

УДК 546.863:543.429.23

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ
В СОЕДИНЕНИИ $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$** **В.Я. Кавун, А.А. Удовенко, Н.В. Макаренко, Л.А. Земнухова, А.Б. Подгорбунский***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

*Статья поступила 2 сентября 2015 г.**С доработки — 27 октября 2015 г.*

Методами ЯМР (^7Li , ^1H) и импедансной спектроскопии исследованы ионная подвижность и проводимость в комплексе состава $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$ (**I**), имеющего слоистую кристаллическую структуру. Рассмотрен характер ионных движений в литиевой и протонной подрешетках при вариациях температуры, определены их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что доминирующим процессом в литиевой подрешетке соединения выше 350 К является диффузия ионов Li^+ . Рассмотрены возможные пути миграции ионов лития в решетке соединения. Удельная проводимость в соединении составила $\sim 2,4 \times 10^{-6}$ См/см при 393 К.

DOI: 10.15372/JSC20160404

Ключевые слова: нитратоглицинат лития, кристаллическая структура, ЯМР (^7Li , ^1H) спектроскопия, ионная подвижность, ионная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью связан с перспективностью практического их использования в качестве основы при создании различных электрохимических устройств [1, 2]. Такие материалы находят широкое применение в производстве химических источников тока: высокоемких аккумуляторов, топливных элементов и электродных материалов. Поскольку направление наших исследований связано с поиском соединений с высокой ионной проводимостью, то определенный интерес в этом плане вызывает изучение ионной подвижности в комплексах лития с органическими лигандами (аминокислотами), так как такие соединения могут оказаться (ввиду специфики ионов Li^+) хорошими ионными проводниками. Это обусловлено одним из преимуществ иона лития, а именно: обеспечением большей проводимости и плотности энергии за счет его легкости и малого размера по сравнению с другими ионами металлов [3]. В литературе имеется масса работ посвященных исследованию литиевой подвижности и проводимости в неорганических материалах [1, 4, 5]. Интерес к исследованию комплексных соединений лития с органическими катионами вызван наличием различных функциональных свойств у таких соединений, включая высокую ионную подвижность и проводимость ионов лития [6–10]. В работах [11–13] рассмотрены структуры, оптические и биологически активные свойства близких по составу (изученного в данном сообщении соединения), но разных по строению соединений $\text{LiC}_4\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_7$ [11, 12] и $\text{LiC}_2\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13]. Работы по исследованию ионной подвижности ионов лития методом ЯМР ^7Li в соединениях лития с аминокислотами в литературе практически не встречаются.

С целью поиска соединений лития с аминокислотами с высокой ионной подвижностью (проводимостью) был синтезирован комплекс $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$, результаты исследования свойств которого приводятся в данном сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза соединения (**I**) служили глицин (Reanal, Венгрия) и $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации ХЧ. Взаимодействие $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ исследовали в водном растворе препаративным путем при мольном отношении компонентов 0,5:1. Выпавшие кристаллические осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе до постоянной массы.

Рентгеновский эксперимент выполнен при 296 К на дифрактометре KAPPA APXII CCD фирмы Bruker (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $0,3^\circ$ ω -сканирование с временем экспозиции 20 с на один кадр). Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Кристаллическая структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении.

Сбор и редактирование экспериментальных данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ Apex II [14]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL/PC [15].

ИК спектры поглощения регистрировали в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ^7Li , ^1H записывали на мультаядерном спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовых частотах ν_L 116,65 МГц (для ядер ^7Li) и $\nu_L = 300,13$ МГц (для ядер ^1H) в диапазоне температур $150\text{--}410\text{ К}$ с точностью $\pm 2\text{ К}$. Расчет вторых моментов спектров ЯМР S_2 (в Гс^2) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [16]. Ошибка оценки площадей компонент спектров ЯМР при компьютерном моделировании не превышала 5%. Химические сдвиги сигналов ЯМР ^7Li , ^1H измеряли относительно водного раствора LiCl и тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ соответственно с ошибкой не более 2%.

