



# ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ



НАУКА  
— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 516, 2024

---

## ХИМИЯ

- Термоиндуцированное превращение *трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот  
*Т. П. Алейникова, М. А. Ваниев, А. А. Селезнев, В. А. Навроцкий, И. А. Новаков* 3
- Синтез сферических микрочастиц  $\text{LiFePO}_4$  с инкапсулированными углеродными нанотрубками для высокомоощных литий-ионных аккумуляторов  
*А. В. Бабкин, О. А. Дрожжин, А. В. Кубарьков, Е. В. Антипов, В. Г. Сергеев* 8
- 

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Изменение фазового состава и морфологии частиц при старении осадков титаносиликатов щелочных металлов  
*Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина, А. И. Николаев, С. В. Виноградова* 21
- 

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Развитие прикладного варианта теории кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла для обработки данных термического анализа. Температуры и энтальпии плавления изотопов германия  
*А. М. Кутын, А. Д. Плехович, В. А. Гавва, А. Д. Буланов* 30
- Структура гуматов в водных растворах и их биологическая активность  
*Г. Н. Федотов, С. А. Шоба, И. В. Горепекин, Т. А. Грачева, А. В. Качалкин, У. А. Конкина, Д. А. Ушкова* 39
- Мультиплетные релаксационные  $\alpha$ -переходы во фторуретановом покрытии после климатического старения  
*М. П. Лебедев, О. В. Старцев, Т. В. Коваль, И. М. Велигодский* 45
- Особенности электронного строения  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3$   
*К. А. Лысенко, Д. М. Ройтерштейн, Д. А. Бардонов, М. Е. Миняев* 52
-

# CONTENTS

---

Volume 516, 2024

---

## CHEMISTRY

Thermally Induced Transformation *tert*-Butyl Peroxyethyl Esters of Carboxylic Acids

*T. P. Aleinikova, M. A. Vaniev, A. A. Seleznev, V. A. Navrotsky, I. A. Novakov* 3

Synthesis of Spherical LiFePO<sub>4</sub> Microparticles with Encapsulated Carbon Nanotubes for High-Power Lithium-Ion Batteries

*A. V. Babkin, O. A. Drozhzhin, A. V. Kubarkov, E. V. Antipov, V. G. Sergeyev* 8

---

## CHEMICAL TECHNOLOGY

The Change of Phase Composition and the Morphology of Particles of Hydrothermal Titanosilicate Precipitates During Their Aging

*L. G. Gerasimova, E. S. Shchukina, A. I. Nikolaev, S. V. Vinogradova* 21

---

## PHYSICAL CHEMISTRY

Development of an Applied Variant of the Kolmogorov–Johnson–Mehl Theory of Crystallization for Processing Thermal Analysis Data. Temperatures and Enthalpies of Melting Germanium Isotopes

*A. M. Kutin, A. D. Plekhovich, V. A. Gavva, A. D. Bulanov* 30

The Structure of Humates in Aqueous Solutions and Their Biological Activity

*G. N. Fedotov, S. A. Shoba, I. V. Gorepekin, T. A. Gracheva, A. V. Kachalkin, U. A. Konkina, D. A. Ushkova* 39

Multiplet Relaxation Transitions in Fluorurethane Coating after Climate Aging

*V. P. Lebedev, O. V. Startsev, T. V. Koval, I. M. Veligodsky* 45

Features of Electronic Structure of ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)LuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>

*K. A. Lyssenko, D. M. Roitershtein, D. A. Bardnov, M. E. Minyaev* 52

---

УДК 541.124

# ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ *трет*-БУТИЛПЕРОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2024 г. Т. П. Алейникова<sup>1,\*</sup>, М. А. Ваниев<sup>1</sup>, А. А. Селезнев<sup>1</sup>, В. А. Навроцкий<sup>1</sup>,  
академик РАН И. А. Новаков<sup>1</sup>

Поступила 28.12.2023 г.  
После доработки 06.06.2024 г.  
Принято к публикации 14.06.2024 г.

Исследованы особенности термолиза *трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот  $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ . На основании идентификации продуктов реакции и анализа кинетических параметров впервые доказан факт одновременного превращения четырех связей (O–O, C–O, C–C и C–H) в молекуле эфира с образованием двух молекул  $[\text{RC}(\text{O})\text{OH}$  и  $\text{CO}]$  и двух свободных радикалов  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_3]$ , которые в условиях эксперимента не вступают в реакцию перекрестного обрыва, а отрывают атом водорода от растворителя. Свидетельством согласованного (одновременного) превращения четырех связей являются низкие (по сравнению с энергией диссоциации связей) значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, а также отрицательные величины энтропии активации.

**Ключевые слова:** *трет*-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот, согласованный распад, термоиндуцированное воздействие

DOI: 10.31857/S2686953524030017 EDN: ZJPGLC

## ВВЕДЕНИЕ

Эфиры  $\alpha$ -оксиалкилпероксидов известны давно [1] и по-прежнему интересуют исследователей в качестве генераторов свободных радикалов, инициирующих вулканизацию насыщенных эластомеров, а эфиры метакриловой кислоты эффективны в качестве сомономеров и инициаторов радикальной полимеризации [2].

Особый интерес представляют реакции термолиза *трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот (ТБПЭ) с фиксированным *трет*-бутилпероксиэтильным радикалом и изменяющимся ацильным фрагментом  $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$  (1-адамантил) и  $\text{C}_6\text{H}_5$ , которые обсуждались в работе [3]. В ряду упомянутых эфиров наблюдается изокинетическая компенсационная зависимость, свидетельствующая о неизменности механизма согласованного распада O–O- и C–O-связей, основанного на относительно низких величинах энергии активации, отрицательных значениях энтропии активации (за ис-

ключением  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) и независимости константы скорости распада от вязкости среды.

Механизм их термолиза, предложенный в работе [3], следует считать гипотетическим, потому что он не объясняет причину изменения валентности третичного атома углерода с образованием монооксида углерода, хотя этот оксид является одним из основных продуктов термолиза обсуждаемых молекул (схема 1).

На основании вышеизложенного возникла необходимость более детального анализа структуры ТБПЭ с дополнительным акцентом на незамеченный ранее в работе [3] реакционный центр, которым представляется третичный атом углерода и связанный с ним атом водорода. Можно предположить, что этот водород, “окруженный” четырьмя атомами кислорода, два из которых в пероксидной группе и два

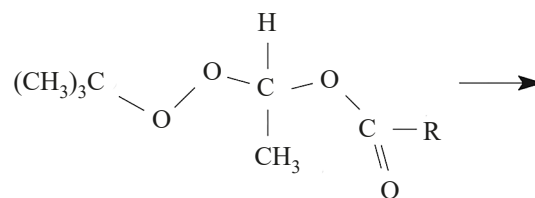


Схема 1

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, Россия

\*E-mail: aleynikova\_tp@vstu.ru

в сложноэфирной (один из них карбонильный), не остается безучастным к нековалентному взаимодействию. Предполагается, что он должен участвовать в организации нековалентной связи с кислородом (но с каким?), и это не может не проявиться при термоллизе эфиров. В соответствии с вышеизложенным целью данного исследования является анализ структуры ТБПЭ и ее влияния на механизм термического превращения пероксидов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТБПЭ  $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$  (1),  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (2),  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (3),  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (4),  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  (5),  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$  (1-адамантил) (6) и  $\text{C}_6\text{H}_5$  (7) получены по реакции  $\alpha$ -хлорэтил-*трет*-бутилпероксида с триэтиламиновыми комплексами карбоновых кислот в растворе хлороформа, описанной в работе [1]. Термический распад пероксидов проводили в гексадекане марки “ч. д. а.” с массовой долей основного вещества не менее 99%. Анализ продуктов термического разложения ТБПЭ осуществляли методами, описанными в работе [3].

Кинетику термического распада соединений 1–7 в растворе гексадекана (концентрация пероксида 0.05–0.20 моль л<sup>-1</sup>) изучали в интервале температур 383–413 К. Кинетический контроль за ходом реакции осуществляли по двум параметрам: по расходу активного кислорода методом иодометрического титрования и по накоплению соответствующей кислоты потенциометрическим титрованием 0.01 н раствором КОН в этаноле. В результате установлено, что реакции термоллиза ТБПЭ характеризуются кинетическим уравнением первого порядка, а температурная зависимость константы скорости термоллиза, например, пероксида 1, принимает вид:  $k = 1.58 \cdot 10^8 \cdot e^{-92000/RT}$  — и практически не изменяется в интервале концентраций 0.05–0.20 моль л<sup>-1</sup>. Это значит, что термоллиз ТБПЭ не осложняется их индуцированным распадом под действием образующихся радикалов, а продукты реакции не оказывают влияния на ее скорость. Энтропию активации рассчитывали по формуле:

$$\Delta S = 2.303R(\lg A - \lg T - 10.75).$$

Квантовохимический расчет структур ТБПЭ 1–7, являющихся гомологами и отличающихся заместителями в ацильной части, проводи-

ли на примере пероксида 1 с полной оптимизацией геометрии молекулы в газовой фазе гибридным методом функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-311++G (df, P) (пакет прикладных программ *Gaussian 16. Revision C. 01*). Конформационный анализ молекулы пероксида 1 осуществлялся путем искусственного поворота торсионного угла C2–O5–O6–C7 (рис. 1) с шагом 1° с фиксацией значения данного угла и расчетом энергии молекулы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение наиболее устойчивого конформера пероксида 1 с нумерацией атомов, принятой в данной работе, представлено на рис. 1. Минимальное значение полной энергии конформера соответствует торсионному углу C2–O5–O6–C7, равному  $175.5^\circ \pm 0.2^\circ$ . Относительная энергия следующего по стабильности конформера составляла 20.8 кДж моль<sup>-1</sup>.

Квантово-химический анализ структур ТБПЭ показал, что их свободное вращение в области значений торсионного угла 90°–280° практически не затруднено, они имеют неплоскостное (объемное) строение. Ацильный фрагмент молекул как обычно располагается в одной плоскости, а остальная ее часть находится почти в ортогональном положении к этой плоскости (рис. 1), что подтверждается величиной валентного угла O6–C7–H22 ( $105.7^\circ \pm 0.5^\circ$ ). Величина диэдрального угла C2–O5–O6–C7, составляющая  $175.5^\circ$ , является следствием специфических нековалентных взаимодействий, так как в их отсутствии этот угол практически для всех пероксидов находится в интервале  $110^\circ \pm 25^\circ$  [4]. Именно эта особенность отражается на положении атома водорода H22 у третичного атома углерода C7, который оказался равноудаленным от кислорода пероксидной группы O6 на  $2.05 \pm 0.01$  Å и эфирного O9 на  $2.06 \pm 0.001$  Å, но не карбонильного O11 ( $2.38 \pm 0.05$  Å) (рис. 1).

Для проверки гипотезы механизма термоллиза проводилось сканирование поверхности потенциальной энергии 1 в направлении уменьшения расстояния между H22 и эфирным атомом кислорода O9 с шагом 0.05 Å, с фиксацией расстояния между этими атомами и расчетом энергии молекулы.

На рис. 2 представлена конфигурация молекулы 1 с энергией относительно конформера (рис. 1)  $\Delta E = 4.2$  кДж моль<sup>-1</sup>, у которой валент-

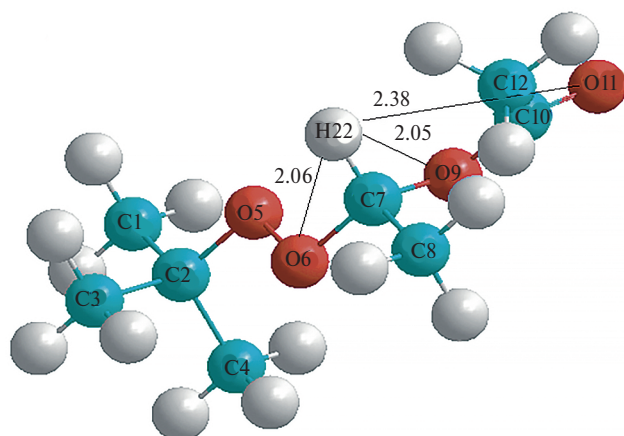


Рис. 1. Геометрическое строение оптимизированной структуры молекулы пероксида 1.

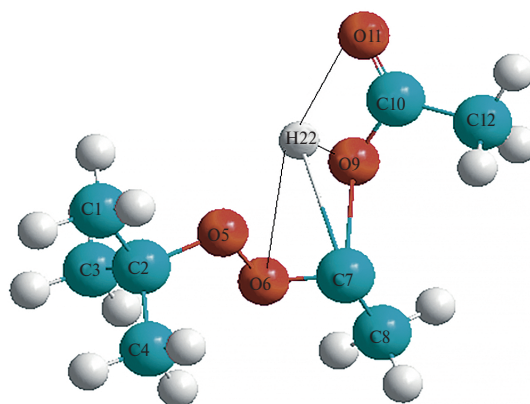


Рис. 2. Структура одного из возможных конформеров молекулы пероксида 1.

ный угол  $O6-C7-H22$  равен  $91.5^\circ$ , а расстояние между атомами H22 и эфирным O9, который участвует в образовании карбоновой кислоты, составляет  $0.99 \text{ \AA}$ .

Повышение температуры, судя по продуктам термораспада, например, пероксидов 1 и 7 (табл. 1), заставляет этот водород приближаться к эфирному кислороду, как показано на рис. 2, с одновременным ограничением амплитуды деформационных колебаний вплоть до выделения термодинамически стабильной молекулы карбоновой кислоты (уксусной для 1 или бензойной для 7). То есть наблюдается внутримолекулярная трансформация связей  $C7-H22$  и  $C7-O9$  у третичного углерода, в результате которой водород входит в молекулу кислоты в виде протона без образования свободных ионов. В результате электроны связи  $C7-H22$  остаются на внешнем электронном слое третичного углерода, понижая его валентность с четырех до двух, а связь между водородом и кислородом в кислоте осуществляется за счет электронов связи  $C7-O9$ . Эти превращения подтверждаются продуктами термолитического распада пероксидов в гексадекане (табл. 1).

Как видно из табл. 1, количества *трет*-бутанола, ацетона, оксида углерода и соответствующей ацильной части кислоты, например, для соединений 1 и 7, балансируются с исходной молекулой.

Следует обратить внимание на соотношение объемов молекулы в исходном и переходном состояниях, о котором можно судить по величине энтропии активации [5]. Если активированный комплекс объемнее исходной молекулы, то энтропия активации переходного состояния составляет обычно  $40-80 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , если же этот комплекс компактнее исходной молекулы, то изменение энтропии активации принимает околонулевые или отрицательные значения [5, 6].

Термолитический распад эфиров с образованием двух свободных радикалов  $[(CH_3)_3CO \cdot \text{ и } \cdot CH_3]$  и двух молекул  $[RC(O)OH \text{ и } CO]$  кроме гомолиза  $O-O$ -связи сопровождается превращением трех связей ( $C7-H22$ ,  $C7-C8$  и  $C7-O8$ ) у третичного углерода, который представляется главным реакционным центром, определяющим механизм термоиндуцированного превращения. При этом следует учитывать, что гомолитический разрыв

Таблица 1. Продукты термолитического распада в гексадекане при  $403 \text{ К}$  (моль/моль ТБПЭ)

| ТБПЭ | Продукты термолитического распада |        |                  |                   |       |                |
|------|-----------------------------------|--------|------------------|-------------------|-------|----------------|
|      | <i>Трет</i> -бутанол              | Ацетон | Уксусная кислота | Бензойная кислота | Метан | Оксид углерода |
| 1    | 0.98                              | —      | 1.00             | —                 | 1.02  | 0.98           |
| 7    | 0.99                              | 0.02   | —                | 1.00              | 1.09  | 0.99           |

связей O5–O6 и C7–C8 проходит в молекулах ТБПЭ с увеличением амплитуды валентных колебаний и это должно приводить к увеличению объема переходного состояния. Молекулы кислоты и оксида углерода образуются одновременно с внутримолекулярной трансформацией связей C7–H22 и C7–O9 только за счет ограничения амплитуды деформационных колебаний, а значит, с уменьшением объема активированного комплекса.

Изменение энтропийного фактора в ряду обсуждаемых эфиров, согласно данным табл. 2, характеризуется отрицательными величинами, за исключением 7, хотя и эта величина близка к нулевой. То есть ограничение амплитуды деформационных колебаний оказалось более значимым, по сравнению с увеличением амплитуды валентных колебаний, и это не противоречит представлению о неплоскостной структуре исходной молекулы.

Необходимо также отметить, что в продуктах реакции нет метил-*трет*-бутилового эфира, а значит, одновременно образующиеся радикалы  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_3$  бесполезно не погибают в результате рекомбинации. Эти свободные радикалы в момент образования разделены в пространстве молекулой CO. Поэтому их взаимодействие оказывается не обязательным. Подобное явление наблюдается, когда осуществляется индуцированный распад пероксидов с участием растворителя [7]. При термоллизе ТБПЭ образующиеся радикалы  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_3$ , отрывая водород от субстрата или присоединяясь по двойной связи [1, 2], выполняют полезную ра-

боту. Величины кинетических и активационных параметров (табл. 3) демонстрируют признаки согласованного превращения четырех связей в молекуле [5].

Кинетические параметры термоллиза ТБПЭ, как это видно из табл. 3, убедительно подтверждают факт одновременного разрыва нескольких связей. В частности, константы скорости термоллиза  $k$  пероксида 1, определенные в интервале 383–413 К по расходу активного кислорода и по накоплению кислоты, практически совпадают. Энергия активации в 2–4 раза меньше энергии диссоциации разрывающихся связей [4], а величина предэкспоненты на 7–8 порядков меньше, чем при термическом распаде одной связи. Наконец, отрицательные величины  $\Delta S^\ddagger$  ( $-98.9$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  для 1) убедительно подтверждают согласованное (одновременное) превращение четырех связей в молекулах ТБПЭ за счет термического воздействия. При этом понижение энергии активации объясняется ее компенсацией за счет образования термодинамически устойчивых молекул оксида углерода и соответствующей карбоновой кислоты.

Необходимо отметить, что явление одновременного распада нескольких связей характерно не только для пероксидов. Так, например, одновременный распад двух связей C–N в 2,2'-азоизобутиронитриле можно считать общеизвестным фактом [4]. Недавно также установлено, что при термическом воздействии проходит одновременный гомолитический распад C–S и S–Cl связей в сульфохлоридных группах [6, 8].

**Таблица 2.** Энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  термоллиза ТБПЭ в гексадекане

| ТБПЭ                                            | 1     | 2     | 3      | 4     | 5     | 6     | 7    |
|-------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| $\Delta S^\ddagger$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | –98.9 | –83.4 | –110.2 | –10.6 | –31.7 | –18.3 | 14.3 |

**Таблица 3.** Кинетические и активационные параметры согласованного превращения молекулы пероксида 1 в гексадекане

| T, К | $k \times 10^4$ , с $^{-1}$ |                 | A, с $^{-1}$       | $E^\ddagger$ , кДж моль $^{-1}$ | $E_{\text{дисс.}}$ [4] |                  |
|------|-----------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|------------------------|------------------|
|      | по O <sub>акт</sub>         | по кислоте      |                    |                                 | связь                  | кДж моль $^{-1}$ |
| 383  | $0.95 \pm 0.02$             | $0.93 \pm 0.03$ | $1.58 \times 10^8$ | 92                              | O–O                    | 200 <sup>a</sup> |
| 393  | $1.88 \pm 0.03$             | $1.86 \pm 0.04$ |                    |                                 | C–C                    | 330              |
| 403  | $3.76 \pm 0.05$             | $3.73 \pm 0.03$ |                    |                                 | C–H                    | 410              |
| 413  | $7.72 \pm 0.06$             | $7.22 \pm 0.05$ |                    |                                 | C–O                    | 310              |

<sup>a</sup> Расчитанная  $E_{\text{дисс.}}$  согласно [4],  $E_{\text{дисс.}}(\text{O}–\text{O}) = 160–200$  кДж моль $^{-1}$ .

