

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ+СОЛЬ ЛИТИЯ (LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>)**

**М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов\*, Н. С. Шабанов,  
М. А. Ахмедов, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев**

УДК 539.196

*Дагестанский федеральный исследовательский центр,  
Аналитический центр коллективного пользования,  
367025, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45, Россия; e-mail: rksh83@mail.ru*

*(Поступила 2 апреля 2019)*

*Исследованы спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимерных пленок поливинилового спирта с добавками солей нитрата, перхлората и тетрафторбората лития. Показано, что микроструктура и характер динамических взаимодействий частиц в них в значительной степени зависят от природы, формы и зарядового состояния молекулярного аниона.*

**Ключевые слова:** поливиниловый спирт, нитрат лития, перхлорат лития, тетрафторборат лития, спектр комбинационного рассеяния, инфракрасный спектр поглощения, колебательная дефазировка, кристалличность.

*We studied the Raman scattering and infrared absorption spectra of polymer films of polyvinyl alcohol with additions of salts of nitrate, perchlorate, and lithium tetrafluoroborate. It is shown that the microstructure and character of the dynamic interactions of the particles in them largely depend on the nature, form, and charge state of the molecular anion.*

**Keywords:** polyvinyl alcohol, lithium nitrate, lithium perchlorate, lithium tetrafluoroborate, raman spectra, infrared absorption spectra, vibrational dephasing, crystallinity.

**Введение.** Исследования полимерных электролитов (ПЭ) приобретают возрастающий интерес в связи с большим потенциалом их практического использования в различных электрохимических устройствах [1]. Основным недостатком ПЭ — их низкая ионная проводимость. Поэтому крайне важны исследования ПЭ, направленные на выяснение механизма ионного транспорта в ПЭ и поиск путей оптимизации ионного переноса в них. Поливиниловый спирт (ПВС) служит основой для синтеза ПЭ и относится к классу полукристаллических полимеров, обладающих уникальными свойствами. ПВС имеет простое химическое строение  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ , и благодаря наличию активных ОН-групп, способных образовывать многообразные водородные связи, микроструктура ПЭ на основе ПВС может приобретать множество конфигураций [2—4].

При анализе межчастичных взаимодействий в ПЭ вообще и в системе ПВС+соль лития в частности, как правило, основное внимание уделяют изучению потенциально возможных взаимодействий катионов растворенной соли с отдельными фрагментами полимерной молекулы [5—7]. Такой интерес понятен: перенос заряда в системе ПВС+соль лития осуществляется катионами лития, поэтому важно иметь сведения о характере его взаимодействий с ближайшим окружением в ПЭ, а также с учетом полученных сведений искать пути, обеспечивающие максимальную мобильность Li<sup>+</sup> в исследуемой системе. Вопрос о роли анионов растворенной соли в формировании микроструктуры системы ПВС+соль лития и его опосредованном влиянии на транспорт катионов остается малоизученным. Что касается исследований систем ПВС+литиевая соль с молекулярным анионом, здесь остается мно-

**VIBRATIONAL SPECTRA AND ION-MOLECULAR INTERACTIONS IN THE SYSTEM POLY-VINYL ALCOHOL+LITHIUM SALT (LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>)**

**M. M. Gafurov, K. Sh. Rabadanov\*, N. S. Shabanov, M. A. Akhmedov, A. M. Amirov, Z. Yu. Kubataev** (*Dagestan Federal Research Center, Analytical Center for Collective Use, 45 M. Gadzhieva Str., Makhachkala, 367025, Russia; e-mail: rksh83@mail.ru*)

