

УДК 546.863:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**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 ( $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$ ) 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  $\text{Li}^+$ . 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 ( $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$ ) 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  $\text{Li}^+$ ) 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  $^7\text{Li}$  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 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $0,3^\circ$   $\omega$ -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  $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$  записывали на мультаядерном спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовых частотах  $\nu_L$  116,65 МГц (для ядер  $^7\text{Li}$ ) и  $\nu_L = 300,13$  МГц (для ядер  $^1\text{H}$ ) в диапазоне температур  $150\text{--}410\text{ К}$  с точностью  $\pm 2\text{ К}$ . Расчет вторых моментов спектров ЯМР  $S_2$  (в  $\text{Гс}^2$ ) 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  $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$  измеряли относительно водного раствора  $\text{LiCl}$  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 ( $a = 5,590(1)$ ,  $b = 5,898(1)$ ,  $c = 8,658(1)$  Å,  $\alpha = 92,13(3)$ ,  $\beta = 92,79(3)$ ,  $\gamma = 97,09(3)^\circ$ , 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  $\text{NO}_3$  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  $\text{NO}_3$ -группы. Атомы лития в туннелях образуют цепочки с периодом повторяемости  $b = 5,898(1)$  Å (рис. 2).

**Данные ИК спектроскопии.** В ИК спектре исходного глицина наблюдаются интенсивные полосы поглощения ( $1625$ ,  $1598$  и  $1573\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие  $\nu_a$  и  $\nu_s$  колебаниям депротонированной группы  $\text{COO}^-$  аминокислоты. В области  $2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  присутствует сильная полоса поглощения с несколькими максимумами, которая принадлежит  $\nu$  колебаниям группы  $\text{NH}_3^+$ . Наличие в глицине групп  $\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_3^+$  указывает на цвиттер-ионное строение аминокислоты [19].

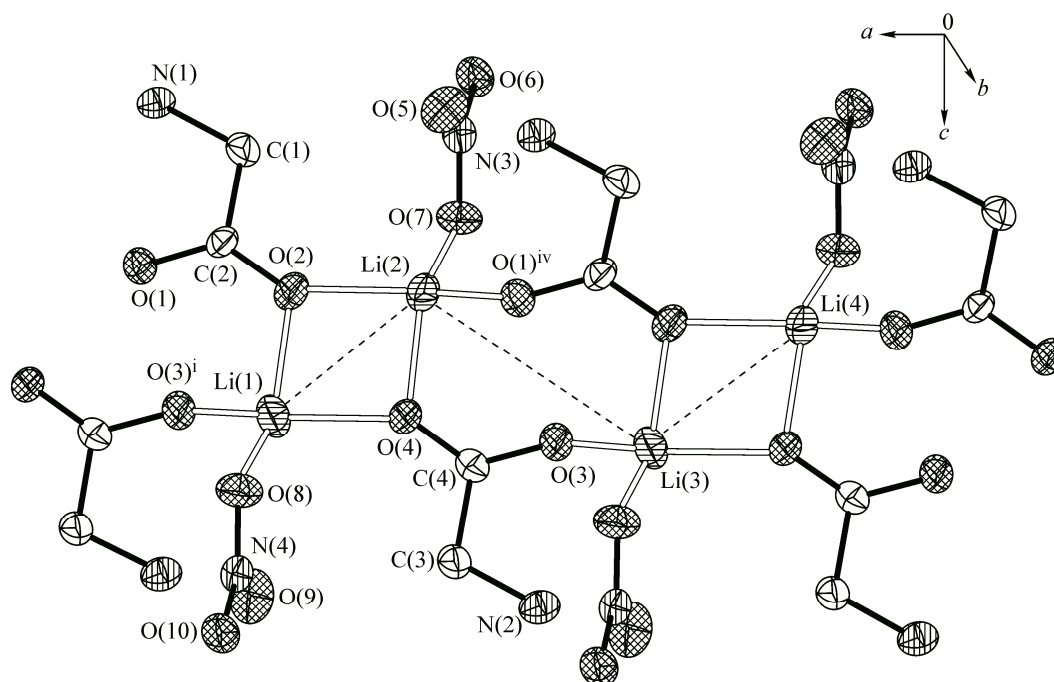


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки вдоль оси  $a$  в соединении  $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$

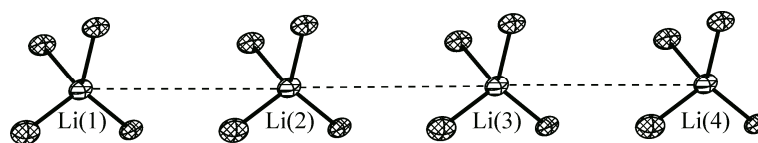


Рис. 2. Фрагмент цепочки из литиевых тетраэдров в туннелях вдоль оси  $b$  в структуре соединения **I**

В ИК спектре соединения **I** в области частот валентных колебаний  $\text{NH}_3^+$  наряду с широкой полосой при  $2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения небольшой интенсивности с максимумами при  $3188$  и  $3068\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый сдвиг в коротковолновую область полос поглощения группы  $\text{NH}_3^+$  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  $1502\text{ см}^{-1}$ , что говорит об образовании связи  $\text{Li}\text{--}\text{O}$  через депротонированные группы  $\text{COO}^-$ , подтвержденном данными РСА. По данным ИК спектроскопии глицин, входящий в состав комплекса, содержит депротонированную карбоксильную группу и группу  $\text{NH}_3^+$ , 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  $^7\text{Li}$  комплекса **I** представлены на рис. 3. Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  (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  $\nu_Q$  равна  $26 \pm 4\text{ кГц}$  (константа квадрупольного взаимодействия  $C_Q$  равна  $52\text{ кГц}$ ). При температуре  $150\text{ К}$  происходит прекращение всех дина-