## ВЫВОДЫ

Впервые анализ совокупности полученных экспериментальных результатов позволяет утверждать, что термолит ТБПЭ проходит по двум реакционным центрам с участием связей O5–O6, C7–O9, C7–C8 и C7–H22, образуя оксид углерода и соответствующую карбоновую кислоту, а также два свободных радикала  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_3$ , не вступающих в рекомбинацию, которые могут быть полезными в процессах структурирования полимеров и иницирования радикальной полимеризации.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят доцента кафедры “Технология синтетического каучука” Казанского национального исследовательского технологического университета Самуилова Александра Яковлевича за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с использованием людей или животных в качестве объектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алейникова Т.П., Навроцкий В.А. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 12. С. 1816–1827. <https://doi.org/10.1134/S1070427214120167>
2. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. с. 280.
3. Куц О.В., Опейда И.А., Туровский Н.А., Навроцкий В.А. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 8. С. 1406–1410.
4. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ Академкнига, 2003. 391 с.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. с. 391.
6. Селезнев А.А., Навроцкий А.В., Сафронов С.А., Навроцкий В.А. // ЖПХ. 2023. Т. 96. № 5. С. 459–467. <https://doi.org/10.31857/S004446182305002X>
7. Sandhiya L., Jangra H., Zipse H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. № 16. 6318. <https://doi.org/10.1002/anie.201912382>
8. Навроцкий А.В., Степанов Г.В., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Селезнев А.А., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // ДАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 297–299. <https://doi.org/10.7868/S0869565218150082>

THERMALLY INDUCED TRANSFORMATION *tert*-BUTYL PEROXYETHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

T. P. Aleinikova<sup>a, #</sup>, M. A. Vaniev<sup>a</sup>, A. A. Seleznev<sup>a</sup>, V. A. Navrotsky<sup>a</sup>,  
Academician of the RAS I. A. Novakov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Volgograd State Technical University, 400005 Volgograd, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: [aleynikova\\_tp@vstu.ru](mailto:aleynikova_tp@vstu.ru)

The features of thermolysis of *tert*-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids  $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$  are investigated. Based on the identification of reaction products and the analysis of kinetic parameters, the fact of simultaneous transformation of four bonds (O–O, C–O, C–C and C–H) in a molecule with the formation of two molecules was proved for the first time  $[\text{RC}(\text{O})\text{OH}$  and  $\text{CO}]$  and two free radicals  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  and  $\cdot\text{CH}_3]$ , which, under experimental conditions, do not enter into a cross-break reaction, but detach the hydrogen atom from the solvent. Evidence of the coordinated (simultaneous) transformation of four bonds is the low (compared with the energy of bond dissociation) values of the activation energy and the pre-exponential multiplier, as well as negative values of the activation entropy.

**Keywords:** *tert*-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids, coordinated decomposition, thermally induced exposure

УДК 544.6

# СИНТЕЗ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ $\text{LiFePO}_4$ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ ВЫСОКОМОЩНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. В. Бабкин<sup>1,\*</sup>, О. А. Дрожжин<sup>1</sup>, А. В. Кубарьков<sup>1</sup>,  
член-корреспондент РАН Е. В. Антипов<sup>1,2</sup>, В. Г. Сергеев<sup>1</sup>

Поступило 14.02.2024 г.  
После доработки 29.03.2024 г.  
Принято к публикации 08.04.2024 г.

Феррофосфат лития —  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) — является одним из наиболее изученных и используемых на практике катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Одним из основных недостатков LFP является низкая электронная проводимость. В настоящей работе предлагается эффективный подход к решению обозначенной проблемы, основанный на инкапсуляции углеродных нанотрубок (SWCNT) в объеме сферических частиц LFP. Инкапсулирование SWCNT в структуру фосфата железа в процессе осаждения — это простой в реализации подход к созданию модифицированных катодов на основе LFP. Электроды на основе полученных материалов демонстрируют более привлекательные электрохимические характеристики, чем на основе LFP: повышенную удельную емкость (62 и 92 мАч г<sup>-1</sup> при плотности тока 20С для LFP и LFP/SWCNT соответственно), стабильность циклических характеристик (сохранение емкости 98% после 100 циклов заряда/разряда для LFP/SWCNT и 96.5% для LFP), а также пониженное сопротивление переносу заряда. Улучшенные качества таких модифицированных катодов предполагают расширение возможностей их практического применения в высокомоощных литий-ионных аккумуляторах.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, феррофосфат лития, одностенные углеродные нанотрубки, осаждение, композиционный материал

DOI: 10.31857/S2686953524030024 EDN: ZJGEIV

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день среди практически применяемых систем накопления энергии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) демонстрируют наивысшие показатели удельной массовой и объемной энергоемкости [1, 2]. Именно поэтому они активно применяются в портативных электронных устройствах, электромобилях и системах накопления энергии [3–5].

Основным компонентом металл-ионного аккумулятора, определяющим его эксплуатационные характеристики (емкость разряда при различных плотностях тока, удельную энергию, кулоновскую эффективность) является катодный материал [6–12], масса которого составляет

практически 30–50% от общего веса аккумулятора [13].

Среди коммерчески используемых ЛИА наиболее популярными являются литий-кобальт оксид —  $\text{LiCoO}_2$  [14, 15], материалы группы NMC ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ) [16, 17] и феррофосфат лития —  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) [18, 19]. Каждый из них обладает рядом преимуществ и недостатков. Литий-кобальт оксид и оксиды семейства NMC отличаются достаточно высокими величинами разрядной емкости и потенциала заряда/разряда (относительно  $\text{Li/Li}^+$ ), и, как следствие, удельной объемной энергией [20, 21]. Однако кобальт является крайне токсичным металлом, а способы его добычи, реализуемые в ряде стран Центральной и Южной Африки, приводят к значительному загрязнению окружающей природы и наносят серьезный вред здоровью человека [22–24]. Также немаловажным фактором являются вопросы безопасной эксплуатации таких систем, так как высокое значение потенциала заряда способствует интенсифика-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

\*E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

ции процессов деградации катодного материала, приводящей, в том числе, к выделению кислорода и его взаимодействию с электролитом уже при нагреве до 170–200°C [25–30].

Феррофосфат лития в заряженном виде является стабильным в диапазоне температур вплоть до 350–400°C, что позволяет гарантировать его безопасность в широком спектре возможных применений [31].

Таким образом, термическая стабильность — это одна из основных причин того, что катодные материалы на основе феррофосфата лития  $\text{LiFePO}_4$  приобретают все большую популярность [32]. Дополнительными преимуществами этого материала являются дешевое и доступное сырье, высокая теоретическая емкость разряда (низкая молярная масса), стабильность структуры в процессах заряда/разряда (возможность практически полного извлечения лития с образованием фазы  $\text{FePO}_4$  (FP)) и отсутствие в составе вредных или токсичных материалов [33–35].

Стабильность кристаллической структуры в процессах заряда/разряда, обеспеченная особенностью пространственного расположения ионов лития в LFP, приводит к возникновению недостатков. Диффузия ионов лития в LFP наиболее эффективно [36] протекает только в одном пространственном направлении — вдоль оси  $b$  [010]. Это приводит к низкому значению коэффициента диффузии ионов лития для LFP —  $10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  (в сравнении с  $\text{LiCoO}_2$  —  $10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ). Вторым важным недостатком является крайне низкая электронная проводимость LFP —  $10^{-9} \text{ См см}^{-1}$  (в сравнении с  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  —  $10^{-5} \text{ См см}^{-1}$ ) [37].

На сегодняшний день разработано несколько апробированных подходов, позволяющих минимизировать влияние этих эффектов: допирование структуры LFP ионами различных металлов [38], формирование углеродного покрытия на поверхности частиц LFP [39] и уменьшение их размера [40]. Уменьшение размера частиц LFP способствует снижению диффузионного пути катионов лития, что положительно сказывается на количестве ионов, извлеченных в единицу времени [41]. Углеродное покрытие способствует улучшению транспорта электронов в процессе заряда/разряда. Все это позволяет значительно повысить удельную емкость разряда LFP, особенно при высоких плотностях тока.

Стоит отметить, что уменьшение размеров частиц [42] приводит к снижению насыпной плотности LFP. В результате объемная удельная энергия ЛИА закономерно снижается. Для повышения насыпной плотности первичных наноструктурированных частиц LFP используют методы распылительной сушки, позволяющей получать вторичные сферические частицы в широком диапазоне размеров [43]. В процессе агрегации наноразмерных частиц LFP удается сформировать пористые сферические частицы, обладающие значительно большей насыпной плотностью (и как следствие, объемной энергией). Пористость таких частиц позволяет электролиту эффективно проникать в структуру LFP для обеспечения высокого ионного транспорта.

Однако электронная проводимость внутри сферических частиц остается низкой, так как углеродное покрытие, формирующееся при отжиге из углеродсодержащих прекурсоров (как правило, различных природных сахаридов), расположено преимущественно на поверхности. Агломерация первичных частиц препятствует формированию проводящей структуры внутри сферических частиц, что снижает эффективность электронного транспорта.

В представленной работе описан простой и эффективный способ получения сферических частиц LFP методом соосаждения, который реализуется в присутствии дисперсии одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT, *single-walled carbon nanotubes*).

Представленный способ позволяет получать проводящее покрытие из SWCNT, расположенное не только на поверхности сферических частиц LFP, но и внутри них, что обеспечивает эффективный транспорт электронов не только с поверхности, но и из всего объема активного материала электрода. Таким образом, создание объемной структуры из SWCNT, обладающей проводящими свойствами, способствует вовлечению большего количества активного материала в электрохимическую реакцию, что приводит к росту удельной емкости разряда при высоких плотностях тока.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Синтез феррофосфата лития методом осаждения.* В стабильную дисперсию одностенных углеродных нанотрубок марки Tuball (OCSiAl, Россия) с концентрацией 0.025 мас. % вносили 0.3 М водный раствор  $\text{FeCl}_3$  при постоянном перемещении.

вании. Температура раствора составляла  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Затем по каплям вносили эквимольное количество ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (мольное соотношение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к  $\text{PO}_4^{3-}$  составляло 1 : 1). Полученный раствор нагревали при постоянном перемешивании до температуры  $90\text{--}95^\circ\text{C}$  и прикапывали 25%-й водный раствор аммиака для инициации процессов осаждения гидратированного фосфата железа (рис. 1).

Значение pH раствора доводили до  $\sim 2$ , при котором в значительной степени предотвращается возможное образование гидроксидов железа. Раствор выдерживали при заданных температуре и pH при постоянном перемешивании в течение часа. Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали до нейтрального значения pH фильтрата, сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 48 ч до постоянной массы. Долю воды в синтезированном композиционном материале определяли термогравиметрическим методом.

Синтезированный композиционный материал фосфат железа/углеродные нанотрубки (FP/SWCNT) смешивали с эквимольным количеством гидроксида лития LiOH и 10 мас. % глюкозы (в качестве источника углерода). Смесь гомогенизировали в шаровой мельнице при скорости  $400\text{ об мин}^{-1}$  в течение 40 мин в водной среде. Затем дисперсию пропускали через установку распылительной сушки для образования сферических частиц. Полученный порошок отжигали в трубчатой печи при  $650^\circ\text{C}$  в токе аргона в течение 8 ч. Полученный материал обозначен как LFP/SWCNT.

Для сравнения по аналогичной методике из фосфата железа и LiOH был получен материал, не содержащий SWCNT в составе, далее он обозначен как LFP.

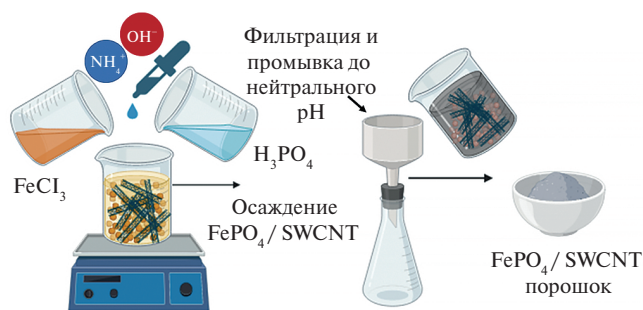


Рис. 1. Схема получения композиционного материала фосфат железа/углеродные нанотрубки методом осаждения.

*Приготовление электродов на основе LFP и LFP/SWCNT.* Для тестирования полученных материалов были использованы электроды следующих составов: активный материал (LFP или LFP/SWCNT) — 95 мас. %, поливинилиденфторид (PVDF; Solef, Бельгия) — 4.75 мас. % и одностенные углеродные нанотрубки в качестве проводящей добавки — 0.25 мас. %. Необходимое количество SWCNT диспергировали в *N*-метилпирролидоне в течение 10 мин с использованием ультразвукового диспергатора Vibra-Cell VCX 750 (20 кГц; Sonics Materials Inc., США). Полученную дисперсию перемешивали на магнитной мешалке в течение  $\sim 8$  ч, затем вносили LFP/SWCNT и перемешивали в течение  $\sim 4$  ч. Далее добавляли  $20\text{ мг мл}^{-1}$  PVDF и оставляли перемешиваться на 24 ч. Полученные вязкие дисперсии наносили сплошным слоем заданной толщины ( $\sim 300\text{ мкм}$ ) на алюминиевую фольгу, покрытую углеродом, с помощью аппликатора AV1-300 (“Doctor blade”; Novotest, Россия). Электродную массу высушивали при  $80^\circ\text{C}$ , затем прокатывали на вальцах, вырезали электроды площадью  $2\text{ см}^2$ , взвешивали их для оценки удельной загрузки активного материала и сушили в вакууме при  $110^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Для исследования были использованы электроды с одинаковой загрузкой активного компонента на единицу площади ( $5\text{--}6\text{ мг см}^{-2}$ ).

*Методы исследования.* Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных SWCNT и сферических частиц LFP/SWCNT были получены с использованием микроскопа JEOL JSM-6490LV (Япония). Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа Thermo Scientific 449 (Германия), скорость нагрева —  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$ . Исследования методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) проводили в камере Гинье высокого разрешения Image Plate Huber G670 (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , Ge(111)-монокроматор, угловой диапазон  $2\theta = 3.000^\circ\text{--}100.300^\circ$ , шаг  $0.005^\circ$ ; Германия).

Электрохимические свойства катодных материалов исследовали в двухэлектродных ячейках с литиевым анодом. Ячейки собирали в перчаточном боксе LABstar (mBraun, Германия) в атмосфере аргона (содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  менее 0.5 ppm). В качестве электролита использовали 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбонат—диэтилкарбонат (1 : 1 по объему). В качестве сепаратора использовали мембрану из стекловолокна (Schleicher & Schuell MicroScience, Германия).

Эксперименты методом гальваностатической потенциометрии проводили на потенциостате Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия). Эксперименты методом гальваностатического заряда/разряда проводили в диапазоне напряжений 2.0–4.1 В. Удельные емкости нормировали на массу LFP. Режим заряда/разряда 1С соответствовал плотности тока  $0.9\text{--}1\text{ А см}^{-2}$  (170 мА на 1 г LFP).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Синтез и свойства фосфата железа, полученного методом осаждения.* В процессе осаждения фосфата железа может образовываться значительное количество неустойчивых промежуточных продуктов реакции [44–46]. В соответствии с этими данными мы выбрали следующие параметры синтеза (температура раствора  $\sim 90^\circ\text{C}$ , pH  $\sim 2$ , концентрации исходных компонентов – 0.3 М), которые позволили получить однофазные материалы, что подтверждается анализом результатов ПРД (рис. 2а,г).

Осажденный фосфат железа представляет собой гидратированный аморфный мелкодисперсный порошок светло-желтого цвета. При осаждении в присутствии SWCNT структура остается аморфной (рис. 2а, красная кривая). При этом на рентгенограмме отсутствуют рефлексы, характерные для SWCNT [47], что связано с низкой массовой концентрацией SWCNT (0.025 мас. %) в осажденном фосфате железа.

Частицы осажденного FP/SWCNT после промывки и сушки при  $120^\circ\text{C}$  на воздухе представляют собой крупные аморфные агломераты неправильной формы (рис. 2б). Диапазон размеров агломератов достаточно широк, но основную долю составляют частицы размером от 10 до 100 мкр.

На рис. 2в представлены данные термогравиметрического анализа синтезированного образца FP/SWCNT. Эндотермические пики при температурах  $\sim 100$  и  $\sim 200^\circ\text{C}$  указывают на процессы дегидратации. При температуре около  $\sim 550^\circ\text{C}$  наблюдается экзотермический пик, соответствующий переходу аморфной фазы  $\text{FePO}_4$  в кристаллическую [48, 49]. Потеря массы при нагреве составила около  $\sim 16.5\%$ , что соответствует формуле  $\text{FePO}_4 \cdot 1.65\text{H}_2\text{O}$ , близкой к соотношению, определенному для гидратированного фосфата железа –  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [50, 51].

На рис. 2г представлены рентгенограммы образцов, полученных отжигом при  $600^\circ\text{C}$  на воздухе. В обоих случаях происходит кристаллизация с формированием гексагонального типа кристаллической решетки, идентичной родоликоиду (PDF 29-715) [52–54].

На рис. 2д представлено СЭМ-изображение одностенных углеродных нанотрубок SWCNT, используемых в качестве модификатора фосфата железа при осаждении. Видно, что нанотрубки собраны в гибкие пучки микрометровой длины (3–5 мкм), при этом толщина пучков составляет приблизительно 10–20 нм, что позволяет формировать протяженные структуры для создания объемной проводящей углеродной сети [55].