Термические свойства изучены на установке DSC-204-F1 фирмы NETZCH в интервале температур $(200\text{--}430)\pm 1\text{ К}$ со скоростью нагревания образца 10 град./мин в атмосфере аргона. Электрофизические измерения выполнены на высокоточном комплексе, включающем в себя анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface. Методика измерений описана в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступить к обсуждению результатов анализа данных ЯМР, целесообразно рассмотреть особенности строения комплексного соединения $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$.

Данные РСА. Кристаллическая структура исследуемого комплекса ($a = 5,590(1)$, $b = 5,898(1)$, $c = 8,658(1)\text{ \AA}$, $\alpha = 92,13(3)$, $\beta = 92,79(3)$, $\gamma = 97,09(3)^\circ$, пр. гр. $P1$), описанная в работе [18], имеет слоистый характер. Слои, параллельные плоскости bc , образованы изолированными полимерными цепочками, вытянутыми вдоль оси a . Полимерные цепочки построены из молекул глицина, нитрато-групп NO_3 и катионов лития (рис. 1).

Полимерные цепочки вдоль оси b в структуре составляют стопки, в которых атомы лития расположены внутри туннелей, "стенки" которых образованы из трех атомов кислорода карбоксильных групп молекул глицина и одного атома кислорода NO_3 -группы. Атомы лития в туннелях образуют цепочки с периодом повторяемости $b = 5,898(1)\text{ \AA}$ (рис. 2).

Данные ИК спектроскопии. В ИК спектре исходного глицина наблюдаются интенсивные полосы поглощения (1625 , 1598 и 1573 см^{-1}), соответствующие ν_a и ν_s колебаниям депротонированной группы COO^- аминокислоты. В области $2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ присутствует сильная полоса поглощения с несколькими максимумами, которая принадлежит ν колебаниям группы NH_3^+ . Наличие в глицине групп COO^- и NH_3^+ указывает на цвиттер-ионное строение аминокислоты [19].

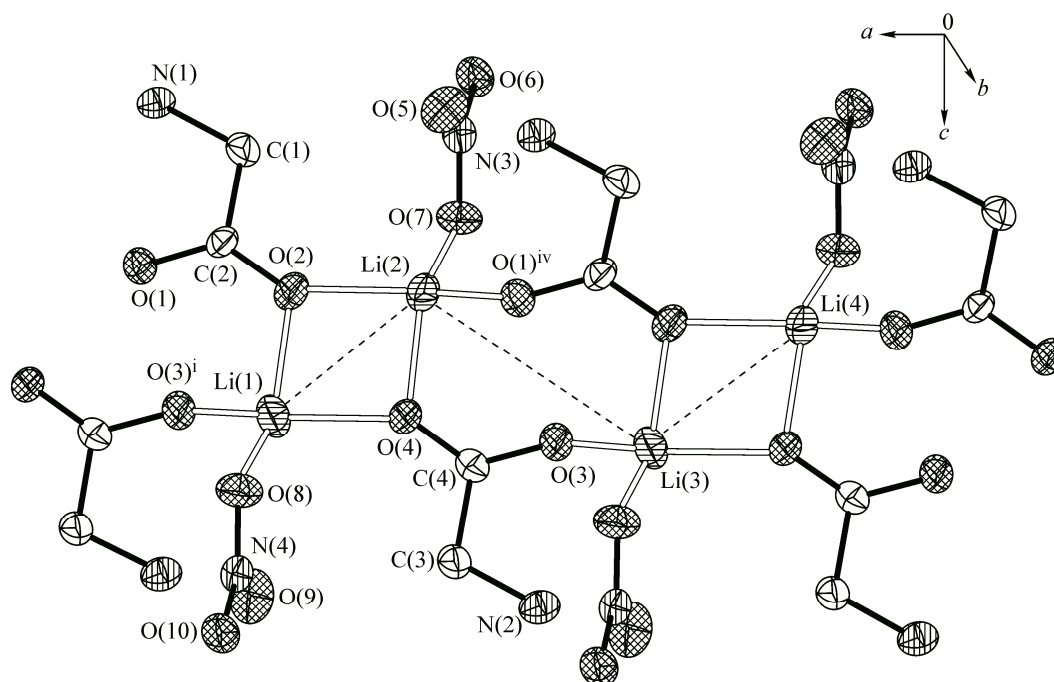


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки вдоль оси a в соединении $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$