го неясного. Для систем ПВС+соль лития учет влияния анионов на микроструктуру может быть определяющим. В ряде работ (см., например, [8—11]), посвященных исследованию водно-солевых растворов солей лития, обнаружено, что молекулярный анион  $\text{ClO}_4^-$  способен образовывать водородные связи с гидроксильными группами молекул воды. При этом происходит разрушение структуры воды с образованием мономеров молекул воды, связанных с анионами посредством слабых водородных связей. Нельзя исключить аналогичные взаимодействия молекулярных анионов соли с ОН-группами ПВС в системе ПВС+соль лития. В работе [5] методом ИК спектроскопии исследованы взаимодействия атомарных катионов и анионов щелочно-галогидных солей с ПВС в его пленках из водно-солевых растворов и показано, что катионы ( $\text{M}^+$ ) образуют донорно-акцепторные связи  $\text{M}^+\dots\text{OH}$ , а анионы ( $\text{X}^-$ ) — водородные связи  $\text{OH}\dots\text{X}^-$  с ОН-группами полимера. Очевидно, что в случае систем ПВС+соль с молекулярным анионом эти процессы должны четко проявляться и в колебательных спектрах молекулярного аниона в системе ПВС+соль лития. Кроме того, на основе анализа формы контуров внутримолекулярных колебаний сложных анионов можно получить уникальную информацию о динамических взаимодействиях полимерной молекулы и сложного аниона и на этой основе создать динамическую картину строения систем ПВС+соль лития.

В настоящей работе проведен детальный анализ колебательных спектров систем ПВС+соль лития. В качестве солей лития выбраны  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , т. е. соли с общим катионом и различными молекулярными анионами. Исследование колебательных спектров указанных систем позволит выявить особенности влияния различных анионов на характер динамических взаимодействий частиц и микроструктуру систем ПВС+соль лития.

**Эксперимент.** Использован ПВС марки ВФ-17 со степенью гидролиза  $\geq 99.0\%$  и средней молекулярной массой 80000. Тригидрат перхлората лития, тетрафторборат лития (Aldrich) и нитрат лития дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводные перхлорат, тетрафторборат и нитрат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$  не менее 24 ч. В 8 %-ный водный раствор ПВС при постоянном перемешивании добавляли водный раствор соли, количество и концентрацию которого выбирали из расчета получения водно-солевого раствора с концентрацией ПВС 4 % ( $\sim 1$  моль/л) и концентрацией соли 0.01—0.20 моль/л. Из этих растворов готовили пленки толщиной 4—6 мкм методом полива на дно чашек Петри из полистирола (Cell Culture Dish, Corning) с последующей сушкой при  $20\text{—}25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Отметим, что при концентрациях  $>0.15$  моль/л пленки с тетрафторборатом и перхлоратом лития становятся белесыми, а пленки с нитратом лития остаются бесцветными и прозрачными во всем диапазоне концентраций.

Высушенные пленки фиксировались на специальном держателе образцов для ИК спектроскопии. ИК спектры полимерных пленок регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия) с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  и усреднением 128 сканирований в интервале  $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ .

Измерения спектров КР проводились на конфокальном КР-микроскопе Senterra (Bruker, Германия). Технические характеристики конфокального КР-спектрометра-микроскопа SENTERRA-785: лазер 532 нм (мощность до 20 мВт) и лазер 785 нм (мощность до 100 мВт); спектральный диапазон  $50\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ ; время регистрации одного спектра до 10 мин.

Для получения истинных контуров полос проводилось разделение исходных сложных контуров полос спектров на индивидуальные составляющие, форма которых аппроксимировалась кривыми вида свертки функций Гаусса и Лоренца. Подгонку расчетных кривых к исходному спектру с минимизацией абсолютной ошибки проводили по методу Левенберга—Маркварта. Погрешность между расчетной и реальной кривой 5—10 % в зависимости от отношения сигнал/шум исходного спектра. Процедуры реализованы в программном пакете OPUS 6.0.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 и 2 представлены ИК и КР спектры пленок ПВС, отлитых из водного раствора, содержащих нитрат, перхлорат и тетрафторборат лития в различных концентрациях. Для обеспечения возможности сравнительного анализа наблюдаемых в колебательных спектрах изменений при вариации концентрации растворенной соли спектры нормированы по интенсивности в максимуме полосы валентных колебаний С—Н-связей  $\nu_{\text{CH}} \sim 2910\text{ см}^{-1}$ . Для исследуемых систем наибольший интерес представляют область  $2750\text{—}3750\text{ см}^{-1}$ , где имеется полоса валентных колебаний гидроксильных групп ( $3100\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ ), область  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания С—Н-связей, а также область  $700\text{—}1150\text{ см}^{-1}$ , в которой наблюдается структурно-чувствительная к допированию различными солями полоса поглощения с максимумом при  $\sim 1090\text{ см}^{-1}$ , относимая к колебаниям С—О-связи в группе СОН.