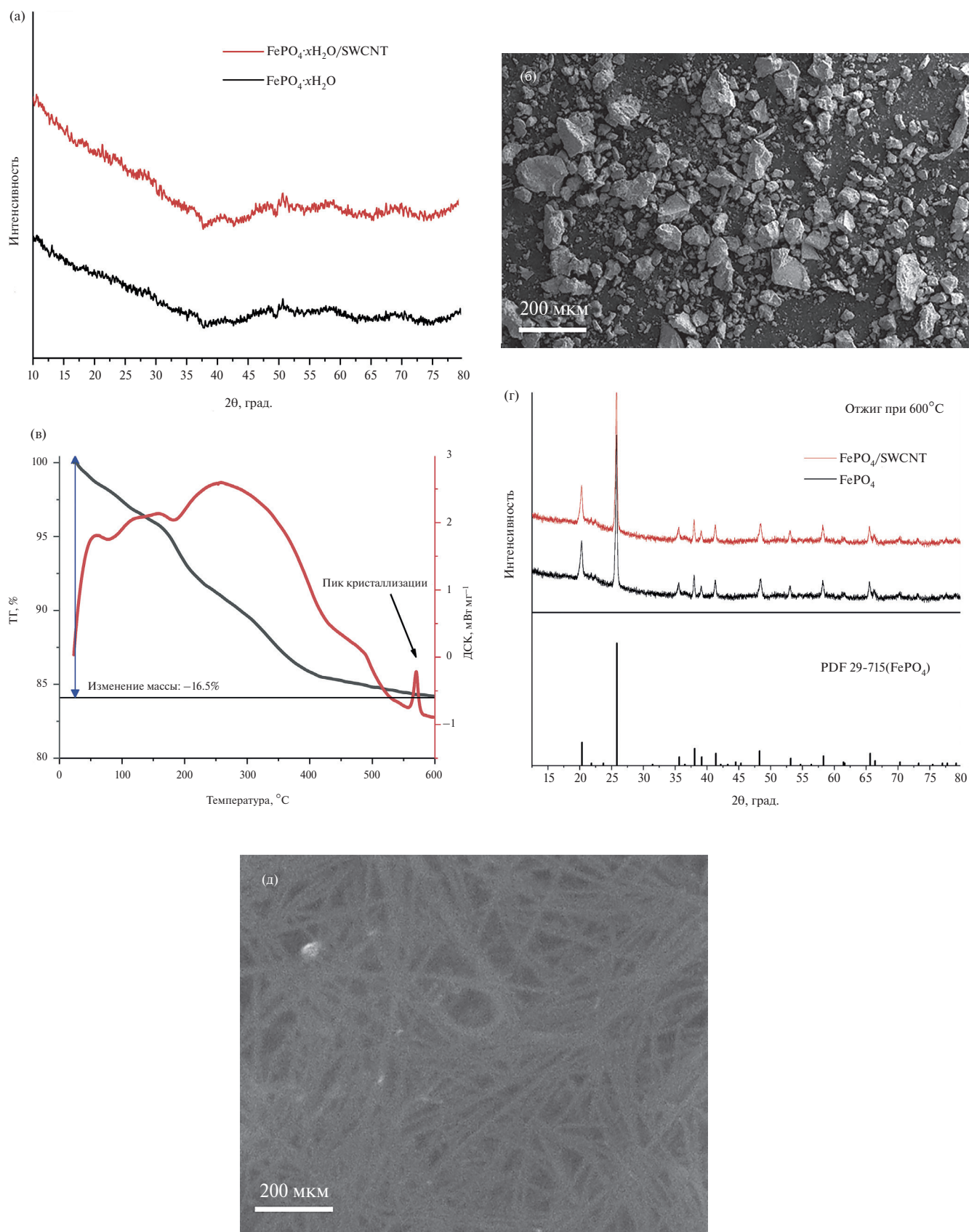
Далее из фосфата железа FP получали феррофосфат лития LFP. На рис. 3 представлены микрофотографии частиц синтезированного феррофосфата лития.

Микрофотографии частиц не отожженого образца LFP/SWCNT (рис. 3а) позволяют идентифицировать их вторичную сферическую структуру, образованную путем агломерации первичных частиц меньшего размера. Средний размер сферических частиц составляет 3–6 мкм.

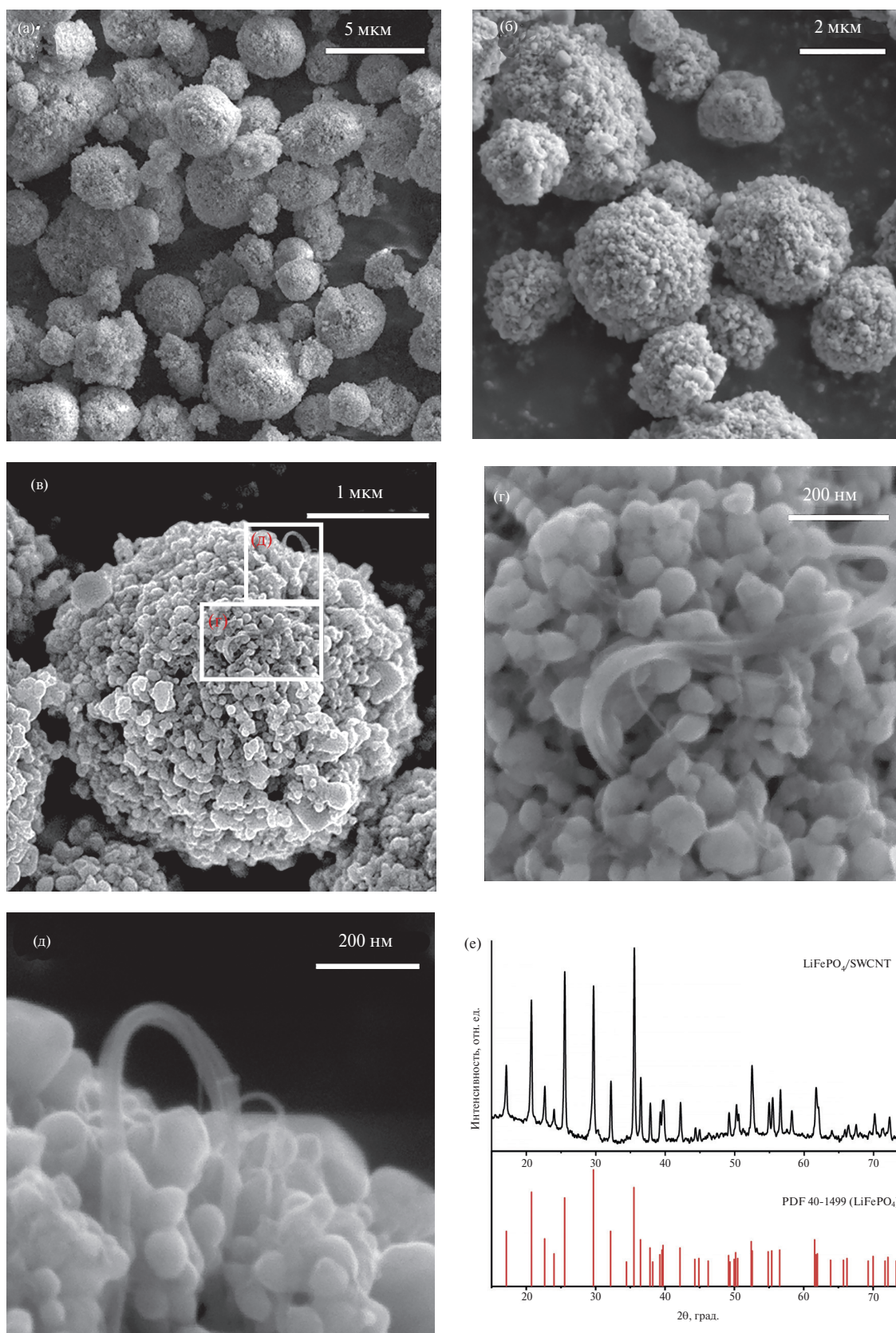
На рис. 3б представлена микрофотография частиц после отжига в течение 8 ч при  $650^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. В процессе отжига поверхность частиц стала более плотной (в сравнении с аналогичной для не отожженных частиц, представленных на рис. 3а).

На рис. 3в представлена микрофотография отдельной сферической частицы LFP/SWCNT со средним диаметром 3.5–4 мкм, образованной из первичных частиц со средним размером до  $\sim 200$  нм. Следует отметить, что на поверхности возможно идентифицировать значительное количество пор различного размера. Пористая структура сферической частицы способствует эффективной диффузии электролита в объем частицы, что особенно важно при высоких плотностях тока [57, 58].

На рис. 3г обозначены выделенные области, представленные при большем увеличении (рис. 3г,д). Видно, что пучки SWCNT находятся внутри пространства сферической частицы. Это позволяет с высокой степенью достоверности утверждать, что в результате предложенной методики синтеза формируется объемная электропроводящая сеть из SWCNT.



**Рис. 2.** Рентгенограммы синтезированных прекурсоров FP и FP/SWCNT (а), СЭМ-изображение осажденного FP/SWCNT (б), ТГ/ДСК для образца FP/SWCNT (в), рентгенограммы FP и FP/SWCNT, отожженных при 600°C на воздухе (г) и СЭМ-изображение структуры используемых SWCNT (д).



**Рис. 3.** Изображения СЭМ: сферические частицы не отожженного LFP/SWCNT после распылительной сушки (а), сферические частицы LFP/SWCNT после отжига (б), вид синтезированной частицы LFP/SWCNT (в), идентификация на поверхности синтезированного LFP/SWCNT углеродных нанотрубок (г, д). Рентгенограмма синтезированного образца LFP/SWCNT (е).

В результате высокотемпературного отжига частицы LFP кристаллизуются (рис. 3е), а на их поверхности формируется проводящий слой углеродного покрытия (вследствие пиролиза углеродсодержащего сырья — глюкозы), что позволяет детально идентифицировать структуру полученного материала и инкапсулированные SWCNT. На рентгенограмме синтезированного материала LFP/SWCNT (рис. 3е) отсутствуют рефлексы примесных фаз, что говорит о высокой степени чистоты синтезированного LFP. Положение рефлексов свидетельствует о формировании после отжига единственной фазы трифилина (PDF 40-1499) [56].

Результаты электрохимических исследований синтезированного композиционного материала LFP/SWCNT представлены на рис. 4.

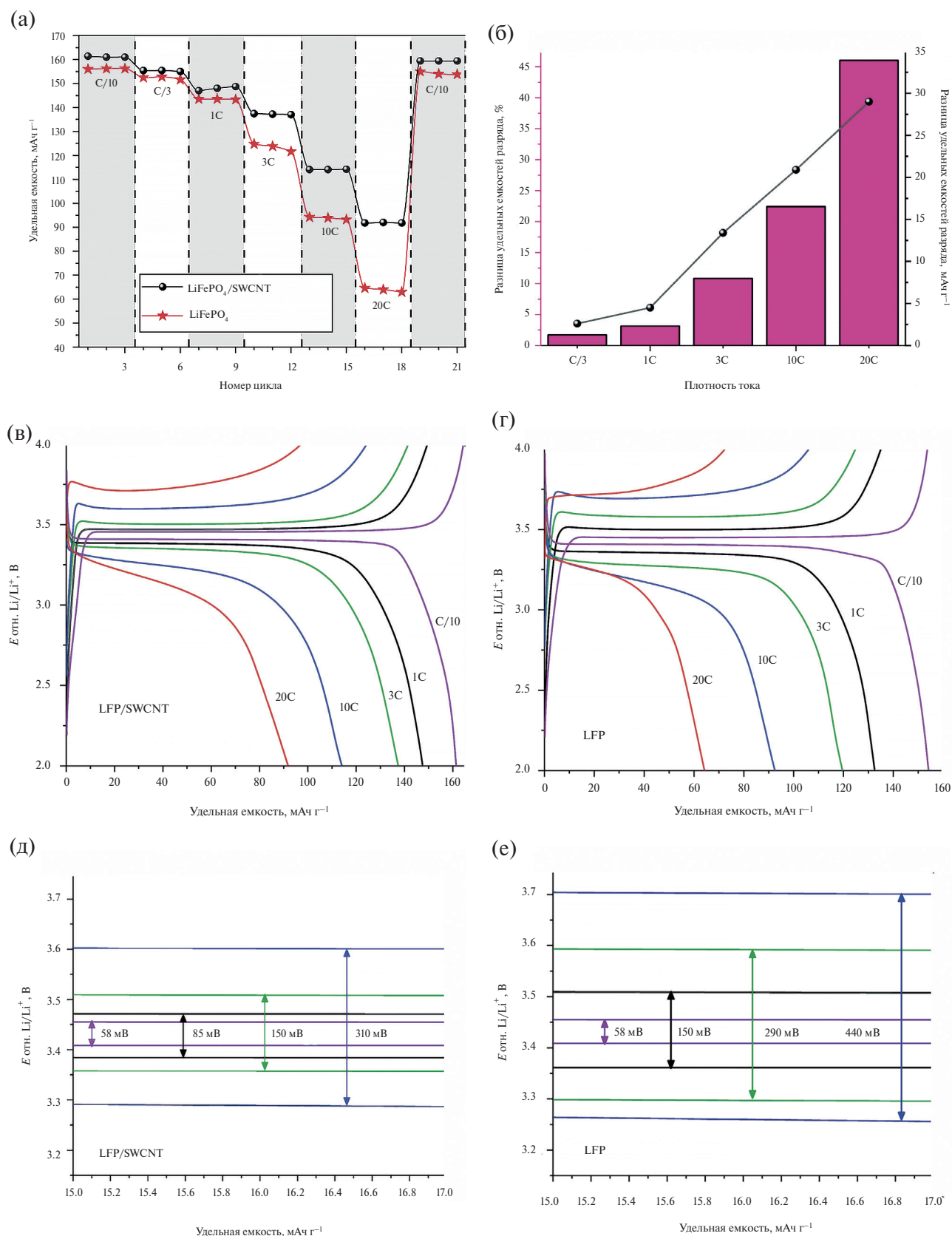
Видно, что при низких плотностях тока (С/10, С/3, 1С) удельная емкость разряда для образца LFP/SWCNT практически сопоставима с материалом, не содержащим SWCNT (рис. 4а, красная кривая). Однако уже при плотности тока 3С становится очевидным влияние SWCNT: разрядная емкость материала LFP/SWCNT составляет  $\sim 137 \text{ мАч г}^{-1}$ , тогда как для его аналога, не содержащего SWCNT, удельная емкость разряда составляет  $\sim 124 \text{ мАч г}^{-1}$  (при плотности тока 3С). Дальнейший рост плотности тока приводит к увеличению различия величины разрядной емкости для анализируемых образцов (рис. 4б): при 10С — примерно 115 и 93  $\text{мАч г}^{-1}$  соответственно. Таким образом, при низких плотностях тока электропроводность (обусловленная наличием слоя проводящего углерода на поверхности частиц активного материала, а также 0.25 мас. % SWCNT, вводимых на стадии получения катодной дисперсии) анализируемых материалов оказывается достаточной для эффективного протекания электрохимической реакции [59].

На основании представленных графиков гальваностатических профилей заряда/разряда при различных плотностях тока для материалов LFP/SWCNT и LFP (рис. 4в,г) можно сделать вывод, что оба материала демонстрируют протяженное разрядное плато, типичное для структуры LFP [60]. С увеличением плотности тока возрастает величина перенапряжения, вызванного общим сопротивлением, которое складывается как из омических потерь, так и из кинетических и диффузионных ограничений транспорта носителей заряда [61]. На рис. 4д,е представлены вы-

деленные области зарядно-разрядных кривых, позволяющие оценить вклад общего сопротивления системы в эффективность работы аккумулятора. Очевидно, что с ростом плотности тока значительно возрастает величина гистерезиса перенапряжения на зарядно-разрядных кривых. Это связано с необратимыми затратами энергии на преодоление внутренних сопротивлений в структуре катодного материала, вызванных, в том числе, низкой электропроводностью катодного слоя [62, 63]. Введение SWCNT в структуру частиц активного материала способствует значительному снижению величины гистерезиса перенапряжения на зарядно-разрядных кривых (рис. 4е). Таким образом, можно сделать вывод, что инкапсулирование одностенных углеродных нанотрубок в структуру LFP способствует существенному улучшению эксплуатационных характеристик катодного материала.

Оценка стабильности циклических характеристик синтезированного композиционного материала проводилась путем гальваностатического заряда/разряда при плотности тока 1С (рис. 5).

На основании исследования циклической стабильности можно видеть, что композиционный материал LFP/SWCNT демонстрирует обратимую емкость  $140 \text{ мАч г}^{-1}$  после 100 циклов заряда/разряда, т.е. коэффициент сохранения емкости составил 98%. Для образца, не содержащего SWCNT, обратимая емкость после 100 циклов составила  $137 \text{ мАч г}^{-1}$ , или 96.5% от исходной. Таким образом создание объемной проводящей сети SWCNT в материале LFP/SWCNT обеспечивает постоянный контакт частиц активного материала с углеродным каркасом, в результате чего удается практически полностью исключить негативные процессы вывода из электрохимической реакции активного материала. При этом углеродные нанотрубки, обладающие развитой удельной поверхностью, как правило, могут способствовать поверхностной адсорбции с последующим разложением электролита, что негативно отражается на электрохимических характеристиках. Однако синтезированный композиционный материал оказывается стабильным в указанном диапазоне циклирования. Следует отметить, что в обоих случаях в фактическое снижение емкости вносят вклад не только процессы в материале положительного электрода, но и деградация литиевого противоиэлектрода, вызванная образованием не-



**Рис. 4.** Удельные емкости разряда при различных плотностях тока для образца LFP/SWCNT и его аналога, не содержащего SWCNT в составе (а), качественное и количественное влияние плотности тока на разницу удельных емкостей разряда (б), гальваностатические зарядно/разрядные кривые для LFP/SWCNT (в) и LFP (г), увеличенные области гальваностатических кривых для образцов LFP/SWCNT (д) и LFP (е).

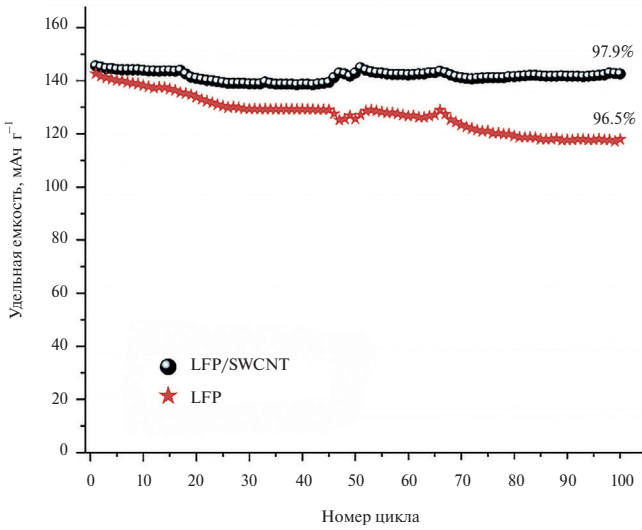


Рис. 5. Циклическая стабильность синтезированных материалов (скорость заряда/разряда 1С).

растворимого поверхностного слоя переменного состава и структуры, снижающего кинетику интеркаляционных процессов [62, 63].

В табл. 1 приведены литературные данные по удельной емкости разряда при различных плотностях тока для композиционных материалов на основе LFP и углеродных наноструктур, полученных различными методами, в сравнении с данными, полученными для LFP/SWCNT в настоящей работе.