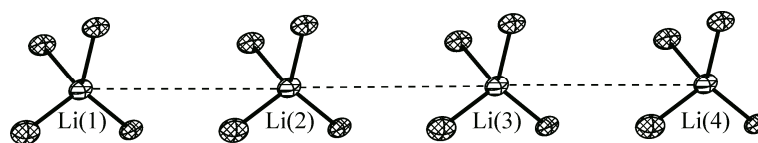


Рис. 2. Фрагмент цепочки из литиевых тетраэдров в туннелях вдоль оси b в структуре соединения **I**

В ИК спектре соединения **I** в области частот валентных колебаний NH_3^+ наряду с широкой полосой при $2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения небольшой интенсивности с максимумами при 3188 и 3068 см^{-1} . Наблюдаемый сдвиг в коротковолновую область полос поглощения группы NH_3^+ в ИК спектре комплексного соединения, вероятно, обусловлен ослаблением характера водородных связей в комплексном соединении по сравнению с водородными связями в глицине. В области карбоксильных групп появляются три полосы поглощения средней интенсивности при 1632 , 1585 и 1502 см^{-1} , что говорит об образовании связи $\text{Li}\text{--}\text{O}$ через депротонированные группы COO^- , что подтверждается данными РСА. По данным ИК спектроскопии глицин, входящий в состав комплекса, содержит депротонированную карбоксильную группу и группу NH_3^+ , что свидетельствует о сохранении цвиттер-ионного строения этой молекулы при образовании соединения $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$.

Данные ЯМР спектроскопии. Температурные зависимости формы и ширины $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^7Li комплекса **I** представлены на рис. 3. Спектры ЯМР ^7Li (спин ядра I равен $3/2$) данного соединения в области температур $170\text{--}350\text{ К}$ состоят из суперпозиции широкой центральной линии (отвечающей переходу $+1/2 \leftrightarrow -1/2$), ширина которой определяется межъядерными взаимодействиями, и расположенных по обеим сторонам от этой линии сателлитов, появление которых связано с квадрупольными эффектами первого порядка (переходы $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) [20].

Величина квадрупольного расщепления ν_Q равна $26 \pm 4\text{ кГц}$ (константа квадрупольного взаимодействия C_Q равна 52 кГц). При температуре 150 К происходит прекращение всех дина-

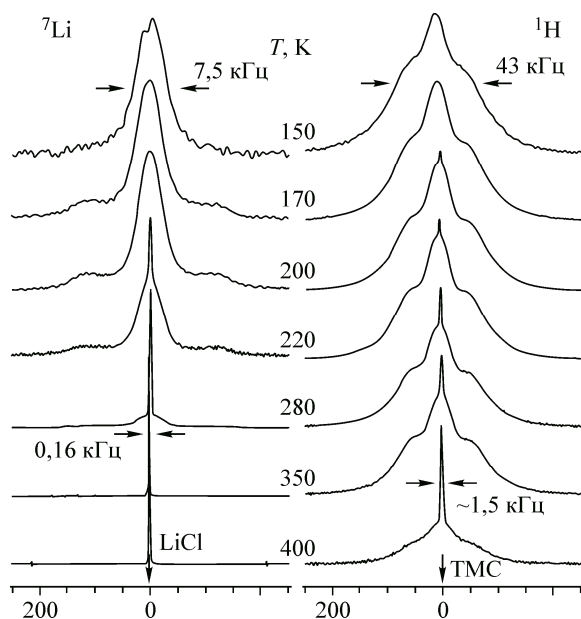


Рис. 3. Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$, ${}^1\text{H}$ соединения **I** при вариациях температуры

