Черной, Д.Ю. Чернышову, Н.М. Щагиной за предоставленные образцы и помощь в получении экспериментальных данных, а также В.И. Симонову, Л.А. Мурадян, Л.А. Шувалову, А.И. Баранову, К.С. Александрову за ценные советы.

Список литературы

- [1] А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. Письма в ЖЭТФ **36**, 11, 381 (1982).
- [2] А.И. Баранов, И.П. Макарова, Л.А. Мурадян, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, В.И. Симонов. Кристаллография **32**, 3, 682 (1987).
- [3] А.И. Баранов, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. ФТТ **29**, 8, 2513 (1987).
- [4] I.P. Makarova, L.A. Shuvalov, V.I. Simonov. *Ferroelectrics* **79**, 111 (1988).
- [5] А.И. Баранов. Кристаллография **48**, 6, 1081 (2003).
- [6] А.К. Иванов-Шниц, И.В. Мулин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб (2010). Т. 2. 1000 с.
- [7] T. Norby. *Nature* **410**, 877 (2001).
- [8] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisolm, R.V. Merle. *Nature* **410**, 910 (2001).
- [9] R. Fitzgergald. *Phys. Today* **54**, 22 (2001).
- [10] J. Otomo, N. Minigawa, C. Wen, K. Eguchi, H. Takahashi. *Solid State Ionics* **156**, 357 (2003).
- [11] D.A. Boysen, T. Uda, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. *Science* **303**, 68 (2004).
- [12] G.C. Pimentel, A.L. McClellan. *The hydrogen bond*. W.H. Freeman and Co, Ltd, San Francisco (1960). 475 p.
- [13] G. Gilli, P. Gilli. *The nature of the hydrogen bond*. Oxford University Press, Oxford (2009). 318 p.
- [14] И.П. Макарова, И.А. Верин, Н.М. Щагина. Кристаллография **31**, 1 178 (1986).
- [15] И.П. Макарова, Е.Э. Ридер, В.А. Сарин, И.П. Александрова, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 4, 853 (1989).
- [16] Y. Uesu, J. Kobayashi. *Phys. Status Solidi A* **4**, 475 (1976).
- [17] D. Swain, T.N. Guru Row. *Inorg. Chem.* **47**, 8613 (2008).
- [18] I.P. Makarova, L.A. Muradyan, E.E. Rider, V.A. Sarin, I.P. Aleksandrova, V.I. Simonov. *Ferroelectrics* **107**, 281 (1990).
- [19] I.P. Makarova. *Acta Cryst. B* **49**, 11 (1993).
- [20] I.P. Makarova, I.A. Verin, K.S. Aleksandrov. *Ferroelectrics* **124**, 91 (1991).
- [21] I.P. Makarova, I.A. Verin, K.S. Aleksandrov. *Acta Cryst. B* **49**, 19 (1993).
- [22] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus. JANA-2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
- [23] Л.А. Мурадян, М.И. Сирота, И.П. Макарова, В.И. Симонов. Кристаллография **30**, 2, 258 (1985).
- [24] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, M.A. Augustyniak. *Acta Cryst. C* **49**, 430 (1993).
- [25] Y. Matsuo, S. Kawachi, Y. Shimizu, S. Ikehata. *Acta Cryst. C* **58**, 192 (2002).
- [26] Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani, H. Terauchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2804 (1990).
- [27] C.R.I. Chisolm, S.M. Haile. *Solid State Ionics* **145**, 179 (2001).
- [28] D. Swain, T.N. Guru Row. *Inorg. Chem.* **46**, 4411 (2007).
- [29] A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer, J. Ludwig. *Ferroelectrics* **369**, 108 (2008).
- [30] И.П. Макарова, Т.С. Черная, А.А. Филаретов, А.Л. Васильев, И.А. Верин, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина. Кристаллография **55**, 3, 429 (2010).
- [31] Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина, И.А. Верин, Р. Читра, Р.Р. Чудхари. Кристаллография **59**, 6, 950 (2014).
- [32] Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов. ФТТ **42** 8, 1474 (2000).
- [33] И.П. Макарова, Т.С. Черная, В.В. Гребенев, А.А. Долбинина, И.А. Верин, А.А. Симонов. Кристаллография **56**, 6, 1062 (2011).
- [34] И.П. Макарова, В.В. Гребенев, Т.С. Черная, И.А. Верин, В.В. Долбинина, Д.Ю. Чернышов, М.В. Ковальчук. Кристаллография **58**, 3, 380 (2013).
- [35] I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva, V. Dolbinina, D. Chernyshov. *Acta Cryst. B* **70**, 218 (2014).
- [36] Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина, И.А. Верин. Кристаллография **59**, 3, 387 (2014).
- [37] E.V. Dmitricheva, I.P. Makarova, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina, I.A. Verin. *Solid State Ionics* **268**, 68 (2014).
- [38] И.П. Макарова, В.В. Гребенев, В.А. Коморников, Е.В. Дмитричева, Д.А. Ксенофонтов. Кристаллография. В печати.
- [39] В.В. Гребенев, И.П. Макарова, Д.А. Ксенофонтов, В.А. Коморников, Е.В. Дмитричева. Кристаллография **58**, 6, 896 (2013).