При сравнении данных по удельной емкости разряда при различных плотностях тока для материалов, полученных в данной работе, с ранее опубликованными данными для материалов на основе LFP и углеродных структур (табл. 1) можно сделать вывод о том, что предложенная нами методика инкапсулирования SWCNT при осаждении и последующей распылительной сушке суспензии интермедиатов позволяет эффективно повысить удельные характеристики положительного электрода. Следует отметить, что в работе [72] приведено схожее значение удельной емкости для полученного композита, однако массовая концентрация углеродных на-

Таблица 1. Сравнение удельной емкости разряда при высоких плотностях тока для композиционных материалов на основе LFP и углеродных наноструктур, полученных различными методами

| Композиционный материал                                           | Метод получения LFP                                                                                 | Плотность тока | Удельная емкость разряда, mAh g <sup>-1</sup> | Источник   |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|------------|
| LiFePO <sub>4</sub> @C@CNT-5                                      | Твердофазный                                                                                        | 5C             | 116                                           | [64]       |
| MXene-Carbon nanotubes-Cellulose-LiFePO <sub>4</sub> (3D-MCC-LFP) | LFP – коммерческий; смешение в растворителе с последующей вакуумной фильтрацией и лиофильной сушкой | 5C             | 86                                            | [65]       |
| LFP-1.5%MWCNT                                                     | Гидротермальный                                                                                     | 1C             | 110                                           | [66]       |
| C@LiFePO <sub>4</sub> /Carbon Nanotubes Microsphere               | Гидротермальный                                                                                     | 10C            | 115                                           | [67]       |
| LFP/CNTs                                                          | Твердофазный                                                                                        | 5C             | 60                                            | [68]       |
| LFP/C/10CNT-500                                                   | Механическое перемешивание с последующим измельчением с нанотрубками в планетарной мельнице         | 9.4C           | 78                                            | [69]       |
| LFP/Nitrogen-doped CNT                                            | Леофильная сушка                                                                                    | 10C            | 72                                            | [70]       |
| LFP/MWCNT-g-PEG                                                   | LFP – коммерческий                                                                                  | 10C            | 84                                            | [71]       |
| LFP-CNT                                                           | Механическое смешение в растворителе                                                                |                |                                               |            |
| LFP-MWCNT                                                         | Твердофазный                                                                                        | 10C            | 112                                           | [72]       |
| LFP/SWCNT                                                         | Золь-гель                                                                                           | 10C            | 61                                            | [73]       |
|                                                                   | Осаждение                                                                                           | 1C             | 149                                           | Эта работа |
|                                                                   |                                                                                                     | 3C             | 137                                           |            |
|                                                                   |                                                                                                     | 10C            | 115                                           |            |
|                                                                   |                                                                                                     | 20C            | 92                                            |            |

нотрубок в нем практически на порядок выше, чем в настоящей работе. Необходимо также отметить, что предлагаемые в литературе методики создания композиционных материалов на основе LFP и углеродных нанотрубок, как правило, используют предварительную модификацию поверхности нанотрубок для повышения степени диспергирования, что позволяет частицам закрепляться на поверхности углеродной нанотрубки [69–71]. В настоящей работе мы не подвергали SWCNT предварительной обработке, что сокращает количество стадий получения материалов и исключает использование дополнительных реагентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена простая и масштабируемая методика синтеза композиционного материала на основе одностенных углеродных нанотрубок, инкапсулированных во внутреннем объеме сферических частиц  $\text{LiFePO}_4$ . При введении углеродных нанотрубок на стадии осаждения формируется проводящая структура в объеме фосфата железа, а дальнейшее его смешение с литийсодержащим сырьем с последующей распылительной сушкой и отжигом при высокой температуре в инертной атмосфере позволяет получать пористые сферические частицы активного материала. Реализация заявленной методики обеспечивает создание объемной проводящей структуры, обеспечивающей эффективный электронный транспорт, что приводит к значительному улучшению удельных электрохимических характеристик положительного электрода. Более чем на 40% возрастает удельная емкость разряда при плотности тока 20С (92 и 62 мАч  $\text{г}^{-1}$  для LFP/SWCNT и LFP соответственно). При плотности тока 3С практически в 2 раза снижается гистерезис напряжения заряда/разряда — 150 и 290 мВ соответственно, что существенно влияет на удельную энергию системы в целом. Возрастает циклическая устойчивость: коэффициент сохранения емкости — 97.9 и 96.5% после 100 циклов заряда/разряда при плотности тока 1С. Повышается кулоновская эффективность и снижается сопротивление переноса заряда.

Таким образом, в работе показано положительное влияние одностенных углеродных нанотрубок на электрохимические характеристики LFP, что является перспективным на-

правлением для разработки технологии производства высокомоощных катодов на основе  $\text{LiFePO}_4$  и следующих поколений фосфатных материалов.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00246, <https://rscf.ru/project/22-73-00246/>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng D. // *Energy Science & Engineering*. 2015. V. 3. № 5. P. 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>
2. Li J., Du Z., Ruther R.E. An S.J., David L.A., Hays K., Wood M., Phillip D.N., Sheng Y., Mao C., Kalnaus S., Daniel C., Wood III D.L. // *JOM*. 2017. V. 69. P. 1484–1496. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2404-9>
3. Miao Y., Hynan P., von Jouanne A., Yokochi A. // *Energies*. 2019. V. 12. № 6. P. 1074–1094. <https://doi.org/10.3390/en12061074>
4. Camargos P.H., Pedro dos Santos H.J., dos Santos I.R., Ribeiro G.S., Caetano R.C. // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. № 13. P. 19258–19268. <https://doi.org/10.1002/er.7993>
5. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // *Mater. Today*. 2015. V. 18. № 5. P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
6. Mohamed N., Allam N.K. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 37. P. 21662–21685. <https://doi.org/10.1039/D0RA03314F>
7. Wang Y., Xu C., Tian X., Wang S., Zhao Y. // *Chin. J. Struct. Chem.* 2023. V. 42. № 10. P. 100167. <https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2023.100167>
8. Murdock B.E., Toghiani K.E., Tapia-Ruiz N. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. № 39. P. 2102028. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102028>
9. Guan P., Zhou L., Yu Z., Sun Y., Liu Y., Wu F., Jiang Y., Chu D. // *J. Energy Chem.* 2020. V. 43. P. 220–235. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.022>
10. Mukhopadhyay A., Jangid M.K. // *Science*. 2018. V. 359. № 6383. P. 1463–1463. <https://doi.org/10.1126/science.aat245>
11. Van Noorden R. // *Nature*. 2014. V. 507. P. 26–28. <https://doi.org/10.1038/507026a>
12. Jie Y., Ren X., Cao R., Cai W., Jiao S. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 25. P. 1910777. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910777>
13. Pender P.J., Jha G., Youn D.H., Ziegler J.M., Andoni I., Choi E.J., Heller A., Dunn B.S., Weiss P.S.,

- Pennere R.M., Mullins B.C.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 2. P. 1243–1295.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04365>
14. *Zhang J.-C., Liu Z.-D., Zeng C.-H., Luo J.-W., Deng Y.-D., Cui X.-Y., Chen Y.-N.* // Rare Met. 2022. V. 41. P. 3946–3956.  
<https://doi.org/10.1007/s12598-022-02070-6>
  15. *Lyu Y., Wu X., Wang K., Feng Z., Cheng T., Liu Y., Wang M., Chen R., Xu L., Zhou J., Lu Y., Guo B.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 2. P. 2000982.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>
  16. *Malik M., Chan K.H., Azimi G.* // Mater. Today Energy. 2022. V. 28. 101066.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>
  17. *Li T., Yuan X.-Z., Zhang L., Song D., Shi K., Bock C.* // Electrochem. Energ. Rev. 2020. V. 3. P. 43–80.  
<https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>
  18. *Tian J., Xiong R., Shen W., Lu J.* // Appl. Energy. 2021. V. 291. P. 116812.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116812>
  19. *Xin Y.-M., Xu H.-Y., Ruan J.-H., Li D.-C., Wang A.-G., Sun D.-S.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2021. V. 16. № 6. P. 210655.  
<https://doi.org/10.20964/2021.06.33>
  20. *Zhang S.S., Xu K., Jow T.R.* // J. Power Sources. 2006. V. 160. № 2. P. 1349–1354.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.087>
  21. *Zou Y., Zhang J., Lin J., Wu D.-Y., Yang Y., Zheng J.* // J. Power Sources. 2022. V. 524. P. 231049.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231049>
  22. *Neskoromnaya E.A., Babkin A.V., Zakharchenko E.A., Morozov Yu.G., Kabachkov E.N., Shulga Yu.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 818–825.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040139>
  23. *Arshad F., Lin J., Manukar N., Fan E., Ahmad A., Tariq M.-un-N., Wu F., Chen R., Li L.* // Resour. Conserv. Recycl. 2022. V. 180. P. 106164.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106164>
  24. *Sovacool B.K.* // The Extractive Industries and Society. 2019. V. 6. № 3. P. 915–939.  
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2019.05.018>
  25. *Konar R., Maiti S., Shpingel N., Aurbach D.* // Energy Stor. Mater. 2023. V. 63. P. 103001.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103001>
  26. *Zhang J.-N., Li Q., Ouyang C., Yu X., Ge M., Huang X., Hu E., Ma C., Li S., Xiao R., Yang W., Chu Y., Liu Y., Yu H., Yang X.-Q., Huang X., Chen L., Li H.* // Nat. Energy. 2019. V. 4. P. 594–603.  
<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0409-z>
  27. *Chombo P.V., Laoonual Y.* // J. Power Sources. 2020. V. 478. P. 228649.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228649>
  28. *Zhitao E., Guo H., Yan G., Wang J., Feng R., Wang Z., Li X.* // J. Energy Chem. 2021. V. 55. P. 524–532.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.071>
  29. *Lipson A.L., Durham J.L., LeResche M., Abu-Baker I., Murphy M.J., Fister T.T., Wang L., Zhou F., Liu L., Kim K., Johnson D.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 16. P. 18512–18518.  
<https://doi.org/10.1021/acsaami.0c01448>
  30. *Chen S., Gao Z., Sun T.* // Energy Sci. Eng. 2021. V. 9. № 9. P. 1647–1672.  
<https://doi.org/10.1002/ese3.895>
  31. *Samigullin R.R., Drozhzhin O.A., Antipov E.V.* // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. P. 14–19.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03151>
  32. *Ramasubramanian B., Sundarrajan S., Chellappan V., Reddy M.V., Ramakrishna S., Zaghbi K.* // Batteries. 2022. V. 8. P. 133.  
<https://doi.org/10.3390/batteries8100133>
  33. *Geng J., Zhang S., Hu X., Ling W., Peng X., Zhong S., Liang F., Zou Z.* // Ionics. 2022. V. 28. P. 4899–4922.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-022-04679-0>
  34. *Lin J., Sun Y.-H., Lin X.* // Nano Energy. 2022. V. 91. P. 106655.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106655>
  35. *Tian J., Xiong R., Shen W., Lu J.* // Appl. Energy. 2021. V. 291. P. 116812.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116812>
  36. *Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 35–36. P. 2016–2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.06.028>
  37. *Minakshi M.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 28. P. 9174–9178.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.011>
  38. *Zhang H., Zou Z., Zhang S., Liu J., Zhong S.* // Int. J. Electrochem. Science. 2020. V. 15. № 12. P. 12041–12067.  
<https://doi.org/10.20964/2020.12.71>
  39. *Doeff M.M., Wilcox J.D., Kosteki R., Lau G.* // J. Power Sources. 2006. V. 163. № 1. P. 180–184.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.075>
  40. *Zhang W.-J.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 6. P. 2962–2970.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>
  41. *Zhao N., Li Y., Zhao X., Zhi X., Liang G.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 683. P. 123–132.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.070>
  42. *Rigamonti M.G., Chavalle M., Li H., Antitomaso P., Hadidi L., Stucchi M., Galli F., Khan H., Dolle M., Boffito D.C., Patience G.S.* // J. Power Sources. 2020. V. 462. P. 228103.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228103>

43. Wang X., Wen L., Zheng Y., Liu H., Liang G. // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 4589–4596.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03025-1>
44. Cao Z., Ma B., Wang C., Shi B., Chen Y. // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 212. P. 105896.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105896>
45. Lou W., Zhang W., Zhang Y., Zheng S., Sun P., Wang X., Qiao S., Li J., Zhang Y., Liu D., Wenzel M., Weigand J.J. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 856. P. 158148.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158148>
46. Babkin A.V., Kubarkov A.V., Styuf E.A., Sergeyev V.G., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2024. V. 73. № 1. P. 14–32.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-024-4119-8>
47. Manna K., Srivastava S.K. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 34. P. 19913–19920.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04813>
48. Zhang, Y., Liang, Q., Huang, C., Gao P., Zhang X., Yang X., Liu L., Wang X. // *J. Solid State Electrochem.* 2018. V. 22. P. 1995–2002.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-3905-3>
49. Zhou W., He W., Zhang X., Yan S., Sun X., Tian X., Han X. // *Powder Technol.* 2009. V. 194. № 1–2. P. 106–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.034>
50. Wang M., Xue Y., Zhang K., Zhang Y. // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. № 11. P. 4294–4298.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.074>
51. Ming X.-I., Wang R., Li T., Wu X., Yuan L., Zhao Y. // *ACS Omega*. 2021. V. 6. № 29. P. 18957–18963.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02216>
52. Tao S., Li J., Wang L., Hu L., Zhou H. // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 5643–5653.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03070-w>
53. Zhu Y., Tang S., Shi H., Hu H. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 2. P. 2685–2690.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.055>
54. Gongyan W., Li L., Fang H. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 2498–2508.  
<https://doi.org/10.20964/2018.03.72>
55. Babkin A.V., Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Tkachev A.G., Mordkovich V.Z., Sergeyev V.G., Antipov E.V. // *Dokl. Chem.* 2023. V. 508. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1134/S001250082360013X>
56. Wu Y.-J., Gu Y.-J., Chen Y.-B., Liu H.-Q., Liu C.-Q. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. V. 43. № 4. P. 2050–2056.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.061>
57. Ju S., Liu T., Peng H., Li G., Chen K. // *Mater. Lett.* 2013. V. 93. P. 194–198.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.083>
58. Guo Y., Jiang Y., Zhang Q., Wan D., Huang C. // *J. Power Sources*. 2021. V. 506. P. 230052.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230052>
59. Kubarkov A.V., Babkin A.V., Drozhzhin O.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. P. 1771.  
<https://doi.org/10.3390/nano13111771>
60. Song J., Shao G., Ma Z., Wang G., Yang J. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 178. P. 504–510.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.053>
61. Liang J., Gan Y., Yao M., Li Y. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021. V. 165. Part A. P. 120615.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120615>
62. Cao H., Wen L., Guo Z., Piao N., Hu G., Wu M., Li F. // *New Carbon Mater.* 2022. V. 37. № 1. P. 46–58.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60584-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60584-5)
63. Lanza D., Vaz C.A.F., Novak P., Kazzi M.E. // *Helv. Chim. Acta*. 2021. V. 104. P. e2000183.  
<https://doi.org/10.1002/hlca.202000183>
64. Chen M., Liu F.-M., Chen S.-S., Zhao Y.-J., Sun Y., Li C.-S., Yuan Z.-Y., Qian X., Wan R. // *Carbon*. 2023. V. 203. P. 661–670.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.015>
65. Dong G.-H., Mao Y.-Q., Li Y.-Q., Huang P., Fu S.-Y. // *Electrochim. Acta*. 2022. V. 420. P. 140464.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140464>
66. Al-Samet M.A.M.M., Burgaz E. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 947. P. 169680.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169680>
67. Wang B., Liu T., Liu A., Liu G., Wang L., Gao T., Wang D., Zhao X.S. // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. P. 1600426.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201600426>
68. Liu Z., Zhang R., Xu F., Gao Y., Zhao J. // *J. Solid State Electrochem.* 2022. V. 26. P. 1655–1665.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-022-05198-8>
69. Stenina I.A., Minakova P.V., Kulova T.L., Desyatov A.V., Yaroslavtsev A.B. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. P. 620–628.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521060108>
70. Tu X., Zhou Y., Song Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 400. P. 329–338.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.220>
71. Gong C., Xue Z., Wang X., Zhou X.-P., Xie X.-L., Mai Y.-W. // *J. Power Sources*. 2014. V. 246. P. 260–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.091>
72. Lei X., Zhang H., Chen Y., Wang W., Ye Y., Zheng C., Deng P., Shi Z. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 626. P. 280–286.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.169>
73. Wu R., Xia G., Shen S., Zhu F., Jiang F., Zhang J. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 153. P. 334–342.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.028>

# SYNTHESIS OF SPHERICAL $\text{LiFePO}_4$ MICROPARTICLES WITH ENCAPSULATED CARBON NANOTUBES FOR HIGH-POWER LITHIUM-ION BATTERIES

A. V. Babkin<sup>a,#</sup>, O. A. Drozhzhin<sup>a</sup>, A. V. Kubarkov<sup>a</sup>,

Corresponding Member of the RAS E. V. Antipov<sup>a,b</sup>, V. G. Sergeyev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru*

Lithium ferrophosphate —  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) — is one of the widely studied and used materials for lithium-ion batteries. However, one of the main drawbacks of LFP is its poor electrical conductivity. To address this issue, we propose an effective approach based on encapsulating carbon nanotubes within the volume of LFP particles in the volume of spherical LFP particles. Electrodes based on the obtained materials exhibit more attractive electrochemical characteristics than LFP obtained by the standard method: increased specific capacity (62 and 92  $\text{mAh g}^{-1}$  at a current density of 20C for LFP and LFP/SWCNT, respectively), stability of cyclic characteristics (preservation of 98% capacity after 100 charge/discharge cycles for LFP/SWCNT and 96.5% for LFP), as well as reduced charge transfer resistance. Encapsulation of SWCNT into the structure of iron phosphate during deposition is an easy-to-implement approach to formation modified LFP-based cathodes with improved characteristics, which expands the possibilities of their practical application in high-power lithium-ion batteries.

**Keywords:** lithium-ion battery, lithium ferrophosphate, single-walled carbon nanotubes, precipitation, composite material

# ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПРИ СТАРЕНИИ ОСАДКОВ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Л. Г. Герасимова<sup>1,\*</sup>, Е. С. Щукина<sup>1</sup>,  
член-корреспондент РАН А. И. Николаев<sup>1</sup>, С. В. Виноградова<sup>1</sup>

Поступила 25.01.2024 г.  
После доработки 01.04.2024 г.  
Принято к публикации 21.05.2024 г.

При изучении фазообразования в условиях гидротермального синтеза щелочных титаносиликатных систем  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  установлено, что образующиеся титаносиликатные осадки отличаются как по составу, так и по структуре. Процесс их старения в условиях длительной выдержки без принудительного нагревания сопровождается в основном потерей свободной воды без заметных структурных и морфологических изменений. Под воздействием температуры процесс преобразования твердых фаз значительно ускоряется, при этом в частицах формируются поры. В результате получены образцы сорбентов, которые, по сравнению с исходным материалом, характеризуются повышением значений удельной поверхности и общего объема пор, а также более активным поглощением катионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Установлено, что при обработке сорбентов, полученных из свежих или состаренных титаносиликатных осадков раствором соляной кислоты, происходит упорядочивание первичных частиц с формированием хорошо ограниченных кристаллов, структура которых соответствует минералам зориту и иванюкиту, что способствует повышению сорбционной емкости конечного продукта. Полученные результаты использованы для корректировки технологии получения титаносиликатного сорбента на пилотной установке.

**Ключевые слова:** титаносиликатный осадок, сорбент, старение, структурные изменения, сорбционная емкость, морфологические свойства, удельная поверхность

DOI: 10.31857/S2686953524030035 EDN: ZJDQRW

## ВВЕДЕНИЕ

Старение материала – это изменение физических и химических свойств вещества после длительного хранения или использования. Исследований, связанных со старением, в частности неорганических материалов, достаточно много. В работах [1, 2] обсуждаются несколько механизмов старения: упорядочение структуры; укрупнение частиц; дегидратация, например, переход гидроксидов в оксиды; гидратация. Все эти механизмы старения необратимы, происходят самопроизвольно и протекают параллельно.