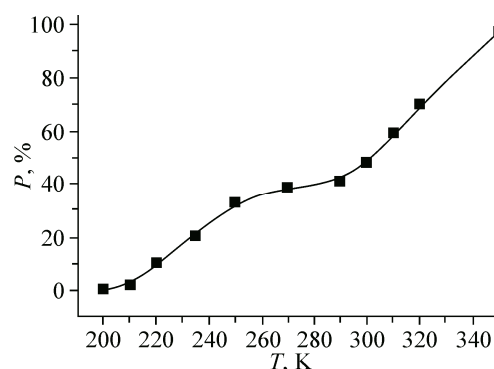


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности узкой компоненты P в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ соединения $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$

мических процессов в кристаллической решетке (локальные движения (реориентации) протон-содержащих группировок с частотой выше 10^4 Гц), величина изотропного уширения спектральной линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ достигает максимума и сателлиты не регистрируются. Ширина одиночной симметричной линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ в области температур 150—200 К составляет $\approx 7,5$ — $6,5$ кГц. Выше 210 К в спектре ЯМР ${}^7\text{Li}$ соединения **I** наряду с широкой линией регистрируется узкая компонента, ширина которой (≈ 550 Гц, см. рис. 3) указывает на появление локальной подвижности в литиевой подрешетке.

При этом обе резонансные линии имеют практически одинаковый химический сдвиг (3 м.д.). Отношение площадей этих компонент по данным компьютерного моделирования спектров ЯМР составляет $\sim 87:13$ при 220 К и $67:33$ при 250 К. Характерно, что и в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ в этой же области температур также появляется узкая компонента ($\Delta H_{1/2} \approx 0,6$ кГц), связанная с возникновением высокой подвижности в протонной подрешетке. С повышением температуры до 270 К в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ образца **I** наблюдается некоторое сужение узкой компоненты и увеличение ее интенсивности с одновременным уменьшением площади широкой линии.

В общем случае сужение линии ЯМР начинается, когда частота прыжков ионов лития (ν_c) становится соизмеримой с шириной линии для жесткой решетки. В динамически неоднородных системах (каковой является литиевая подрешетка $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$) условие сужения спектра выполняется для разных ядер при разных температурах, и в переходной области спектр ЯМР будет состоять из широкой и узкой компоненты [21], что и наблюдается в нашем случае. Интенсивность компонент отображает число атомов с разной подвижностью, а степень динамической неоднородности характеризуется протяженностью переходной области. Поскольку в области 270—290 К сужения основной линии мы практически не наблюдаем и происходит лишь некоторое уменьшение ширины узкой компоненты, то причина динамической неоднородности может быть связана как с распределением частот движения ансамбля частиц по решетке, так и со структурной неэквивалентностью атомных позиций резонирующих ядер [21].

Существование обеих компонент в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ соединения $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$ наблюдается вплоть до 350 К. В области температур 270—295 К происходит определенная стабилизация отношений интегральных интенсивностей обеих компонент ($\sim 60:40$) — рис. 4, хотя некоторое сужение узкой линии все же наблюдается. Дальнейшее увеличение числа высокоподвижных ионов лития происходит после фазового перехода, который зафиксирован по данным

ДСК в области температур 290—305 К (максимум эндоэффекта при 297,5 К). В области температур 350—370 К спектры ЯМР состоят из одиночной слегка асимметричной линии, ширина которой равна 160—140 Гц ($S_2(\text{Li}) \leq 0,03 \text{ Гс}^2$), что однозначно свидетельствует о том, что доминирующим видом ионных движений в литиевой подрешетке является диффузия ионов Li^+ .

Для оценки времени корреляции τ_c диффузии ионов лития можно использовать выражение 1, которое связывает частоту прыжков ν_c и ширину линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ [22—24]:

$$\nu_c = \alpha(\Delta H_{1/2} - \Delta H_\infty) / \{ \text{tg}[(\pi/2)((\Delta H_{1/2} - \Delta H_\infty)/(\Delta H_{\text{жр}} - \Delta H_\infty))^2] \}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{1/2}$ — ширина линии при конкретной температуре (в Гц); $\Delta H_{\text{жр}}$ — ширина линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ для жесткой решетки (в Гц); ΔH_∞ — ширина линии в случае предельного сужения при диффузии; α — постоянная, зависящая от формы линии. В нашем случае она равна ≈ 1 , так как резонансная линия при низких температурах описывается Гауссовой функцией [23, 24]. Подставляя экспериментальные значения ширины линии при 150 и 390 К, получим, что $\nu_c \approx 1,4 \times 10^7$ Гц и, следовательно, время $\tau_c = 1/\nu_c \approx 6,8 \times 10^{-8}$ с.