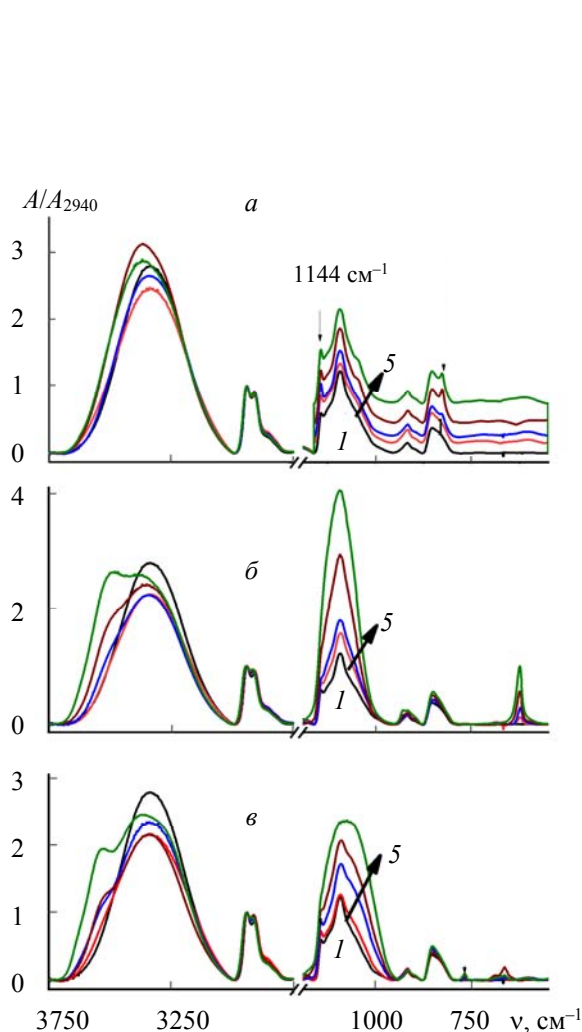


Рис. 1. ИК спектры поглощения в областях 2750—3750 и 870—1160  $\text{cm}^{-1}$  пленок ПВХ, отлитых из 4%-ного водного раствора с добавками солей  $\text{LiNO}_3$  (а),  $\text{LiClO}_4$  (б) и  $\text{LiBF}_4$  (в) концентраций  $x = 0$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4) и 0.20 моль/л (5)