В работе [3] обращается внимание на то, что процесс старения в большинстве случаев недостаточно рассматривать как чисто физический процесс укрупнения частиц и кристаллизации. Это важно, когда наряду с первичным образова-

нием осадков протекают вторичные химические реакции, изменяющие состав и свойства вещества. По мнению авторов работы [4], старение целесообразно разделить на физическое старение, т.е. не затрагивающее изменение химического состава, и хемотрение, заключающееся в изменении химического состава материала. Структуру и свойства осадков при старении исследуют различными методами, например: ИК-спектроскопией, рентгенофазовым анализом (РФА), микроскопией. Микроскопический метод изучения является самым эффективным, поскольку дает возможность непосредственно наблюдать генезис образцов, определять размер, форму, характер агрегации частиц. Морфологическая структура осадков изменяется при выдержке образцов на воздухе, и наблюдения под микроскопом позволяют увидеть стадии процесса упорядочения структуры, начинающейся с агрегации отдельных частиц в неупорядоченные группы, которые являются основой для формирования кристаллической структуры. При исследовании образцов на этом этапе методом РФА на дифрактограммах отмечается повышение интенсивности пиков.

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение  
Федерального исследовательского центра  
“Кольский научный центр Российской академии наук”,  
84209 Апатиты, Мурманская обл., Россия  
\*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru

Существует множество материалов, требующих исследования влияния старения на их свойства при хранении и эксплуатации. Поэтому исследования в этом направлении химии и техники являются актуальными.

Необходимость проведения данных исследований обоснована тем, что при малотоннажном производстве, например, щелочных титаносиликатных сорбентов минералоподобного типа [5–7], существует необходимость накопления промежуточного продукта – влажного титаносиликатного осадка после гидротермального синтеза. Поэтому зачастую влажный осадок помещают в тару и выдерживают в негерметичных условиях на протяжении длительного времени [8].

В связи с этим цель настоящих исследований заключалась в изучении влияния длительной выдержки влажных титаносиликатных осадков и полученных из них сорбентов на их состав, структуру и технические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Получение и подготовка образцов.* Объектами исследования служили титаносиликатные осадки, полученные на пилотной установке “Сорбент” по ранее описанным методикам [9–11]. Сущность метода заключается в следующем: в автоклаве смешиваются растворы сульфатных титановых солей  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА) или  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТМ) и силиката натрия  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . Титановые соли предварительно получены из сфенового концентрата по известной методике [12–14]. В смеси также добавляется натриевая щелочь до достижения значения pH 11.5–12. Мольное отношение компонентов в конечной смеси соответствует  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.5 : 5.5 : 150$ . В процессе выдержки смесей в течение 1–1.5 ч образуются гелеобразные массы, которые перемешиваются со скоростью вращения мешалки 10–15 об. мин<sup>-1</sup> при 180°C в течение 48 ч. Затем полученные суспензии отфильтровываются. Кристаллические титаносиликатные осадки на фильтре промываются водой. Свежие осадки, полученные из СТА и СТМ, обозначены как СТА-0 и СТМ-0 соответственно. Одну часть свежих осадков просушивали при 70°C в течение 20 ч. В результате получены образцы сорбентов СТА-0-С и СТМ-0-С. Оставшиеся части осадков

хранили в негерметичной емкости примерно 3 месяца при комнатной температуре (20–22°C) (получены состаренные титаносиликатные осадки СТА-П и СТМ-П), а затем их также сушили при 70°C в течение 20 ч (получены образцы сорбентов СТА-П-С и СТМ-П-С). Образцы свежих осадков СТА-0 и СТМ-0 и полученных из них после сушки при 70°C конечных продуктов (образцы сорбентов СТА-0-С и СТМ-0-С) использовали в качестве образцов сравнения.

*Обработка образцов раствором соляной кислоты.* Навеску 30 г сорбента помещали в 0.1 N раствор соляной кислоты с массовым соотношением компонентов смеси Т : Ж = 1 : 3, 1 : 6 (Т – твердая фаза; Ж – раствор соляной кислоты, 40 мл). Полученную суспензию перемешивали, отфильтровывали осадок, промывали его водой и сушили при температуре 70°C. Условия обработки титаносиликатных осадков: время перемешивания суспензии 3 ч; сушка в течение 5 ч. Обработанные кислотой образцы осадков обозначены СТА-П-1, СТА-П-2, СТМ-П-1 и СТМ-П-2. Условия обработки сорбента: время перемешивания суспензии 24 ч; сушка в течение 1 ч. Обработанные кислотой образцы сорбентов обозначены как СТА-П-С-1, СТА-П-С-2, СТМ-П-С-1 и СТМ-П-С-2.

### Методы анализа образцов

ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT-803 (НПФ “Симекс”, Россия).

Сушку навесок анализируемого образца проводили при 105°C до постоянного веса. Точность взвешивания на весах AccuLAB Atilon (США)  $\pm 0.0001$  г. Потерю веса (мас. %) определяли по разности массы образцов до и после сушки.

Фазовый состав исходных и конечных продуктов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001 (Япония). Источник излучения  $\text{CuK}_\alpha$ .

Морфологические характеристики образцов изучали при помощи анализатора поверхности TriStar II 3020 V. 1.03 (США). Удельную площадь поверхность рассчитывали по методу БЕТ по адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$ ; общий объем пор определяли по данным зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (*t*-plot метод).

Сорбционную емкость исследуемых образцов определяли в статических условиях при массовом отношении твердой и жидкой фаз 1 : 200.

В качестве жидкой фазы использовали водные растворы следующих солей:  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией ( $\text{г л}^{-1}$ ): Sr, 1.25; Cs, 1.96; Co, 1.0 соответственно. Навеску образца массой 0.2 г (твердая фаза) заливали 40 мл раствора соли сорбируемого элемента (Sr, Cs, Co). Смесь перемешивали при температуре 20–21°C в течение 24 ч. Затем сорбент отфильтровывали. Статическую сорбционную емкость сорбента  $E_{\text{ст}}$  ( $\text{ммоль г}^{-1}$ ) рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{ст}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V / (M \cdot m),$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  — исходная и равновесная концентрации металла в растворе,  $\text{мг мл}^{-1}$ ;  $V$  — объем раствора, мл;  $M$  — молекулярная масса металла;  $m$  — навеска сорбента, г. Концентрацию катионов в растворах до и после сорбции определяли с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC (США). Ошибка определения  $\pm 0.3\%$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования были приготовлены образцы свежего и состаренного осадков, а также сорбентов на их основе.

При сушке свежих осадков **СТА-0** и **СТМ-0** при 70°C потери массы составили 62.1 и 63.0 мас. % соответственно. Высушиванию подвергались и состаренные образцы осадков **СТА-П** и **СТМ-П**; потери массы — 45.9 и 44.5% соответственно.

Определены морфологические характеристики сорбентов, от которых зависит их способность к поглощению катионов из растворов (табл. 1).

Установлено, что присутствие свободной воды в свежих осадках уменьшает величину  $S_{\text{уд}}$  по сравнению с состаренными образцами (табл. 1), в которых содержание свободной воды примерно на 20% ниже. На размер пор и их об-

щий объем данный фактор не оказывает значительного влияния.

Щелочность и кислотность материала целесообразно изменять с целью расширения интервала рабочей среды при сохранении высоких показателей сорбционной емкости [15]. Обработка влажных осадков и сорбентов раствором соляной кислоты проводилась с целью снижения показателя pH их водной вытяжки и для частичного замещения катиона Na на ион водорода, оказывающих влияние на механизм сорбции. Так, при повышенном значении pH (более 8) в процессе сорбции, помимо ионного обмена, протекает щелочной гидролиз двухзарядных катионов, и их извлечение из очищаемого раствора повышается по сравнению с процессом протекающим с более низким pH [16].

В изучаемом нами случае объектом исследования был осадок титаносиликата и, соответственно, получаемый из него сорбент с активным катионом  $\text{Na}^+$ , способный к ионному обмену. Повышенная щелочность (pH 10–11) этого продукта вызывает образование гидроксидов двухзарядных катионов ( $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ), которые, осаждаясь на поверхности частиц, препятствуют проникновению катионов вглубь сорбента, ухудшая кинетику процесса и тем самым снижая их степень поглощения. Кислотная обработка сорбентов позволяет снизить отрицательное влияние этого фактора. Более концентрированная кислота для проведения обработки не используется из-за возможности разрушения обрабатываемого материала.

Результаты исследований морфологии частиц сорбента, полученного из состаренных осадков после их обработки 0.1 N раствором HCl с различным расходом приведены в табл. 2.

Исследованы сорбционные характеристики образцов сорбентов, приготовленных из свежих

**Таблица 1.** Морфологические свойства сорбентов, полученных из свежего и состаренного осадков

| Образец        | $S_{\text{уд}}^a$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ | $V_{\text{общ}}^b$ , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$ (адс./дес.) | $D_{\text{пор}}^c$ , нм (адс./дес.) |
|----------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>СТА-0-С</b> | 72.65                                          | 0.323/0.315                                                  | 16.263/15.310                       |
| <b>СТМ-0-С</b> | 69.00                                          | 0.411/0.389                                                  | 12.876/12.561                       |
| <b>СТА-П-С</b> | 81.28                                          | 0.320/0.322                                                  | 15.237/14.558                       |
| <b>СТМ-П-С</b> | 94.52                                          | 0.405/0.4088                                                 | 11.854/10.910                       |

<sup>a</sup>  $S_{\text{уд}}$  — удельная площадь поверхности; <sup>b</sup>  $V_{\text{общ}}$  — общий объем пор; <sup>c</sup>  $D_{\text{пор}}$  — средний диаметр пор.

**Таблица 2.** Морфологические свойства сорбентов, полученных из состаренного осадка после его дополнительной обработки соляной кислотой

| Образец   | Обработка 0.1 N раствором HCl, Т : Ж | $S_{уд}, м^2 г^{-1}$ | $V_{пор}, см^3 г^{-1}$<br>(адс./дес.) | $D_{пор}, нм$<br>(адс./дес.) |
|-----------|--------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| СТА-П-С-1 | 1 : 3                                | 106.39               | 0.417/0.419                           | 16.00/15.310                 |
| СТА-П-С-2 | 1 : 6                                | 121.51               | 0.458/0.460                           | 16.09/15.345                 |
| СТМ-П-С-1 | 1 : 3                                | 184.20               | 0.656/0.660                           | 13.03/12.171                 |
| СТМ-П-С-2 | 1 : 6                                | 219.63               | 0.673/0.678                           | 12.27/11.500                 |

и состаренных осадков, в том числе и тех, которые были дополнительно обработаны раствором соляной кислоты. Данные по очистке модельных растворов, содержащих катионы  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^{+}$ ,  $Co^{2+}$  приведены в табл. 3.

Анализ расположения основных (наиболее интенсивных) полос поглощения на ИК-спектрах титаносиликатных сорбентов позволяет сделать следующие выводы. Полосы в диапазоне  $3196–3430\text{ см}^{-1}$ , которые характерны для всех исследуемых образцов, относятся к растягивающим и изгибающим колебаниям О–Н-связи свободной воды, а колебания при  $1640–1650\text{ см}^{-1}$  – к кристаллизационной воде. Полосы поглощения в диапазоне  $1450–1460\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах сорбентов, полученных из состаренных осадков, обработанных раствором соляной кислоты, обусловлены колебаниями связей Si–ОН (рис. 3). Поглощение в области  $860–900\text{ см}^{-1}$ , характерное для растягивающих колебаний Ti–O–Si, наблюдается на ИК-спектрах всех исследуемых образцов, что подтверждает наличие в образцах данной химической связи (рис. 1–3). Полосы поглощения в диапазоне  $560–770\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным и изгибным колебаниям силоксановой связи Si–O–Si и растягивающим колебаниям

Ti–O–Ti, что указывает на существование индивидуальных фаз в виде  $SiO_2$  и  $TiO_2$  во всех образцах. Эти полосы поглощения характерны для всех образцов и отличаются небольшими отклонениями по интенсивности и значению волнового числа.

Отмечено, что на ИК-спектре образцов, полученных из свежих осадков (СТА-0-С и СТМ-0-С), присутствуют не идентифицированные полосы при  $2359$  и  $2389\text{ см}^{-1}$  соответственно (рис. 1).

ИК-спектр сорбента СТМ-П-С, полученного также из состаренного осадка, аналогичен спектру, представленному на рис. 2.

ИК-спектр образца сорбента СТМ-П-С-2 аналогичен ИК-спектру, представленному на рис. 3.

Методом РФА был определен фазовый состав исследуемых образцов. В табл. 4 приведены формулы твердых фаз, входящие в состав исследованных образцов. Повышение расхода соляной кислоты при обработке сорбентов, полученных как при использовании СТА, так и СТМ, сопровождается внедрением  $H^{+}$  в структуру титаносиликатных фаз, увеличивая значения их рН.

**Таблица 3.** Статическая сорбционная емкость исследованных образцов, полученных из свежих и состаренных осадков

| Образец   | Сорбционная емкость $E_{ст}, ммоль г^{-1}$ |          |           |
|-----------|--------------------------------------------|----------|-----------|
|           | $Sr^{2+}$                                  | $Cs^{+}$ | $Co^{2+}$ |
| СТА-0-С   | 1.73                                       | 1.89     | —         |
| СТА-П-С   | 1.98                                       | 1.53     | 1.83      |
| СТА-П-С-1 | 0.95                                       | 1.97     | 1.35      |
| СТА-П-С-2 | 0.56                                       | 1.89     | 0.58      |
| СТМ-0-С   | 2.22                                       | 1.85     | —         |
| СТМ-П-С   | 2.08                                       | 1.50     | 2.44      |
| СТМ-П-С-1 | 1.58                                       | 1.91     | 1.73      |
| СТМ-П-С-2 | 0.98                                       | 2.03     | 1.05      |

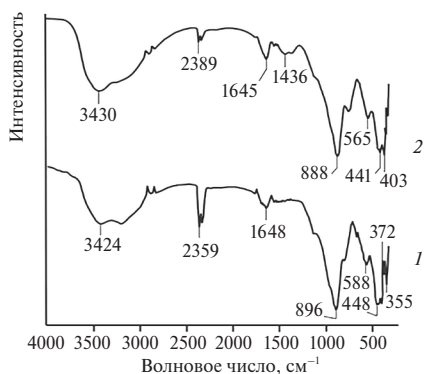


Рис. 1. ИК-спектры образцов сорбента, полученных из свежих осадков: СТА-0-С (1), СТМ-0-С (2).

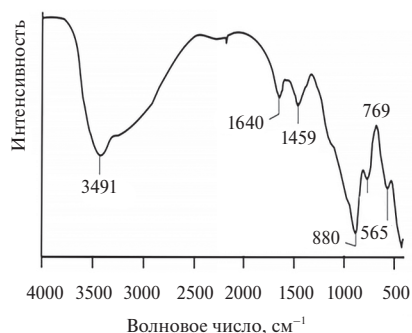


Рис. 2. ИК-спектр образца сорбента из состаренного осадка СТА-II-С.

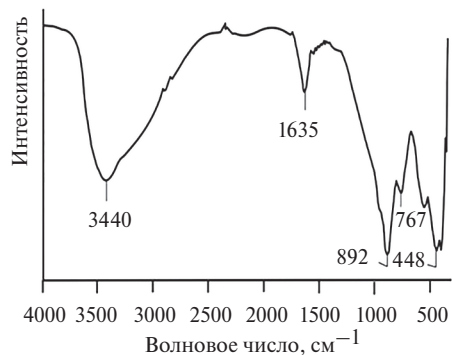


Рис. 3. ИК-спектр образца сорбента из состаренного осадка, обработанного HCl при T : Ж = 1 : 6, СТА-II-С-2.

Следует отметить, что при использовании СТА образуется монофазный осадок, а СТМ — двухфазный.

На рис. 4 и 5 приведены дифрактограммы образцов сорбентов, полученных из свежих и состаренных осадков.

Интенсивность основных пиков на дифрактограммах, характеризующих степень раскристаллизации образцов, выше у сорбентов, полученных из состаренных осадков. Анализ дифрактограмм показал, что обработка осадков

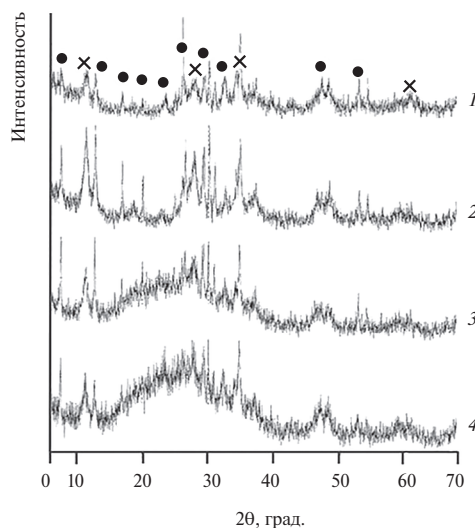


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сорбентов: СТА-0-С (1), СТА-II-С (2), СТА-II-С-1 (после обработки сорбента раствором HCl, T : Ж = 1 : 3) (3), СТА-II-С-2 (после обработки сорбента раствором HCl, T : Ж = 1 : 6) (4). Обозначения: • — зорит, × — иванюкит.

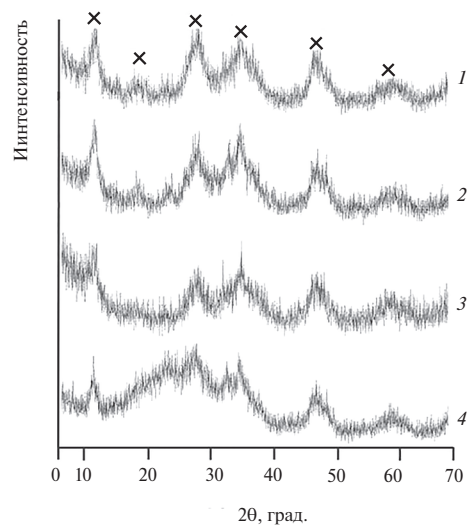


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сорбента с использованием СТМ: СТМ-0-С (1), СТМ-II-С (2), СТМ-II-С-1 (после обработки сорбента раствором HCl, T : Ж = 1 : 3) (3), СТМ-II-С-2 (после обработки сорбента раствором HCl, T : Ж = 1 : 6) (4). Обозначения: × — иванюкит.

раствором соляной кислоты до сушки сопровождается разрушением (перестройкой) кристаллической структуры. Причем, чем выше соотношение T : Ж, тем выше степень структурной перестройки кристаллов.

Следует отметить, что в продуктах на основе СТА в процессе гидротермального синтеза формируется кристаллический осадок, содержащий две фазы. Одна — со структурой иванюки-

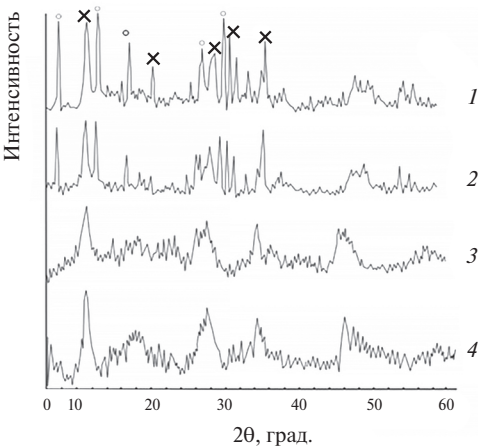
**Таблица 4.** Фазовый состав образцов сорбентов, полученных из состаренных осадков, после обработки их раствором HCl (по данным РФА)

| Образец  | T : Ж | Состав                                                                                                                                                                           |
|----------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| СТА-П-1С | 1 : 3 | $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{Ti}_{2,5}[\text{Si}_6\text{O}_{17,7}(\text{OH})_{1,8}] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ |
| СТА-П-2С | 1 : 6 | $\text{HNa}_3[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{Ti}_2[\text{Si}_2(\text{OON})_7] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                    |
| СТМ-П-1С | 1 : 3 | $\text{Na}_3\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                                                          |
| СТМ-П-2С | 1 : 6 | $\text{HNa}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                                                                    |

та, вторая – титаносиликатная фаза – отвечает брутто-формуле, близкой к зориту. В продуктах на основе СТМ – кристаллический осадок со структурой иванюкита (табл. 4). Способ обработки исследуемых образцов осадков (свежий или состаренный) не оказывает влияния на количество кристаллических фаз, обнаруженных в продуктах.