При дальнейшем нагревании образца (400—410 К) происходит расщепление спектра ЯМР на компоненты, что может быть связано с фазовым переходом (эндоэффект при ~ 405 К — данные ДСК) и образованием новой фазы. По данным ДСК разложение (плавление) соединения происходит выше 420 К. При охлаждении образца (410 \rightarrow 300 К) его спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ не соответствует спектру исходного (не нагретого) соединения $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$. Однако через несколько суток спектр нагретого до 410 К и охлажденного до 300 К образца полностью восстанавливается до спектра исходного соединения при 300 К. В связи с этим можно предположить, что в результате фазового перехода при ~ 405 К образовалась метастабильная фаза, которая с течением времени переходит в исходную модификацию.

Форма спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ (см. рис. 3) определяется наложением сигналов от групп NH_3 и CH_2 , образующих соответственно трех- и двухспиновую систему ядер. Группа NH_3 находится в состоянии вращательных реориентаций, ее спектр состоит из узкого центрального пика и пейковского дублета с соотношением интенсивностей 1:1 [25]. Метиленовой группе соответствует пейковский дублет с близкой величиной расщепления. Дублеты от NH_3 и NH_2 накладываются, образуя "плечи" спектра. При температуре 150 К центральный пик проявляется менее заметно, что, вероятно, следует связать со снижением частоты реориентаций группы NH_3 , трансформацией формы компоненты к спектру жесткой трехспиновой системы, в котором интенсивность центрального пика составляет 19 %, а величина расщепления увеличена [25]. Выше 210 К наряду с основными, сравнительно широкими компонентами, в спектре ЯМР регистрируется небольшая узкая линия, площадь которой до 350 К не превышает 1,5 % от общей площади спектра. При температурах 350—410 К наблюдается рост интенсивности узкого сигнала и расщепление его выше 380 К на две компоненты. При температуре 410 К сумма площадей этих компонент составляет 24 % от площади спектра, а их полуширины равны 860 и 910 Гц. Наблюдаемые ширины компонент позволяют утверждать, что в комплексе I имеет место диффузия ионов водорода, а величина интегральной интенсивности говорит о том, что в диффузии принимает участие один из протонов молекулы глицина. Увеличение интенсивности узких линий происходит за счет широкой центральной компоненты, что, вероятно, связано с переходом части молекул глицина из дипольной формы цвиттер-иона в кислую форму. Наличие двух узких компонент говорит о сравнительно сложном механизме диффузии, конкретизировать который представляется затруднительным. Возможно, один из путей диффузии представляет собой переход между формами молекулы глицина, а другой — трансляционное движение протонов по решетке. После охлаждения образца (410 \rightarrow 300 К) форма спектра ЯМР ${}^1\text{H}$ возвращается к исходной.

Учитывая особенности расположения ионов лития в структуре $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$ можно предложить два возможных пути миграции ионов лития в решетке комплекса, в котором имеются вакансии в литиевой подрешетке. Полиэдрами ионов лития являются тетраэдры, которые в структуре расположены в стопках вдоль оси b (см. рис. 2), которые можно представить (как уже говорилось) в виде туннелей. При таком рассмотрении наиболее простым путем