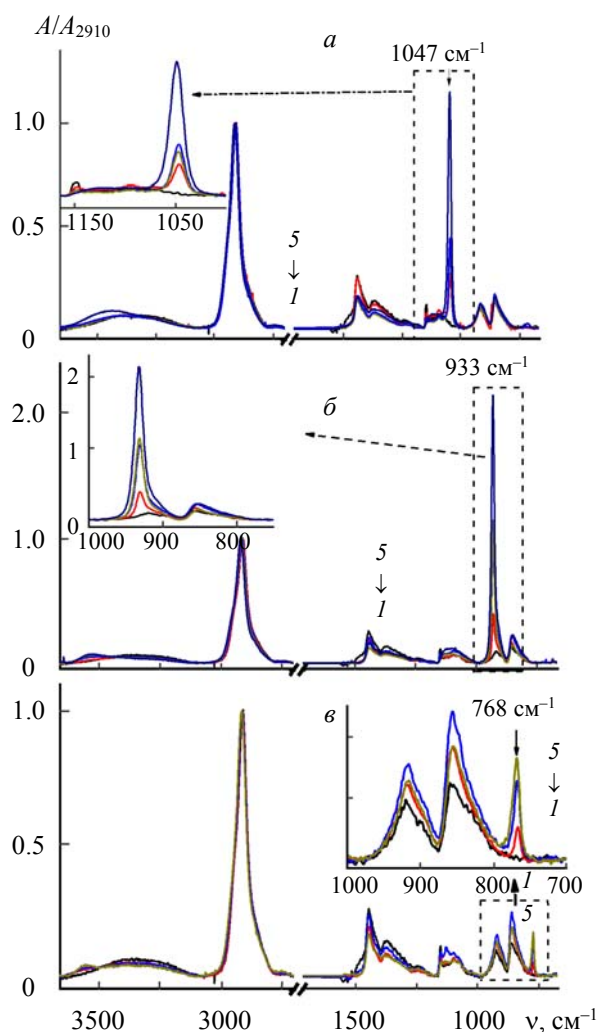


Рис. 2. Спектры КР пленок ПВХ с добавками солей  $\text{LiNO}_3$  (а),  $\text{LiClO}_4$  (б) и  $\text{LiBF}_4$  (в) концентраций  $x = 0$  (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.15 (4) и 0.20 моль/л (5); на вставках — спектры КР в области полностью симметричных валентных колебаний  $\nu_1$  нитрат- (а), перхлорат- (б) и тетрафторборат (в) ионов

Как видно из рис. 1, с ростом концентраций солей полосы ИК поглощения валентных колебаний гидроксильных групп претерпевают существенные изменения, характер которых зависит от типа аниона литиевой соли в системе ПВХ+соль лития. Для системы ПВХ+ $\text{LiNO}_3$  интегральная интенсивность полосы О–Н-колебания с ростом концентрации соли возрастает при одновременном смещении ее максимума в высокочастотную сторону. Дополнительных полос или заметного изменения формы колебательной полосы не наблюдается.

Вопросы влияния растворенной соли на полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в различных спиртах исследованы достаточно подробно [12, 13], и подобные изменения связаны с влиянием катионов растворенной соли на ОН-группы спиртов и возможным образованием между ними донорно-акцепторных связей. В случае систем ПВХ+соль лития также не можем отрицать возможности взаимодействия катионов лития и ОН-групп спирта по указанной выше схеме. Отметим, что в литиевых солях в любом случае сохраняется содержание воды, хоть и в меньших количествах. Поэтому, говоря о взаимодействии анионов с гидроксильными группами в системе ПВХ+соль лития, следует разделять взаимодействия анионов с ОН-группами воды и ПВХ. Поскольку спектрально эти взаимодействия разделить невозможно, условно допускаем такую одностороннюю ин-

терпретацию взаимодействий молекулярного аниона с ОН-группами исследуемых систем. Вместе с тем в рамках лишь данной концепции трудно объяснить различия поведения колебательной полосы О–Н-связи в ИК спектрах систем ПВС+соль лития, анализируя спектры с различными анионами. Как видно, для систем, содержащих анионы квазисферической формы ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ), в отличие от  $\text{PVC}+\text{LiNO}_3$  с высокочастотной стороны полосы О–Н-связи наблюдается дополнительная полоса, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации соли. Полагаем, что появление дополнительной компоненты связано со взаимодействием анионов с ОН-группами ПВС по аналогичной схеме, которая имеет место в водно-солевых растворах [8]. В пользу этого предположения свидетельствуют разные частоты этой полосы в ИК спектре  $\nu \sim 3508 \text{ см}^{-1}$  для системы  $\text{LiClO}_4\text{-PVC}$  и  $\nu \sim 3545 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiBF}_4\text{-PVC}$ . Дополнительным аргументом, подтверждающим, что взаимодействие анионов осуществляется именно через атом водорода в ОН-группе, является то, что полоса колебания С–Н-связи практически не чувствительна ни к концентрации растворенной в ПВС соли, ни к типу аниона. Кроме того, при больших концентрациях в спектрах исследуемых систем четко регистрируется запрещенная для свободных анионов полоса, отвечающая полностью симметричным внутренним колебаниям анионов. Это возможно, если локальная симметрия молекулярного аниона претерпевает существенное искажение, т. е. имеет место его взаимодействие с другими частицами системы. Наконец, в рамках предлагаемой модели взаимодействия анионов соли с ПВС можно объяснить и характер структурных изменений в системе ПВС+соль лития.