Образцы сорбентов из состаренных осадков титаносиликатов, полученных из СТА и СТМ и обработанных разным количеством раствора соляной кислоты (Т : Ж = 1 : 3, 1 : 6), исследовали с помощью РФА. Их фазовый состав приведен в табл. 4, рентгенограммы – на рис. 6, а сорбционная емкость полученных продуктов приведена в табл. 5.

При сравнительном анализе дифрактограмм образцов сорбентов, обработанных раствором соляной кислоты, и сорбентов, полученных из предварительно обработанных титаносиликатных осадков с аналогичными расходными параметрами, значительных изменений в их фазовом составе не выявлено (табл. 6).



**Рис. 6.** Дифрактограммы сорбентов, полученных из состаренных титаносиликатных осадков, после обработки их раствором HCl: СТА-П-1С (1), СТА-П-2С (2), СТМ-П-1С (3), СТМ-П-2С (4). Обозначения: x – иванюкит, o – зорит.

Повышение расхода соляной кислоты до Т : Ж = 1 : 6 при обработке сорбентов с использованием как СТА, так и СТМ сопровождается внедрением H<sup>+</sup> во внекаркасное пространство титаносиликата и практически не изменяет его структуру, по сравнению с обработанным сорбентом.

Следует отметить, что образцы сорбентов, полученные из титаносиликатных осадков и затем обработанных соляной кислотой, имеют более высокий показатель pH водной вытяжки, по сравнению с образцами сравнения. По-видимому, титаносиликатный осадок, обладая более развитой поверхностью, удерживает больше кислого реагента, тем самым pH сорбента снижается по мере увеличения расхода кислоты при обработке. Относительно влияния этого фактора на сорбционную емкость можно сказать следующее. При снижении величины pH степень поглощения двухвалентных катионов (Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) снижается, а одновалентного Cs<sup>+</sup> повышается. Данная закономерность характерна для сорбентов, обработанных обоими способами.

С технологической точки зрения целесообразнее проводить обработку соляной кислотой не сорбента, а титаносиликатного осадка, поскольку уменьшается количество операций и исключается двойная сушка продуктов.

Структуру образцов изучали методом ПЭМ. На рис. 7 приведены ПЭМ-изображения образцов сорбентов.

Затемненные участки на изображениях можно отнести к наслоению частиц в исследуемом образце. Кристаллы не пластинчатые, а наслоение объясняется образованием агрегатов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, установлено, что при длительном хранении титаносиликатных осадков, выделенных в гидротермальных услови-

**Таблица 5.** Сравнительная характеристика сорбционной емкости образцов сорбентов, полученных посл обработки раствором соляной кислоты, и образцов сорбентов из титаносиликатных осадков, предварительно обработанных соляной кислотой

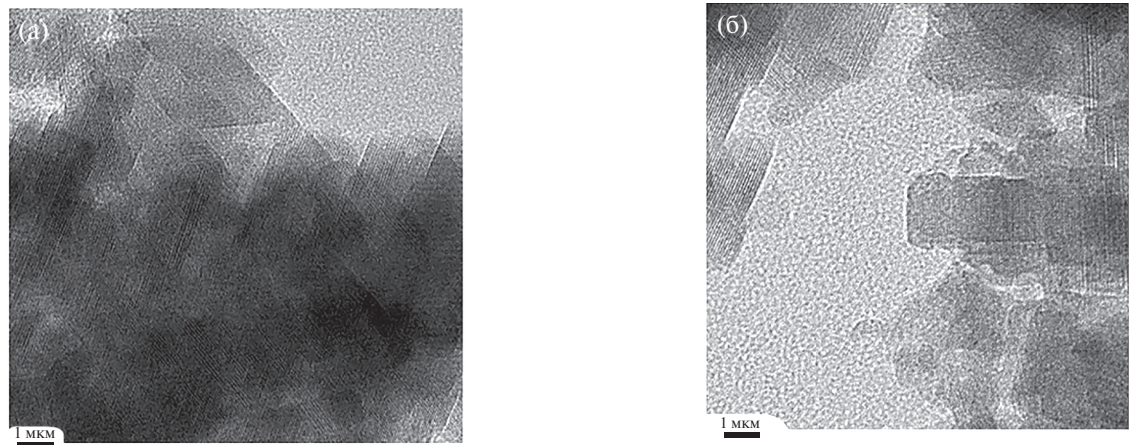
| Обрабатывались сорбенты (из табл. 4) |                                               |                 |                  |                 | Обрабатывались титаносиликатные осадки |                                               |                 |                  |                 |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Образец                              | Сорбционная емкость,<br>ммоль г <sup>-1</sup> |                 |                  | pH <sup>a</sup> | Образец                                | Сорбционная емкость,<br>ммоль г <sup>-1</sup> |                 |                  | pH <sup>a</sup> |
|                                      | Sr <sup>2+</sup>                              | Cs <sup>+</sup> | Co <sup>2+</sup> |                 |                                        | Sr <sup>2+</sup>                              | Cs <sup>+</sup> | Co <sup>2+</sup> |                 |
| СТА-П-С-1                            | 0.95                                          | 1.97            | 1.35             | 9.5             | СТА-П-1С                               | 1.16                                          | 2.15            | 1.29             | 11.1            |
| СТА-П- С-2                           | 0.56                                          | 1.89            | 0.58             | 7.8             | СТА-П-2С                               | 1.18                                          | 1.98            | 1.25             | 8.8             |
| СТМ-П- С-1                           | 1.58                                          | 1.91            | 1.73             | 10.1            | СТМ-П-1С                               | 1.39                                          | 2.25            | 1.66             | 10.9            |
| СТМ-П- С-2                           | 0.98                                          | 2.03            | 1.05             | 8.2             | СТМ-П-2С                               | 1.08                                          | 2.03            | 1.08             | 9.0             |

<sup>а</sup> рН водной вытяжки твердых образцов.

**Таблица 6.** Фазовый состав образцов сорбентов, полученных из свежих и состаренных осадков (по данным РФА)

| Образец   | Фазовый состав                                                                                                                                                                                            | рН <sup>а</sup> |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| СТА-0-С   | Na <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O; Na <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> (OOH) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 10.7            |
| СТА-П-С   | Na <sub>8.72</sub> Ti <sub>5</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>38</sub> ·15H <sub>2</sub> O                                                                                                                   | 11.1            |
| СТА-П-С-1 | Na <sub>4</sub> (TiO) <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O; Na <sub>3</sub> Ti <sub>2.5</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>17.7</sub> (OH) <sub>18</sub> ]·5.5H <sub>2</sub> O     | 10.1            |
| СТА-П-С-2 | Na <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> (OOH) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O; HNa <sub>3</sub> [Ti <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> )]·4H <sub>2</sub> O            | 8.8             |
| СТМ-0-С   | Na <sub>3</sub> (TiO) <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                                                                    | 10.65           |
| СТМ-П-С   | Na <sub>4</sub> (TiO) <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                                                                    | 11.15           |
| СТМ-П-С-1 | Na <sub>4</sub> (TiO) <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                                                                    | 10.0            |
| СТМ-П-С-2 | HNa <sub>3</sub> (Ti <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O                                                                                                      | 9.0             |

<sup>а</sup> рН водной вытяжки твердых образцов.



**Рис. 7.** ПЭМ-изображение сорбентов: СТА-О-С (а), СТМ-О-С (б).

ях в щелочных титаносиликатных системах (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O или TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O, процесс старения основан на их дегидратации с удалением свободной воды. В результате термообработки морфологиче-ские свойства образцов заметно изменяются: при прогреве происходит формирование поро-вой системы и, как следствие, увеличивается удельная площадь поверхности. Установлено, что образцы сорбентов, полученные с исполь-

зованием СТМ, кристаллизуются с формированием одной фазы со структурой иванюкита. Образцы, полученные на основе СТА, содержат две кристаллические фазы — зорит и иванюкит. Отмечается, что сорбционная активность термообработанных осадков (сорбентов) по отношению к одно- и двухзарядным катионам (по величине сорбционной емкости) выше у монофазных сорбентов.

Показано, что после обработки как титаносиликатных осадков, так и сорбентов на их основе, соляной кислотой щелочность образцов снижается и повышается сорбционная емкость конечного продукта. При этом чем выше соотношение Т : Ж, особенно при обработке титаносиликатных осадков, тем степень разупорядочения в структуре кристаллов выше. При снижении величины рН за счет обработки как титаносиликатного осадка, так и сорбента, степень поглощения двухвалентных катионов ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) снижается, а одновалентного  $\text{Cs}^+$  — повышается. Данная закономерность характерна для продуктов, обработанных как тем, так и другим способами. С технологической точки зрения целесообразнее проводить обработку соляной кислотой не сорбента, а титаносиликатного осадка, поскольку уменьшается количество операций и исключается двойная сушка продуктов.

Полученные результаты будут использованы при оптимизации технологии производства титаносиликатного сорбента, которая в настоящее время осуществляется на пилотной установке.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме № 122022400094-1 (регистрационная тема FMEZ-2022-0015).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Z., Chen C., Xie J., Wang Z. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 118. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.006>
2. Venkataraman K., Thomas G.S. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 6. P. 5393–5400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06630>
3. Чемерис О.Н. Физико-химическое исследование гидроксидов европия, гадолиния, тербия и систем на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01: Краснодар, 2003. 125 с.
4. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 153 с.
5. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Giester G., Pekov I.V., Turchkova A.G., Chukanov N.V., Tillmanns E. // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. № 3. P. 367–373. <https://doi.org/10.1134/1.1927591>
6. Du H., Zhou F., Pang W., Yue Y. // Microporous Mater. 1996. V. 7. № 2–3. P. 73–80. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(96\)00014-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(96)00014-4)
7. Lin Z., Ferdov S. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 335. 111835. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111835>
8. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Artemenkov A.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Kiselev Yu.G. // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 5. P. 1066–1072. <https://doi.org/10.1134/S0040579523050093>
9. Samburov G.O., Kalashnikova G.O., Panikorovskii T.L., Bocharov V.N., Kasikov A.G., Selivanova E.A., Bazai A.V., Bernadskaya D., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V. // Crystals. 2022. V. 12. № 3. 311. <https://doi.org/10.3390/cryst12030311>
10. Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Yanicheva N.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. // Mineral. Mag. 2021. V. 85. № 4. P. 607–619. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.51>
11. Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В., Николаев А.И. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 513. С. 86–92. <https://doi.org/10.31857/S2686953523700255>
12. Щукина Е.С., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф. // Хим. технол. 2012. Т. 13. № 5. С. 263–267.
13. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 4. P. 464–467. <https://doi.org/10.1134/S0040579509040186>
14. Thomas M., Bqk J., Królikowska J. // Desalination and Water Treatment. 2020. V. 208. P. 261–272. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26689>
15. Гумаева М.В., Валинурова Э.Р., Игдавлетов Д.К., Петрова О.П., Кудашева Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 267–273.
16. Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В., Семущин В.В. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технол. 2021. Т. 64. № 8. С. 115–122. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6411>

# THE CHANGE OF PHASE COMPOSITION AND THE MORPHOLOGY OF PARTICLES OF HYDROTHERMAL TITANOSILICATE PRECIPITATES DURING THEIR AGING

**L. G. Gerasimova<sup>a, #</sup>, E. S. Shchukina<sup>a</sup>, Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev<sup>a</sup>,  
S. V. Vinogradova<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre  
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”,  
184209 Apatity, Murmansk region, Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

During the study of phase formation under conditions of hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicate systems  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  it was found that the formed titanosilicate solid phases differ both in composition and structure. The process of their aging under conditions of long-term exposure without forced heating is accompanied mainly by the loss of free water without noticeable structural and morphological changes. The exposure to the temperature of 70–100°C significantly accelerates the process of solid phase transformation. In these conditions, a porous system of particles is formed, which is confirmed by an increase in their specific surface area and total pore volume, as well as by an increase in the activity of the powders to absorb single- and double-charged cations. The effectiveness of hydrochloric acid treatment of fresh and especially aged precipitates on the ordering of the structure with the formation of crystals of a clear frame shape, inherent in the minerals zorite and ivanyukite, which contributes to increasing the sorption capacity of the final product is shown. The obtained results are used to adjust the technological regulations, which are used to test the technology of titanosilicate sorbent on the pilot plant.

**Keywords:** titanosilicate precipitate, sorbent, aging, structural changes, sorption capacity, morphological properties, specific surface area

# РАЗВИТИЕ ПРИКЛАДНОГО ВАРИАНТА ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОЛМОГОРОВА–ДЖОНСОНА–МЕЙЛА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. А. М. Кутгин<sup>1</sup>, А. Д. Плехович<sup>1,\*</sup>, В. А. Гавва<sup>1</sup>,  
член-корреспондент РАН А. Д. Буланов<sup>1</sup>

Поступила 14.12.2023 г.  
После доработки 26.04.2024 г.  
Принята к публикации 20.05.2024 г.

Разработана прикладная кинетическая модель для обработки ДСК-пиков переходов между состояниями, определяющая температурно-временную зависимость степени перехода и объединяющая упрощенную для практики фундаментальную теорию кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла с полуэмпирической моделью Ерофеева. В развитие этой прикладной модели вводится понятие “термодинамического фактора”, разрешающего переход в кинетике фазовых превращений конденсированных сред. Применение нового подхода продемонстрировано на примере исследования зависимостей температуры и энтальпии плавления от средней атомной массы стабильных изотопов германия, данные о которых, как новых химических индивидах, имеют фундаментальный характер и могут служить справочной информацией.

**Ключевые слова:** термоанализ, прикладная теория кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла, плавление изотопов германия

**DOI:** 10.31857/S2686953524030046 **EDN:** ZIXTPC

## ВВЕДЕНИЕ

Современная приборная база методов термического анализа [1] способствует их расширяющемуся использованию в определении термодинамических, кинетических свойств и характеристик материалов [2]. Наибольшее распространение в химическом материаловедении и разработке физико-химических основ технологии новых функциональных материалов получили методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), синхронного термоанализа, дилатометрии и др. Эффективность термоанализа как экспериментального экспресс-метода значительно повышается и дополняется возможностями прогнозирования характеристик процессов при использовании теоретически обоснованных компьютерных средств обработки результатов измерений. Развитие этого направления в первую очередь требует математически установленной взаимосвязи приборного сигнала с определяемым свойством материала или происходящим в нем процессом,

в свою очередь отражаемыми соответствующими теоретическими зависимостями [3].

Актуальность разработки необходимых, но отсутствующих или недостаточно развитых методик обработки данных термоанализа, базирующихся на физически обоснованных теориях и использующих фундаментальные термодинамические и кинетические характеристики, определяет цели работы: развитие методики обработки ДСК-сигнала путем установления его взаимосвязи с параметрами прикладной теории кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла (КДМ) и ее расширенного варианта фазовых превращений в конденсированных средах; применение нового подхода на примере исследования зависимостей температуры и энтальпии плавления от средней атомной массы стабильных изотопов германия.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сигнал  $S_{\text{ДСК}}$  в приборах ДСК теплового потока определяется по принятой [4] и широко используемой его пропорциональности удельному тепловому потоку  $\left(\frac{d(H/m_0)}{dt}\right)$  – производной по времени ( $t$ ) от энтальпии ( $H$ ), деленной на

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ  
им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
603951 Нижний Новгород, Россия

\*E-mail:plekhovich@ihps-nnov.ru

массу образца ( $m_0$ ). В результате температурная зависимость  $S_{\text{ДСК}}$  выражается через удельную теплоемкость  $c_p$  термоанализируемого вещества и скорость его нагревания  $\left(\dot{T} = \frac{dT}{dt}\right)$  в свободном от межфазных переходов интервале температур от начального значения  $T_0$ :

$$S_{\text{ДСК}} = C(T) \frac{d(H/m_0)}{dt} = C(T) c_p \frac{dT}{dt} = C(T) \dot{T} c_p, \quad (1)$$

$$T = T_0 + \dot{T}t,$$

где  $C(T)$  – приборная калибровочная функция.

Применение той же пропорциональности ДСК-сигнала  $S_{\text{ДСК}}$  удельному тепловому потоку для реакции кристаллизации  $A \rightarrow *A$  или фазового перехода (ФП) осуществляет взаимосвязь  $S_{\text{ДСК}}$  с кинетическими теориями посредством определяемой ими скорости фазообразования  $\dot{\alpha}$  с учетом удельной энтальпии реакции кристаллизации  $Q_M = \Delta_r H/M$ , где  $M$  – молярная масса образца. При этом сигнал ДСК над уровнем теплоемкости, определяемый скоростью степени изменения  $\alpha = \xi/n_0$  текущей удельной энтальпии процесса  $\Delta H/m_0$ , выражаемой через координату реакции  $\xi$  и число молей исходной фазы  $n_0$ , по цепочке преобразований приобретает вид:

$$S_{\text{ДСК}} = C(T) \frac{d(\Delta H/m_0)}{dt} = C \xi \Delta_r H/m_0 = \quad (2')$$

$$= C \dot{\alpha} n_0 \Delta_r H/m_0 = C \dot{\alpha} (\Delta_r H/M) = C Q_M \dot{\alpha}.$$

Здесь в процессе преобразований использованы следующие соотношения:  $\Delta H = \xi \Delta_r H$ ,  $\xi = \alpha n_0$ ,  $m_0/n_0 = M$ . Заметим также, что  $\xi$  и  $\dot{\alpha}$  – это производные по времени или скорости соответствующих величин. При размерностях приборного сигнала  $[S_{\text{ДСК}}]$  (мкВ мГ<sup>-1</sup>) и удельного теплового потока  $[Q_M]$  (мДж мГ<sup>-1</sup>) размерность коэффициента пропорциональности  $[C]$  (мкВ мВт<sup>-1</sup>). Складывая (1) и (2') получаем:

$$S_{\text{ДСК}} = C \dot{T} c_p + (C Q_M) \dot{\alpha} = C (\dot{T} c_p + Q_M \dot{\alpha}). \quad (2)$$

Надежность экспериментального определения удельной теплоты ФП методом ДСК повышается, поскольку она, с одной стороны, является калибровочной величиной, а с другой, – в виде  $\Delta_r H = M Q_M$  входит в модель ФП (см. заключительную часть статьи).