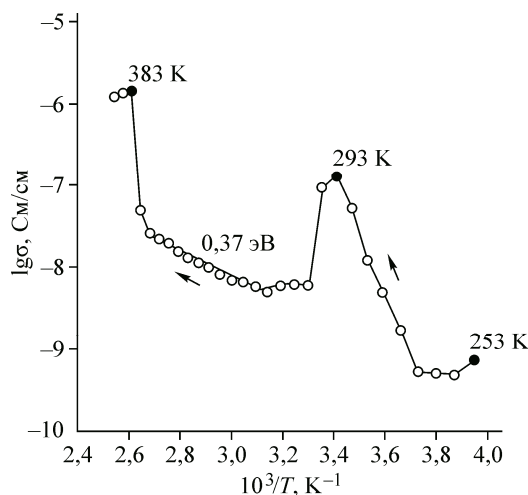


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости в $Li(NH_3CH_2COO)(NO_3)$

миграции ионов лития в решетке являются прыжки ионов Li^+ между полиэдрами LiO_4 в стопке [$Li(1) \rightarrow Li(2) \rightarrow Li(3)$ и т.д.], между которыми прямой связи нет (см. рис. 2). Однако, учитывая расстояния между ионами лития в стопке ($R(Li-Li) \approx 5,90 \text{ \AA}$), маловероятно, что диффузия ионов лития между тетраэдрами в стопке может осуществляться по такому пути.

С другой стороны можно предложить второй путь миграции ионов лития по решетке при вариациях температуры вдоль полимерной цепочки. Из рис. 1 видно, что тетраэдры LiO_4 , связанные общим

ребром $Li-O-Li$, образуют димеры, которые объединяются между собою атомами углерода карбоксильных групп. На первом этапе ион лития совершает прыжок из тетраэдра 1 в позицию вакансии иона лития в тетраэдре 2 внутри одного димера (расстояние $Li_1-Li_2 = 2,849 \text{ \AA}$) с последующим прыжком из этой позиции на вакансионное место в другом тетраэдре 3 соседнего димера (расстояние $Li_2-Li_3 = 4,039 \text{ \AA}$). Затем снова совершается прыжок иона Li^+ из тетраэдра 3 в тетраэдр 4 того же димера ($R(Li_3-Li_4) = 2,849 \text{ \AA}$) с последующим перемещением в вакантную позицию тетраэдра 5 нового димера ($R(Li_4-Li_5) = 4,039 \text{ \AA}$) и т.д. Предполагаемая схема такого перемещения иона лития показана на рис. 1 пунктиром.

Учитывая наличие диффузионных движений в соединении $Li(NH_3CH_2COO)(NO_3)$ были измерены электрофизические свойства этого соединения в диапазоне температур 253—393 К. Температурная зависимость проводимости в исследуемом соединении показана на рис. 5.