Известно [6, 14], что при кристаллизации ПВС в его ИК спектре на фоне интенсивной широкой полосы колебаний С–О появляется узкая полоса при  $1144 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой растет с увеличением кристалличности. Это позволяет использовать компоненты данной сложной полосы для определения степени кристалличности образцов по результатам ИК спектроскопических измерений. Как видно из рис. 1, в области  $870\text{—}1160 \text{ см}^{-1}$  для пленок ПВС с добавками солей лития интенсивность полосы кристалличности  $\sim 1144 \text{ см}^{-1}$  уменьшается с ростом содержания соли. Это изменение неодинаковое, например, в ПВС с  $\text{LiClO}_4$  уже при низких концентрациях данная полоса обнаруживается в виде плеча в области  $1144\text{—}1150 \text{ см}^{-1}$  на фоне крыла высокоинтенсивной полосы. Корректно оценить кристалличность ПВС в пленках с перхлоратом и тетрафторборатом лития невозможно в силу искажения спектра ПВС асимметричными валентными колебаниями  $\nu_3(F_2) \text{ ClO}_4^-$  ( $\sim 1115 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_3(F_2) \text{ BF}_4^-$  ( $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ ). В ПВС с  $\text{LiNO}_3$  эта полоса четко различима вплоть до максимальной концентрации соли, хотя ее интенсивность практически не зависит от концентрации соли.

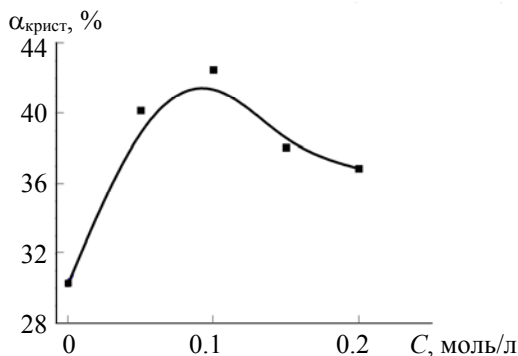


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности для пленок ПВС, полученных из водных растворов полимера с добавкой солей, от концентрации соли

Степень кристалличности ПВС в пленках с  $\text{LiNO}_3$  определяли из ИК спектров (рис. 3). Для этого использовали установленную в [14] зависимость между степенью кристалличности ПВС  $\alpha$ , определяемой методом рентгеновской дифракции, и отношением интенсивностей полос поглощения ПВС при  $1144$  и  $1094 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{1144}/A_{1094}$ ):

$$\alpha(\%) = -13/1 + 89.5(A_{1144}/A_{1094}).$$

Базовая линия проведена через минимумы кривой поглощения, расположенные по краям рассматриваемого спектрального интервала.

Если предлагаемая модель взаимодействия анионов соли с ОН-группами ПВС имеет место, то очевидно, что эти взаимодействия должны отразиться и на характере релаксации колебательных возбуждений молекулярных анионов в системе ПВС+соль лития. Для этого проведен детальный анализ контуров колебательных полос, отвечающих внутренним колебаниям  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , в спектрах КР систем ПВС+соль лития при различных концентрациях.

Полносимметричное внутреннее колебание сложного аниона обладает высокой чувствительностью к ближайшему порядку кристаллического окружения и может служить чувствительным индикатором изменения локальной структуры. Говоря об уширении линий КР, имеем в виду главным образом явление колебательной релаксации. Известно, что форма контура изотропной линии в спектре КР обусловлена релаксацией колебательно-возбужденных состояний вследствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Процессы колебательной релаксации делятся на адиабатические и неадиабатические [15—17]. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки.