*Прикладная кинетическая модель для обработки ДСК-пиков кристаллизации вещества из*

*переохлажденного расплава*, определяющая температурно-временную зависимость степени кристаллизации  $\alpha(T, t)$ , объединяет упрощенный для практики фундаментальный подход к кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла [5–7]:

$$\alpha(T, t) = 1 - \exp(-\tau^n), \quad (\tau = kt), \quad (3)$$

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = k \alpha'(\alpha) = kn [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} (1 - \alpha) \quad (4)$$

с наиболее точной [8] полуэмпирической моделью Ерофеева [9]:

$$\dot{\alpha} = k_{\text{eff}} \alpha^a (1 - \alpha)^b. \quad (5)$$

При этом обоснованная модификация выражения (4) КДМ в области развития пика ( $\alpha < 0.5$ ) (с сохранением первого члена разложения в ряд сомножителя в (4)  $[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \approx \alpha^{1-1/n}$ ) и введение параметра  $p$  в последний сомножитель уравнения (5), характеризующего процесс кристаллизации на заключительной его стадии, позволили определить параметры полуэмпирической модели (5):

$$k_{\text{eff}} = kn,$$

$$k = A \exp[-E_a/(RT)], \quad (5')$$

$$a = 1 - 1/n,$$

$$b = 1 + p/n.$$

Прикладная кинетическая модель (ПКМ) (6, 7) с расшифрованными параметрами полуэмпирической модели (5) обладает принятыми средствами кинетической характеристики процесса кристаллизации: энергией активации  $E_a$  и предэкспоненциальным множителем  $A$  в составе аррениусовой константы скорости  $k$ ;  $n$  – степенной параметр, соответствующий так называемому размерному параметру теории КДМ. Параметр  $p$  детализирует кристаллизационный процесс на конечной стадии диффузионного формирования фазы.

Дифференциальная форма ПКМ:

$$\dot{\alpha} = kn \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n}. \quad (6)$$

Интегральная форма ПКМ:

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^{n/p})^p}. \quad (\tau = kt). \quad (7)$$

Характеризация процесса кристаллизации изотермическими кинетическими параметрами по неизотермическим измерениям при линейно изменяющейся температуре  $T = T_0 + \dot{T}t$  со скоростью нагревания  $\dot{T}$  достигается путем дифференцирования по времени аналитически выраженной интегральной формы (7), что вместо выражения (6) ведет к использованию выражения (8) для обработки ДСК-пика кристаллизации с соответствующей заменой исходной константы скорости  $k$  на ее «неизотермический» вариант (9):

$$\dot{\alpha} = \bar{k}n\alpha^{1-1/n}(1-\alpha^{1/p})^{1+p/n}, \quad (8)$$

$$\bar{k} = k \left[ 1 + \frac{(1 - T_0/T)E_a}{RT} \right], \quad (9)$$

где  $T_0$  – начальная температура интервала, в пределах которого обрабатывается пик кристаллизации.

Отметим, что наиболее сильной стороной теории КДМ является оригинальное геометрико-вероятностное решение [7] сложнейшей с физической точки зрения [10] задачи формирования новой фазы на стадии коагуляции. При этом теория КДМ, с учетом размерности задачи, включает в себя варианты описания начальной стадии роста новой фазы как на уже имеющихся центрах, так и по механизму зародышеобразования [7]. Вместе с тем теория кристаллизации КДМ и ее прикладной вариант ПКМ (7)–(9) охватывает лишь термодинамически разрешенные процессы кристаллизации из метастабильного переохлажденного расплава. Успешное применение ПКМ к практическим задачам минимизации кристаллизационных проявлений с расчетом температурно-временных диаграмм, рекомендуемых режимы вытягивания оптических волокон, представлено в работах [11–13]. Однако многочисленные фазовые, химические и их совместные превращения при нагревании или охлаждении материалов должны содержать в себе “встроенный в теорию” термодинамический фактор.

Термодинамический фактор (ТФ), разрешающий фазовый переход в кинетике фазовых превращений конденсированных сред, можно получить по аналогии, рассматривая гетерогенную обратимую реакцию превращения веществ  $A \leftrightarrow A^*$  со скоростью, определяемой потоком  $J$ , выраженным через разность приведенных химических потенциалов конечного и исходного

компонентов, а также их диффузионных потоков на поверхность реагирования. Первое из выражений (10) для реакционного потока  $J$  [14] преобразуется в симметризованную формулу умножением числителя и знаменателя на  $\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})]$ . При прямом течении реакции этот сомножитель в знаменателе выражения (10) “автоматически” увеличивает вес диффузионного потока реагента ( $\beta_A c_A$ ) и уменьшает соответствующую величину ( $\beta_{A^*} c_{A^*}$ ) для продукта реакции, позволяя для последнего допустить его равенство с исходным  $\beta_{A^*} c_{A^*} = \beta_A c_A = \beta c$ , что приводит к формуле (10’):

$$J = \frac{1 - \exp(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})}{\frac{1}{\beta_A c_A} + \frac{\exp(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})}{\beta_{A^*} c_{A^*}}} = \frac{\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2] - \exp[(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\frac{\exp[-(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\beta_A c_A} + \frac{\exp[(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})/2]}{\beta_{A^*} c_{A^*}}}, \quad (10)$$

$$J = \beta c \operatorname{th} \left( -\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2} \right). \quad (10')$$

Полученная формула (10’), являясь нелинейным и ограниченным по пересыщению  $(\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu})$  аналогом известного из неравновесной термодинамики выражения для диффузионного потока

$$J = -\frac{Dc}{RT} \nabla \mu = -\frac{Dc}{\Delta x} (\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}) = -\beta c (\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}),$$

позволяет определить термодинамический фактор  $F$ , при условии его положительной определенности, выражением

$$F = (1 + \operatorname{th} X)/2 = 1/[1 + \exp(-2X)],$$

$$\text{где } X = -\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2}, \quad (11)$$

где пересыщение  $X$  на протекание ФП определено разностью приведенных, т.е. деленных на  $RT$ , химических потенциалов конечной и исходной фаз. По смыслу фактор (11) характеризует термодинамически разрешенную долю от диффузионно-определяемого реакционного потока  $\beta c$ .

Отнесение реакционного потока  $J = \beta c F$  через поверхность образца  $S$  к начальному количеству вещества  $n_0$  в образце преобразует  $J$  в простую, но согласованную с термодинамикой

форму для скорости межфазного перехода с размерностью  $c^{-1}$ :

$$JS/n_0 = \dot{\kappa} = (\beta Sc/n_0)F = \frac{DSn}{\Delta x V n_0} F = \kappa \alpha F,$$

а ее сопоставление со скоростью перехода в прикладной теории КДМ дает возможность модификации выражения (6) для описания кинетики ФП:

• Введение термодинамического фактора с заменой аррениусовой кинетики на диффузионную математически соответствует замене  $k$  в уравнении (6) на  $\kappa$  с превращением его в уравнение (12):

$$\dot{\alpha} = \kappa n \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n} \quad \kappa = \kappa F, \quad (12)$$

где диффузионная природа  $\kappa = \frac{DS}{\Delta x V}$  отражена коэффициентом диффузии  $D$ , дополненным толщиной межфазного слоя  $\Delta x$  и отношением площади поверхности к объему образца.

• Существенно, что выполненное преобразование затрагивает не только внешнюю часть дифференциальной модели ФП (12), но и включает соответствующую замену в ее интегральной форме:

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^{n/p})^p}, \quad \tau = \tau. \quad (13)$$

В небольшом, согласно наблюдаемому ДСК-пику, интервале температур вблизи  $T_{tr}$  энтальпию перехода  $\Delta_{tr}H$  можно считать постоянной. При этом пересыщение  $X$  (вторая из формул (11)) выражается в работе [15] через  $T_{tr}$  и безразмерную энтропию перехода  $\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}$  или  $\Delta_{tr}H$ :

$$\begin{aligned} X &= -\frac{\tilde{\mu}^* - \tilde{\mu}}{2} = \frac{\Delta_{tr}\tilde{S}}{2} \left(1 - \frac{T_{tr}}{T}\right) = \\ &= \frac{\Delta_{tr}H}{2R} \left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Модификация термодинамического фактора  $F$  (11), удовлетворяющая граничным условиям в начале и конце пика, отсчитываемого от наблюдаемой температуры его начала  $T_0$ , приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} 0 \leq F &= \frac{1}{1 + \exp \left[ h \Delta_{tr} \tilde{S} \ln \left( \frac{T_{tr} - T_0}{T - T_0} \right) \right]} = \\ &= \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{T_{tr} - T_0}{T - T_0} \right)^{h \Delta_{tr} \tilde{S}} \right]} \leq 1. \end{aligned} \quad (15)$$

Учет неізотермического характера ДСК-измерений на основе развиваемой модели фазовых превращений сводится к дифференцированию интегральной формы (13) по времени и температуре, в свою очередь линейно зависящей от времени ( $T = T_0 + \dot{T}t$ ), с учетом входящих в  $\alpha$  величин  $\tau = \kappa t$ ,  $\kappa = \kappa F$ . Последовательные действия по цепочке

$$\begin{aligned} \dot{\alpha} &= \alpha'_{\tau} \tau'_{\tau} = \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa') = \\ &= \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa F') = \alpha'_{\tau} (\kappa + t \kappa F' \dot{T}) = \dots \end{aligned}$$

при ее продолжении приводят к дифференциальной форме модели (16), определяющей ДСК-пик с учетом постоянства  $\kappa$  в небольшом интервале температур ФП:

$$\dot{\alpha} = \bar{\kappa} n \alpha^{1-1/n} (1 - \alpha^{1/p})^{1+p/n}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\kappa} &= \kappa F [1 + h \Delta_{tr} \tilde{S} (1 - F)] = \\ &= \kappa F \left[ 1 + h \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}} (1 - F) \right]. \end{aligned} \quad (16')$$

Обработке экспериментальной кривой пика ФП с использованием формул (16) и (16'), согласно выражению (2), методом наименьших квадратов должно предшествовать вычитание значений  $S_{ДСК}$ , соответствующих теплоемкости под пиком.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложенные новые подходы к обработке данных ДСК были использованы для изучения зависимости температуры и энтальпии плавления от атомной массы стабильных изотопов германия.

Природный германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов:  $^{70}\text{Ge}$  (20.57%),  $^{72}\text{Ge}$  (27.45%),  $^{73}\text{Ge}$  (7.75%),  $^{74}\text{Ge}$  (36.50%),  $^{76}\text{Ge}$  (7.73%) [16]. Свойства германия с природным изотопным составом подробно исследованы и их значения приведены в справочной ли-

**Таблица 1.** Изотопный состав образцов германия

| Образец           | Содержание изотопов, ат. % |          |         |          |          |
|-------------------|----------------------------|----------|---------|----------|----------|
|                   | 70                         | 72       | 73      | 74       | 76       |
| <sup>70</sup> Ge  | 99.99329                   | 0.00669  | 0.00002 | <0.00001 | <0.00001 |
| <sup>72</sup> Ge  | 0.00009                    | 99.98439 | 0.01191 | 0.00356  | 0.00005  |
| <sup>nat</sup> Ge | 20.57                      | 27.45    | 7.75    | 36.50    | 7.73     |
| <sup>73</sup> Ge  | 0.0001                     | 0.0391   | 99.8995 | 0.0611   | 0.0002   |
| <sup>74</sup> Ge  | 0.0001                     | 0.0009   | 0.0595  | 99.9365  | 0.0030   |
| <sup>76</sup> Ge  | 0.06                       | 0.09     | 0.05    | 11.59    | 88.21    |

температуре. В то же время сведения о температурах и энтальпиях плавления его моноизотопных разновидностей ограничены.

Изотопы германия получены центробежным разделением исходного летучего моногермана, глубокой очисткой изотопнообогащенных моногерманов их последующим пиролизом, зонной очисткой и выращиванием монокристаллических образцов <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge [17].

Удельное электросопротивление полученных монокристаллов при комнатной температуре составляло 45–50 Ом см<sup>-1</sup>, тип проводимости — дырочный. По данным масс-спектрометрического анализа, содержание 66 определяемых примесей не превышало (10<sup>-5</sup>)–(10<sup>-6</sup>) мас. %. Изотопный состав образцов германия представлен в табл. 1.

*Термический анализ.* Образцы изотопнообогащенного германия исследовались на приборе DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch, Германия) в атмосфере высокочистого аргона. Скорость термостатирования составляла 5 К мин<sup>-1</sup>. Плавление шести образцов (табл. 1) проводилось по температурной программе в серии 4-х повторяющихся циклов нагревание—охлаждение, результаты первого из них при усреднении пиков для обработки по прикладной модели отбрасывались.

Калибровка прибора осуществлялась заданием значений температуры и энтальпии плавления образца Ge природного изотопного состава.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

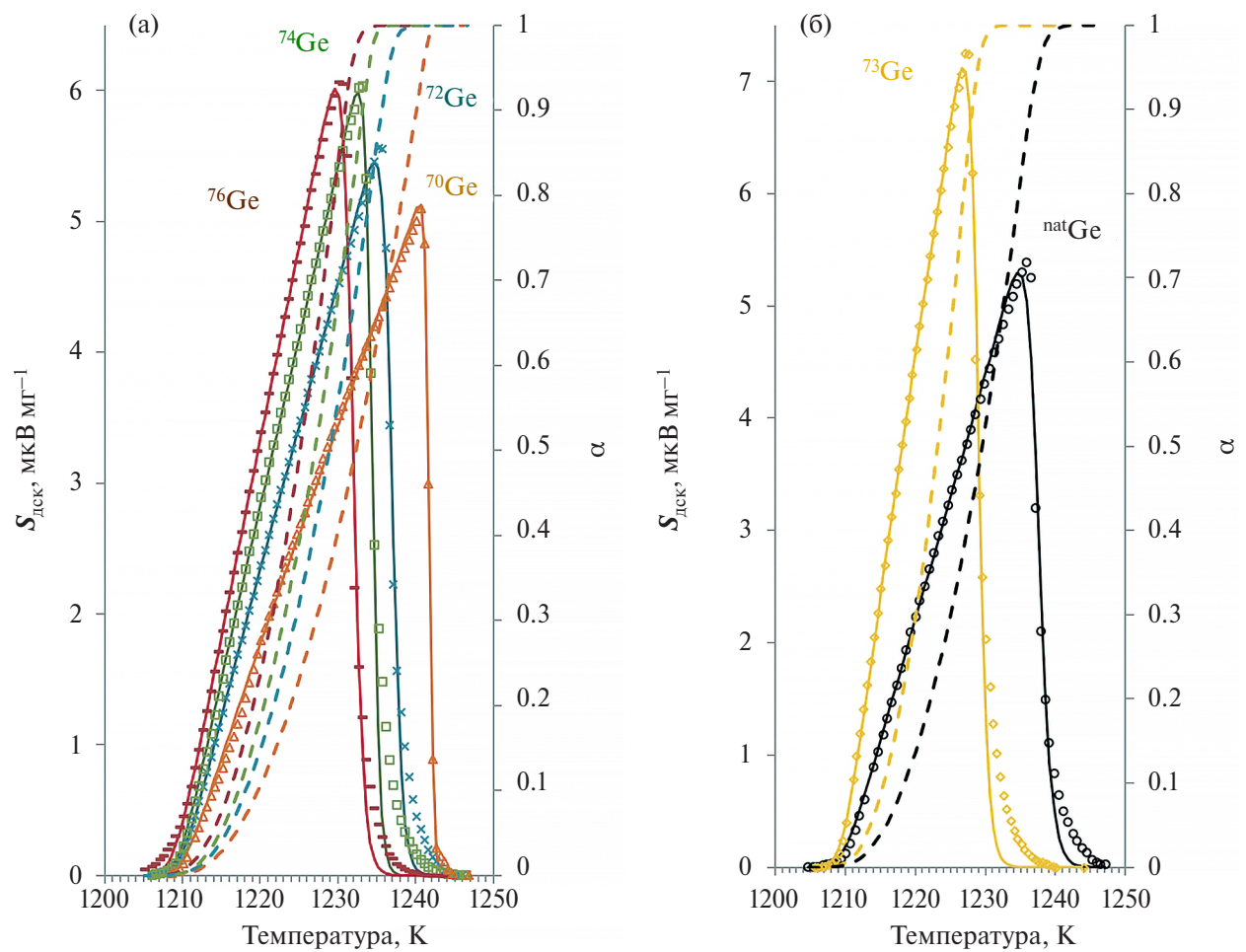
На рис. 1 представлены термограммы плавления — пиковые по характеру температурно-временные зависимости, которые в соответствии

с ДСК экспериментом (символы) отражают скорость плавления и теоретически описываются сплошными линиями. На том же рисунке пунктирная линия того же цвета отображает степень превращения кристалла в расплав.

Найденные методом наименьших квадратов параметры плавления изотопов германия приведены в табл. 2. Рассчитанные с использованием новой модели, значения температуры плавления  $T_{tr}$  изотопов <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge, из табл. 2 хорошо соответствуют ранее полученным данным [18] (рис. 2). Значение температуры плавления линейно увеличивается с уменьшением атомной массы изотопа. Вновь измеренное значение  $T_{tr}$  для изотопа <sup>70</sup>Ge также хорошо вписывается в зависимость температуры плавления от атомной массы изотопа.

Предложенный подход к обработке и интерпретации пиков позволяет рассчитать из данных ДСК значения энтропии и энтальпии плавления. Впервые были определены их значения для всех изотопных разновидностей германия (рис. 3). Видно, что энтропия и энтальпия плавления практически не зависят от атомной массы изотопа германия, в отличие от температуры плавления.

При отсутствии явно выраженной изотопной зависимости значения энтальпии  $\Delta_{tr}H$  расположены в узком интервале 0.8 кДж моль<sup>-1</sup> (табл. 2) при погрешности ее экспериментального измерения 0.21 кДж моль<sup>-1</sup>, найденной по площадям пиков при трехкратном термостатировании. Соответствующая условию  $\Delta_{tr}G(M) = \Delta_{tr}H(M) - T_{tr}(M) \Delta_{tr}S(M) = 0$  энтропия фазового перехода  $\Delta_{tr}S(M) = \Delta_{tr}H(M)/T_{tr}(M)$  при установленных в работе изотопных зависимостях температуры (рис. 2) и энтальпии пе-



**Рис. 1.** Пики плавления изотопов германия. Символами обозначены экспериментальные значения ДСК:  $^{76}Ge$  – черта,  $^{74}Ge$  – квадрат,  $^{72}Ge$  – крестик,  $^{70}Ge$  – треугольник (а);  $^{73}Ge$  – ромб,  $^{nat}Ge$  – круг (б); сплошные линии (по цвету соответствующие значкам) – результат обработки экспериментальных значений ДСК по уравнениям (2), (13), (15), (16), (16') методом наименьших квадратов с найденными параметрами из табл. 1;  $\alpha$  – штриховые линии.