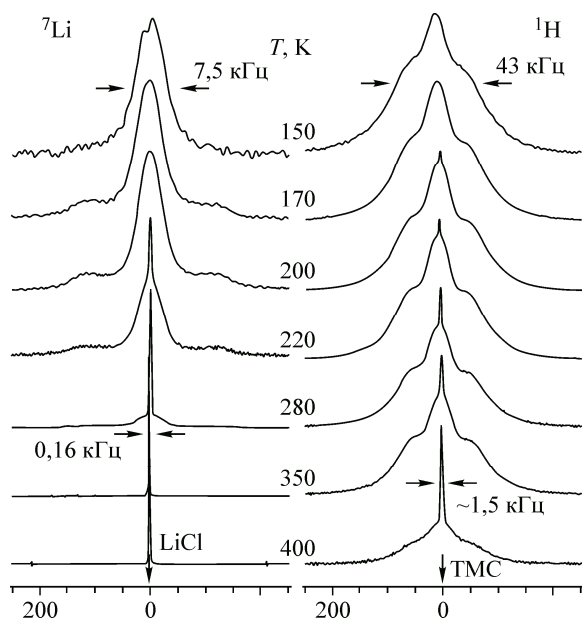


Рис. 3. Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^1\text{H}$  соединения I при вариациях температуры

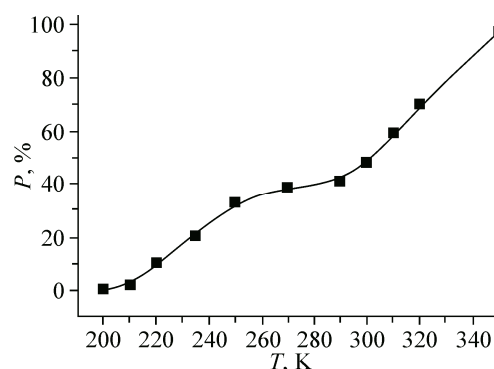


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности узкой компоненты  $P$  в спектрах ЯМР  ${}^7\text{Li}$  соединения  $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$

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 ( $\approx 550$  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 ( $\nu_c$ ) 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  $\text{Li}^+$ .

Для оценки времени корреляции  $\tau_c$  диффузии ионов лития можно использовать выражение, которое связывает частоту прыжков  $\nu_c$  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);  $\Delta H_\infty$  — ширина линии в случае предельного сужения при диффузии;  $\alpha$  — постоянная, зависящая от формы линии. В нашем случае она равна  $\approx 1$ , 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  $\sim 405$  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 (ненагретого) 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  $\sim 405$  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  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , образующих соответственно трех- и двухспиновую систему ядер. Группа  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2$  накладываются, образуя "плечи" спектра. При температуре 150 К центральный пик проявляется менее заметно, что, вероятно, следует связать со снижением частоты реориентаций группы  $\text{NH}_3$ , 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, расположенные в структуре в стопках вдоль оси  $b$  (см. рис. 2), которые можно представить (как уже говорилось) в виде туннелей. При таком рассмотрении наиболее простым путем мигра-



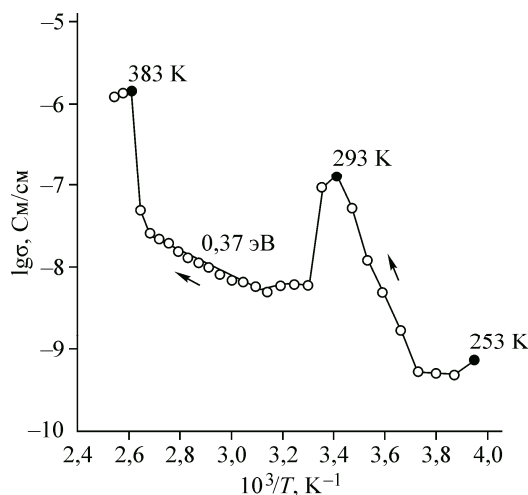


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости в  $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$

ции ионов лития в решетке являются прыжки ионов  $\text{Li}^+$  между полиэдрами  $\text{LiO}_4$  в стопке [ $\text{Li}(1) \rightarrow \text{Li}(2) \rightarrow \text{Li}(3)$  и т.д.], между которыми прямой связи нет (см. рис. 2). Однако, учитывая расстояния между ионами лития в стопке ( $R(\text{Li}-\text{Li}) \approx 5,90 \text{ \AA}$ ), 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  $\text{LiO}_4$ , связанные общим

ребром  $\text{Li}-\text{O}-\text{Li}$ , образуют димеры, которые объединяются между собой 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  $\text{Li}_1-\text{Li}_2 = 2,849 \text{ \AA}$ ) с последующим прыжком из этой позиции на вакансионное место в другом тетраэдре 3 соседнего димера (расстояние  $\text{Li}_2-\text{Li}_3 = 4,039 \text{ \AA}$ ). Затем снова совершается прыжок иона  $\text{Li}^+$  из тетраэдра 3 в тетраэдр 4 того же димера ( $R(\text{Li}_3-\text{Li}_4) = 2,849 \text{ \AA}$ ) с последующим перемещением в вакантную позицию тетраэдра 5 нового димера ( $R(\text{Li}_4-\text{Li}_5) = 4,039 \text{ \AA}$ ) и т.д. Предполагаемая схема такого перемещения иона лития показана на рис. 1 пунктиром.

Учитывая наличие диффузионных движений в соединении  $\text{Li}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{NO}_3)$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 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  $^1\text{H}$  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  $^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$  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  $\text{Li}^+$ , 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  $\sigma$  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.-Петербург. 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., Кабиров 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., Гагаринский 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.