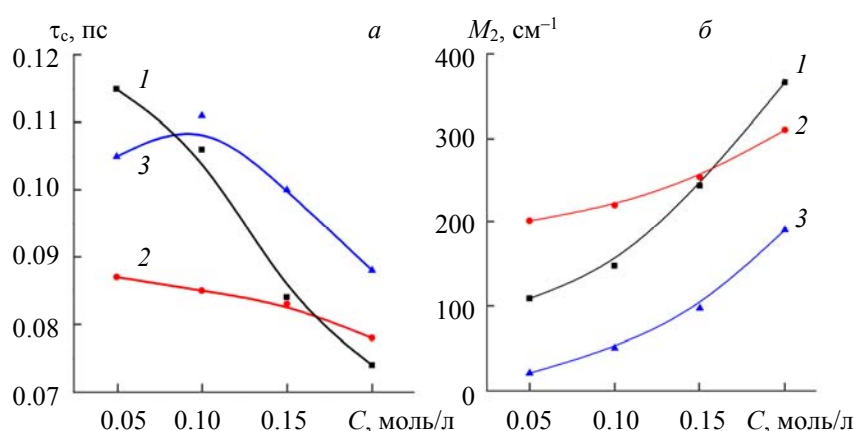


Рис. 4. Зависимость времени дефазировки (а) и второго спектрального момента (б) для пленок ПВС, полученных из водных растворов полимера с добавкой солей  $\text{Li}+\text{A}$  ( $\text{A} = \text{NO}_3$  (1),  $\text{ClO}_4$  (2),  $\text{BF}_4$  (3)), от концентрации соли

**Т а б л и ц а 1.** Спектральные и релаксационные характеристики колебаний  $\nu_1(\text{A}_1')$  анионов по спектрам КР при комнатной температуре

Система	PVA+LiNO <sub>3</sub>				PVA+LiClO <sub>4</sub>				PVA+LiBF <sub>4</sub>			
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.05	0.10	0.15	0.20	0.05	0.10	0.15	0.20
$C$ , моль/л	0.05	0.10	0.15	0.20	0.05	0.10	0.15	0.20	0.05	0.10	0.15	0.20
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	1046.1	1046.7	1047	1048.5	931.3	931.5	932	932.6	766.6	767.5	768	768.6
$\delta$ , $\text{cm}^{-1}$	12.3	13.13	13.2	15.2	11.54	11.61	11.8	12.9	8.96	10.1	11.1	11.7
$M_2$ , $\text{cm}^{-1}$	108.8	147.8	243.6	366.3	201.7	220.2	253.9	310.1	20.9	50.5	97.5	190.5
$\tau_v$ , $10^{-12}$ с	1.2	1.11	1.03	0.88	1.16	1.14	1.09	0.99	1.73	1.5	1.3	1.17
$\tau_c$ , $10^{-12}$ с	0.115	0.106	0.084	0.074	0.087	0.085	0.083	0.078	0.105	0.111	0.1	0.09
$\delta_h$ , $\text{cm}^{-1}$	4.05	5.33	7.4	9.95	6.33	6.79	7.73	8.92	0.3	1.5	3.9	6
$\delta_i$ , $\text{cm}^{-1}$	9.2	8.92	7.56	7.25	7	6.7	6.2	6.2	8.8	9.1	8.3	7.4

Спектральные (частота  $\nu$ , полуширина  $\delta$  и второй спектральный момент  $M_2$ ) и колебательно-релаксационные (время колебательной релаксации  $\tau_v$ , время дефазировки  $\tau_c$ , вклады однородного  $\delta_h$  и неоднородного  $\delta_i$  уширения) характеристики, определенные по методу [17—20], приведены в табл. 1 и на рис. 4. Время дефазировки определяет продолжительность возмущений в жидкости и особенно чувствительно к изменениям взаимодействий между рассматриваемой частицей и ее окружением. Если время дефазировки мало, то система характеризуется подвижным окружением со слабым, неспецифичным взаимодействием (однородное уширение). При медленной дефазировке ( $\tau_c \rightarrow \infty$ ) для системы характерна жесткая квазирешетка; сильные, специфические, направленные взаимодействия (неоднородное уширение). Второй спектральный момент возрастает, если столкновения между частицами среды быстрые и сильные и возмущения затрагивают отталкивательную ветвь потенциала

межчастичных взаимодействий. Уменьшение второго спектрального момента означает доминирование сил притяжения в результате образования кратковременной связи между частицами. Увеличение скорости дефазировки  $\tau_c^{-1}$  и второго спектрального момента  $M_2$  свидетельствует о прочности водородной связи анионов с ОН-группами ПВС и воды [21, 22], содержащейся в пленке. Это означает, что характер динамических взаимодействий молекулярных анионов с ОН-группами в системах ПВС+соль лития зависит как от природы аниона, так и от концентрации растворенной соли.