Как видно из рисунка, она носит сложный характер и для корректной интерпретации требуются дополнительные исследования с привлечением методов ДСК и РФА. Поэтому приведенный ниже анализ данных носит предварительный характер, и возможно, потребуется в дальнейшем его уточнение. Участок на аррениусовской зависимости в низкотемпературном диапазоне 270—300 К воспроизводится для разных образцов, но со сдвигом по температурной шкале. Очевидно, что предыстория подготовки образца к измерениям оказывает влияние на электропроводящие свойства кристалла. Рост ионной проводимости в области температур 253—293 К, вероятно, связан с появлением частичной диффузии в литиевой подрешетке, что подтверждается данными ЯМР. Не исключено, что на данном этапе свой вклад могут внести протоны молекул адсорбированной или захваченной образцом воды, поскольку соединение довольно гигроскопичное, и несмотря на сушку образца в сухом боксе над P_2O_5 в процессе подготовки образца к измерению оно могло поглотить небольшое количество влаги. Резкое падение проводимости происходит в узком интервале температур (293—303 К), в котором по данным ДСК наблюдается фазовый переход. При этом в области температур 270—295 К увеличения числа высокоподвижных ионов лития не наблюдается. Если предположить, что частично в области температур 253—293 К проводимость осуществлялась за счет протонов молекул адсорбированной воды, то дегидратация образца в области фазового перехода может объяснить наблюдаемое падение проводимости. Косвенным фактом подтверждения этого предположения может служить отсутствие увеличения площади узкой компоненты в спектрах ЯМР 1H в области 280—350 К (см. рис. 3), регистрация которой связана с протонами самого комплекса. При дальнейшем повышении температуры (310 → 383 К) наблюдаемый рост ионной проводимости вероятнее всего обусловлен увеличением числа высокоподвижных ионов лития и возможно нарастанием диффузионных процессов в протонной подсистеме самого соединения, из состава которого удалены молекулы воды. Вопрос о возможном вкладе поверхностной проводимости остается открытым, поскольку конфигурация образцов не позволяет провести прямое измерение поверхностной проводимости (слишком малые размеры кристаллов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЯМР ^7Li , ^1H изучена ионная подвижность в комплексном соединении $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$, которое характеризуется двумя фазовыми переходами. Установлено наличие диффузии ионов Li^+ , что может служить основанием для предположения о существовании высокой ионной проводимости в нем. Используя полученные структурные данные, рассмотрены возможные пути миграции ионов лития в структуре **I**. Температурная зависимость ионной проводимости в области 253—393 К носит сложный характер, для корректного описания которого нужны дополнительные исследования. Максимальная величина σ равна $2,38 \times 10^{-6}$ См/см при 383 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (грант № 15-П-3-011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. – СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000.
2. Gover R.K.B., Slater P.R. // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A.* – 2003. – **99**. – P. 477 – 504.
3. Кузубов А.А., Елисеева Н.С., Краснов П.О., Томилин Ф.Н., Федоров А.С. // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия.* – 2012. – **5**, № 2. – С. 209 – 215.
4. Voëhmer R., Jeffrey K.R., Vogel M. // *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* – 2007. – **50**. – P. 87 – 174.
5. Thangadurai V., Weppner W. // *Ionics.* – 2006. – **12**. – P. 81 – 92.
6. Forsyth M., Huang J., MacFarlane D.R. // *J. Mater. Chem.* – 2000. – **10**. – P. 2259 – 2265.
7. Fujinami T., Mehta M.A., Sugie K., Mori K. // *Electrochim. Acta* – 2000. – **45**. – P. 1181 – 1186.
8. Lopes L.V.S., Dragunski D.C., Pawlicka A., Donoso J.P. // *Electrochim. Acta.* – 2003. – **48**. – P. 2021 – 2027.
9. Kaus N.H., Lahazan N., Ahmad A.H. // *Polym. Adv. Technol.* – 2009. – **20**, N 3. – P. 156 – 160.
10. Rohan R., Pareek K., Cai W.W., Zhang Y.F., Xu G.D., Chen Z.X., Gao Z.Q., Dan Z., Cheng H.S. // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – **3**, N 9. – P. 5132 – 5139.
11. Shkir Mohd., Abbas Haider, Kumar Sumeet, Bhagavannarayana G., AlFaify S. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2014. – **75**, N 8. – P. 959 – 965.
12. Baran J., Drozd M., Ratajczak H., Pietraszko A. // *J. Mol. Struct.* – 2009. – **927**, N 1-3. – P. 43 – 53.
13. Кадырова Р.Г., Кабилов И.Ф., Муллахметов Р.Р. // *Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана.* – 2013. – № 215. – С. 141 – 147.
14. Bruker, APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
15. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
16. Габуда С.П., Газаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
17. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н. и др. // *Журн. неорганической химии.* – 2015. – **60**, № 5. – С. 681 – 690.
18. Baran J., Drozd M., Ratajczak H., Pietraszko A., Trzebiatowska M., Ratajczak H. // *Polish. J. Chem.* – 2013. – **77**. – P. 1561 – 1577.
19. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
20. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
21. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
22. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // *Phys. Rev.* – 1948. – **73**, N 7. – P. 679 – 712.
23. Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M. // *J. Non-Crystal. Solids.* – 1997. – **209**, N 2. – P. 122 – 136.
24. Kawamoto Y., Fujiwara J., Ichimura C. // *J. Non-Crystal. Solids.* – 1989. – **111**, N 2-3. – P. 245 – 251.
25. Andrew E.R., Bersohn R. // *J. Chem. Phys.* – 1950. – **18**. – P. 159 – 161.