**Заключение.** Показано, что микроструктура и характер динамических взаимодействий частиц в системах ПВС+соль лития в значительной степени зависят от природы, формы и зарядового состояния молекулярного аниона. Поскольку речь идет о взаимодействии молекулярного аниона с отдельными фрагментами полимерной молекулы, вопрос о способности таких взаимодействий существенно “заморозить” подвижность анионной подсистемы и тем самым ослабить влияние аниона на перенос заряда катионами металла в сложных полимерных электролитах имеет важное значение. Поэтому сравнительные исследования серии полимерных электролитов с общим катионом и анионами, различающимися по форме, размеру и зарядовому состоянию, способствуют оптимизации ионопроводящих свойств исследуемых систем и, на наш взгляд, имеют хорошие перспективы для развития.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

- [1] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir. *J. Sci.: Adv. Mater. Devised*, **3**, N 1 (2018) 1—17
- [2] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, Z. Xie. *Prog. Polym. Sci.*, **34**, N 9 (2009) 969—981
- [3] J. Maiti, N. Kakati, S. H. Lee, B. Viswanathan, Y. S. Yoon. *J. Power Sources*, **216** (2012) 48—66
- [4] S. Reiter, R. Mongrain, M. Abdelali, J. C. Tardif. In “Polymers at Cryogenic Temperatures”, Berlin Heidelberg, Springer (2013) 147—159
- [5] С. А. Загорская, О. Н. Третинников. *Высокомолекулярное соединение*, **61**, N 1 (2019) 24—32
- [6] И. Ю. Просанов, Н. В. Булина, К. Б. Герасимов. *ФТТ*, **55**, № 1 (2013) 2016—2019
- [7] K. S. Lee, S. Maurya, Y. S. Kim, C. R. Kreller, M. S. Wilson, Larsen, R. Mukundan. *Energy Environ. Sci.*, **11**, N 4 (2018) 979—987
- [8] Y. Chen, Y.-H. Zhang, L.-J. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 537—542
- [9] N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova. *J. Mol. Liq.*, **31** (2002) 96—97
- [10] Y. H. Zhang, C. K. Chan, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5956—5962
- [11] H. Kanno, J. Hiraishi. *Chem. Phys. Lett.*, **83** (1981) 452—454
- [12] И. С. Перелыгин. *Опт. и спектр.*, **13**, № 3 (1967) 353—359
- [13] А. А. Липовский, Т. А. Демьянова. *Журн. прикл. спектр.*, **9**, № 2 (1968) 239—244
- [14] О. Н. Третинников, С. А. Загорская. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 4 (2012) 538—543
- [15] О. Н. Третинников, С. А. Загорская. *J. Appl. Spectr.*, **79** (2012) 521—526
- [16] С. А. Кириллов. *Динамические свойства молекул и конденсированных систем*, Ленинград, Наука (1988) 190—227
- [17] S. A. Kirillov. *J. Mol. Liq.*, N 76 (1998) 35—95
- [18] М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, Н. С. Шабанов, О. Н. Третинников, А. М. Амиров, С. Х. Гаджимомедов. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 5 (2017) 684—690 [M. M. Gafurov, K. Sh. Rabadonov, N. S. Shabanov, O. N. Tretinnikov, A. M. Amirov, S. Kh. Gadjimagedov. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 744—750]
- [19] Т. Като. *J. Chem. Phys.*, **84**, N 6 (1986) 3409—3417
- [20] М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. Р. Алиев, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев. *Журн. структ. химии*, **56**, № 3 (2015) 457—461
- [21] М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев, М. Г. Какаганов. *ФТТ*, **57**, № 10 (2015) 2011—2015
- [22] И. С. Перелыгин, Г. П. Михайлов. *Хим. физика*, **12**, № 2 (1993) 76—80
- [23] И. С. Перелыгин, Г. П. Михайлов. *Хим. физика*, **10**, № 9 (1991) 1179—1182