**Таблица 2.** Параметры прикладной модели фазового превращения (плавления) изотопов германия. Искомые (варьируемые) значения выделены жирным шрифтом

| Параметр                                                             | $^{70}Ge$     | $^{72}Ge$     | $^{nat}Ge$    | $^{73}Ge$     | $^{74}Ge$     | $^{76}Ge$     |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $T_{tr}$ , К                                                         | <b>1212.0</b> | <b>1211.6</b> | 1211.4        | <b>1211.3</b> | <b>1211.1</b> | <b>1210.8</b> |
| $\Delta_{tr}H$ , кДж моль $^{-1}$                                    | <b>36.472</b> | <b>36.147</b> | 36.945        | <b>36.009</b> | <b>36.784</b> | <b>36.337</b> |
| $\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)_a$ | (3.6192)      | (3.5883)      | (3.6679)      | (3.5753)      | (3.6528)      | (3.6096)      |
| $\kappa \times 10^{3\delta}$ , с $^{-1}$                             | <b>4.7650</b> | <b>5.3305</b> | <b>5.0190</b> | <b>7.2419</b> | <b>5.7913</b> | <b>6.4955</b> |
| $n^a$                                                                | <b>2.1031</b> | <b>2.1989</b> | <b>2.3309</b> | <b>2.1902</b> | <b>2.2142</b> | <b>2.1153</b> |
| $p^c$                                                                | <b>0.0163</b> | <b>0.0454</b> | <b>0.0657</b> | <b>0.0679</b> | <b>0.0384</b> | <b>0.0572</b> |
| $h^d$                                                                | <b>0.5377</b> | <b>0.6188</b> | <b>0.6638</b> | <b>0.6219</b> | <b>0.6161</b> | <b>0.5087</b> |
| $\underline{C}^{\delta}$ , мкВ мВт                                   | 0.3537        | 0.3990        | 0.3789        | 0.3448        | 0.3961        | 0.4455        |

Таблица 2. Окончание

|                                                   |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T_0^e$ , К                                       | 1205.5 | 1200.2 | 1204.1 | 1203.6 | 1205.2 | 1204.7 |
| $T_e^e$ , К                                       | 1246.9 | 1246.0 | 1247.9 | 1244.0 | 1246.4 | 1243.8 |
| Относительное стандартное отклонение $\omega$ , % | 0.19   | 0.22   | 0.11   | 0.17   | 0.09   | 0.20   |

<sup>a</sup> Энтропия перехода объединяет две наиболее значимые характеристики ФП – температуру  $T_{tr}$  и энтальпию плавления  $\Delta_{tr}H$  (см. формулы (15), (16), (16'), включая (13)). <sup>b</sup> Расшифровка диффузионно-определяемого кинетического параметра  $k$  приведена в абзаце после формулы (12). <sup>c</sup> Значение т. н. размерного параметра теории КДМ  $n$ , незначительно превышающее 2, соответствует образованию расплава по двумерной межфазной границе исчезающих частиц [7] исходной кристаллической фазы. <sup>d</sup> Основной параметр  $n$ , характеризующий начальный этап развитие ФП, дополняется параметром  $p$  для отражения деталей плавления на завершающей его стадии. <sup>e</sup> Параметр  $h$  индивидуализирует кинетические детали, а  $C$  – различия в деталях тепловых контактов образцов с тиглем. <sup>f</sup> Температуры начала пика ФП ( $T_0$ ) и его окончания ( $T_e$ ), значения которых, участвуя в обработке пика, необходимы еще при вычитании линейно интерполированных в интервале  $T_0$ – $T_e$  значений теплоемкости под пиком. <sup>ж</sup> Относительные погрешности (%) теоретического описания ДСК-пиков получены делением стандартных отклонений по точкам пика на его высоту; они также характеризуют воспроизводимость измерений при трехкратном термоциклировании каждого образца.

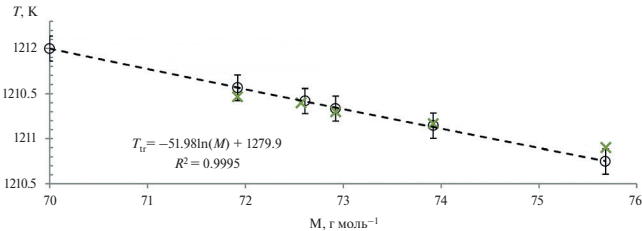


Рис. 2. Зависимость температуры плавления  $^{nat}\text{Ge}$  и его изотопов от атомной массы  $M$  (кружки с соответствующей линией тренда и ее уравнением). Данные измерений из работы [18] обозначены крестиками. Интервалы погрешностей экспериментального измерения температуры, установленные по смещению пиков при трехкратном термоциклировании (0.14 К) нанесены на значения рассчитанных по модели ФП  $T_{tr}$ .

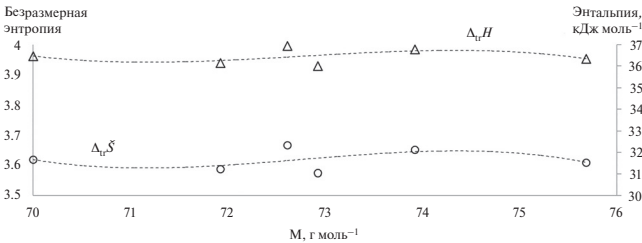


Рис. 3. Энтальпии ( $\Delta_{tr}H$ ) и безразмерные энтропии плавления  $\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)$ , рассчитанные по модели ФП в зависимости от атомной массы  $M$   $^{nat}\text{Ge}$  и его изотопов.

рехода (верхняя часть рис. 3 и шкала справа) представлена нижней кривой на рис. 3. Левая шкала соответствует рассчитанной безразмерной форме энтропии плавления, т. е. энтропии, деленной на универсальную газовую постоянную  $R$   $\left(\Delta_{tr}\tilde{S} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{tr}}\right)$ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана прикладная кинетическая модель для обработки ДСК пиков кристаллизации вещества из переохлажденного расплава, определяющая температурно-временную зависимость степени кристаллизации и объединяющая упрощенный для практики фундаментальный подход к процессу кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла с полуэмпирической моделью Ерофеева.
2. Установлена математическая взаимосвязь сигнала ДСК  $S_{ДСК}$  с произведением скорости нагревания на удельную теплоемкость  $c_p$  термоанализируемого вещества в свободном от межфазных переходов интервале температур, а в области перехода между состояниями – с произведением удельной энтальпии  $Q_M$  на определяемую кинетической теорией скорость фазообразования  $\dot{\alpha}$ .
3. Необходимое для описания фазового перехода дополнение прикладной теории КДМ термодинамическим фактором приводит к замене ее аррениусовой кинетики на диффузионно-контролируемую, которая определяется нелинейным, но ограниченным по пересыщению вариантом выражения, известного из неравновесной термодинамики. При соответствии развитой модели ФП диффузионным представлениям как исходной теории КДМ [7], так и физической теории фазовых переходов [10], ведущими параметрами вместо аррениусовых становятся температура и энтальпия ФП.
4. Разработанная модель использована для обработки ДСК-пиков плавления изотопов гер-

мания. Проведенные исследования позволили установить зависимость температуры плавления от атомной массы изотопа и впервые определить значения энтропии и энтальпии плавления изотопов германия.

5. Развита кинетическая модель ФП может быть использована для термоаналитического исследования не только фазовых, но и широкого круга химических превращений в конденсированных средах с надежной характеристикой кинетических свойств материалов, а также процессов их получения.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХВВ РАН, тема FFSR-2022-0006.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gabbott P.L.* Principles and Applications of Thermal Analysis. 1st edn. Blackwell Publishing Ltd., 2008. P. 484.  
<https://doi.org/10.1002/9780470697702>
2. *Jackson K.A.* Kinetic processes crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. p. 426.
3. *Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия, 1990. с. 176.
4. *Borchard H.J., Daniels F.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 41–46  
<https://doi.org/10.1021/ja01558a009>
5. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. матем. Т. 1937. № 3. С. 355–359.
6. *Johnson W.A., Mehl R.F.* // Trans. AIME. 1939. V. 135. P. 416–442.
7. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. с. 88.
8. *Sestaik J., Berggren G.* // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. P. 1–12.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7)
9. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. с. 263.
10. *Лифшиц Е.М., Путаевский Л.П.* Физическая кинетика, М.: Физматлит, 2001. Т. 10. с. 536.
11. *Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Sukhanov M.V., Evdokimov I.I.* // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 582. 121440.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121440>
12. *Кутин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В., Балueva К.В.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 10. С. 1101–1107.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519080053>
13. *Кутин А.М., Плехович А.Д., Дорофеев В.В.* // Неорг. матер. 2016. Т. 52. № 6. С. 656–663.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16060063>
14. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. с. 502.
15. *Кубо Р.* Термодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. С. 264.
16. *Berglund M., Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 2. P. 397–410.  
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02>
17. *Churbanov M.F., Gavva V.A., Bulanov A.D., Abrosimov N.V., Kozyrev E.A., Andryushchenko I.A., Lipskii V.A., Adamchik S.A., Troshin O.Yu., Lashkov A.Yu., Gusev A.V.* // Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52. № 4. P. 1700026.  
<https://doi.org/10.1002/crat.201700026>
18. *Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Churbanov M.F.* // Phys. B Cond. Matter. 2018. V. 537. P. 12–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.056>

# DEVELOPMENT OF AN APPLIED VARIANT OF THE KOLMOGOROV–JOHNSON–MEHL THEORY OF CRYSTALLIZATION FOR PROCESSING THERMAL ANALYSIS DATA. TEMPERATURES AND ENTHALPIES OF MELTING GERMANIUM ISOTOPES

A. M. Kutin<sup>a</sup>, A. D. Plekhovich<sup>a,#</sup>, V. A. Gavva<sup>a</sup>,  
Corresponding Member of the RAS A. D. Bulanov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences,  
603951 Nizhny Novgorod, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru*

An applied kinetic model has been developed for processing DSC peaks of transitions between states, determining the temperature–time dependence of the degree of transition and combining the fundamental theory of Kolmogorov–Johnson–Mehl crystallization, simplified for practice, with the semi-empirical Erofeev model. In the development of this applied model, the concept of a “thermodynamic factor” is introduced, which allows a transition in the kinetics of phase transformations of condensed matter. The application of the new approach is demonstrated by the example of studying the dependences of temperature and enthalpy of fusion on the average atomic mass of stable germanium isotopes, data on which, as new chemical individuals, are of a fundamental nature and can serve as reference information.

**Keywords:** Kolmogorov–Johnson–Mehl (KDM) theory of crystallization, DSC, melting of germanium isotopes

УДК 631.4

## СТРУКТУРА ГУМАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2024 г. Г. Н. Федотов<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН С. А. Шоба<sup>1</sup>, И. В. Горепекин<sup>1</sup>,  
Т. А. Грачева<sup>1</sup>, А. В. Качалкин<sup>1,2</sup>, У. А. Конкина<sup>1</sup>, Д. А. Ушкова<sup>1</sup>

Поступило 23.01.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принято к публикации 07.05.2024 г.

Известно, что гуминовые вещества (ГВ) формируют из частиц-молекул (первичных частиц ГВ) надмолекулярные образования (НМО). Позже было показано, что существует барьерная концентрация ГВ, ниже которой в растворе гуминовых веществ последние находятся только в виде частиц-молекул, а при концентрации, превышающей барьерную – только в виде НМО. Из этого следует, что свойства растворов ГВ должны определяться тем, в каком виде (частиц-молекул или НМО) находятся в растворах ГВ. Целью исследования была проверка влияния формы существования ГВ в растворах на свойства этих растворов и их биологическую активность. В работе использовали растворы гумата калия из бурого угля. Результаты экспериментов показали, что при увеличении концентрации гуматов рН скачкообразно увеличивается в диапазоне 30–50 мг л<sup>-1</sup>. Установлено, что при культивировании некоторых видов микроорганизмов в питательных средах, приготовленных на растворах гуматов, микроорганизмы развивались намного активнее при нахождении в питательных средах ГВ в виде частиц-молекул. Также показано, что при foliarной обработке побегов огурца растворами гуматов с концентрацией ниже барьерной эффект стимуляции возрастал. По-видимому, увеличение стимуляции связано с тем, что частицы-молекулы из-за малого размера могли поглощаться клетками растений.

**Ключевые слова:** надмолекулярные образования гуминовых веществ, барьерная концентрация гуминовых веществ, рН растворов гуматов, пленки растворов гуминовых веществ, foliarная обработка огурцов

DOI: 10.31857/S2686953524030057 EDN: ZIGNPT

## ВВЕДЕНИЕ

Представления о форме существования гуминовых веществ (ГВ) [1] в растворах были уточнены в 90-х годах XX века, когда было показано [2], что в водных растворах ГВ находятся в виде частиц-молекул размером 2–10 нм, которые при увеличении концентрации взаимодействуют, формируя надмолекулярные образования (НМО) размером 100–200 нм [3–5]. Эту структурную иерархию обеспечивает дифильность поверхности частиц-молекул ГВ, показанная в работе [6].

Есть мнение [7], что биологическая активность ГВ связана с их молекулярной массой: фракция менее 3500 Да, расчетный размер частиц которых не превосходит 3–4 нм, способна частично поглощаться клетками растений. При этом фракция более 3500 Да не поглощается клетками растения и взаимодействует только с клеточной стенкой. Пример такого взаимодействия – снижение гидравлической проводимости корневой системы при внесении ГВ под корень [8].

Учитывая, что размер пор в клетках растений исчисляется единицами нанометров [8], частицы-молекулы ГВ сопоставимого размера имеют больше шансов на проникновение в клетки.

Аналогичная ситуация должна наблюдаться в отношении микроорганизмов: чем меньше размер частиц ГВ, тем выше их шанс проникнуть в клетки [9–10]. В работе [11] было показано, что при добавлении ГВ в питательную среду в концентрациях ниже барьерной скорость развития

<sup>1</sup> Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Федерального исследовательского центра “Пушкинский научный центр биологических исследований Российской академии наук”, 142290 Пущино, Россия

\*E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

некоторых микроорганизмов увеличивалась на 3 порядка.

Поскольку структура ГВ может быть разной — частицы-молекулы и НМО — то концентрация их растворов определяет вид существования. Это подтверждается данными литературы [3, 12, 13]: при концентрациях ГВ выше 30–50 мг л<sup>-1</sup> частицы-молекулы перестают существовать в свободном раздельно-частичном виде и находятся только в составе НМО. Можно предположить, что переход между этими формами ГВ должен изменять физико-химические свойства и биологическую активность их растворов.

Цель работы — проверка влияния формы существования ГВ в растворах на свойства этих растворов и их биологическую активность.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали водные растворы гумата калия (ООО “Агротехнологии”, Россия), полученного из бурого угля.

Электронно-микроскопическое исследование растворов гуматов проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) при ускоряющем напряжении 2–5 кВ. На предметные столики наносили растворы, высушивали их, после чего напыляли золото.

Размеры частиц в суспензиях определяли при помощи лазерного дифрактометра.

рН растворов определяли в трехкратной повторности. Доверительный интервал при 95% доверительной вероятности не превышал 10% от измеряемой величины.

Механохимическую активацию растворов проводили с помощью измельчителя биологических тканей при скорости 20000 об. мин<sup>-1</sup> в течение 5 мин каждый раз перед обработкой растворами растений.

Биологическую активность растворов ГВ до и после достижения барьерной концентрации оценивали по скорости роста культур дрожжей базидиомицетового аффинитета, представленные видами *Saitozyma podzolica* — КБП У-4614 и *Solicoccozyma terricola* — КБП У-1265. Штаммы взяты из коллекции кафедры биологии почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова. Штамм *Saitozyma podzolica* выделен из темно-серой лесной почвы (Калужская область,

Россия). *Solicoccozyma terricola* выделен из аллювиальной почвы (Северная Осетия, Россия).

Для культивирования дрожжей использовали жидкие питательные среды следующего состава: глюкоза (10 г л<sup>-1</sup>), дрожжевой экстракт (10 г л<sup>-1</sup>), пептон (10 г л<sup>-1</sup>). Жидкие питательные среды готовили на водных растворах гуматов концентрацией 1 и 100 мг л<sup>-1</sup>. Схема опыта включала в себя следующие варианты:

(1) питательная среда без гуматов, приготовленная на дистиллированной воде;

(2) питательная среда, приготовленная на растворе гумата 1 мг л<sup>-1</sup>;

(3) питательная среда, приготовленная на растворе гумата 100 мг л<sup>-1</sup>.

Способность дрожжевых культур к росту оценивали по мутности суспензии с помощью денситометра [14], определяя оптическую плотность через определенные промежутки времени (12–24 ч). Перед измерением оптической плотности культуры перемешивали при помощи вихревого смесителя в течение 5 с. Время культивирования составляло 5 сут. Для каждого штамма строили графики зависимости оптической плотности от времени. Растворы гуматов с концентрацией 1 и 100 мг л<sup>-1</sup> имеют разную оптическую плотность. Для получения корректных данных из значений оптической плотности опытного образца, т.е. раствора гумата, содержащего микроорганизмы, вычитали значения оптической плотности раствора гумата. В результате получали величину оптической плотности, которая соответствовала росту микроорганизмов в среде. Измерения выполняли в 3-кратной повторности. По полученным данным были рассчитаны средние значения и ошибка среднего.

Также биологическую активность растворов ГВ разных концентраций оценивали по скорости роста побегов огурцов (*Cucumis sativus* L.) среднеспелого сорта Кристина F1. Семена огурцов проращивали в установке Аэросад до появления проростков длиной 1–0.5 см. После этого проросшие семена высевали по 5 штук в литровый вегетационный сосуд с грунтом, содержащим питательные элементы: азот–фосфор–калий (NPK) 300, 500 и 600 мг кг<sup>-1</sup> соответственно. Для каждого варианта опыта использовали отдельный сосуд. Растения выращивали под фитолампами, создавая 18-тичасовую длину светово-

го дня. После появления семядольных листьев огурцы ежедневно опрыскивали растворами ГВ. Срезку побегов огурцов и их взвешивание проводили после появления настоящих листьев. Проводили сравнение прироста вегетативной массы побегов огурцов, выраженное в процентах по отношению к контролю — растениям, обработанным дистиллированной водой. Все варианты опыта проводили в пятикратной повторности. Доверительный интервал при 95% доверительной вероятности не превышал 20% от измеряемой величины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы при помощи лазерного дифрактометра изучили размер частиц гуматов в растворе. При концентрации  $1000 \text{ мг л}^{-1}$  величина наблюдаемых образований доходила до микронных размеров и соответствовала размеру НМО.

Снижение концентрации ниже  $30 \text{ мг л}^{-1}$ , согласно данным растровой электронной микроскопии, уменьшало средний размер частиц в растворах гуматов. Распад надмолекулярных образований, сопровождавшийся снижением их размера, происходил в течение нескольких недель.

На следующем этапе было изучено влияние концентрации гумата на pH растворов (рис. 1). В области концентрации гумата около  $50 \text{ мг л}^{-1}$  наблюдался скачок pH с 6.7 до 9.5. Это значение концентрации близко к диапазону, в котором растворы гуматов меняют структуру [12, 13]: частицы-молекулы перестают существовать в раздельно-частичной, то есть свободной форме, и образуют НМО. Механизм этого процесса, вероятно, основан на самосборке ГВ [3].

С позиции структурной организации ГВ скачок pH можно объяснить тем, что кислотные гидрофильные группы заключены между гидрофобными участками ГВ, которые защищают их от диссоциации. Реализация подобного механизма показана при добавлении в почву меченого спирта (2-деканол) индивидуально и в составе смеси с гуминовыми веществами [15].

Вследствие защиты гидрофобными участками способность к диссоциации кислотных групп восстанавливается только при распаде НМО. Мы предположили, что частицы-молекулы отделяются от крупных образований, и но-

вые участки поверхности ГВ взаимодействуют с раствором.

Для проверки этого предположения растворы гуматов, в которых ГВ существуют в виде НМО, обработали на высокоскоростной мешалке ( $20000 \text{ об мин}^{-1}$ ) в течение 5 мин. Контроль — необработанный раствор. Результаты экспериментов показали, что при перемешивании pH снижался быстрее (рис. 1).

Еще одно подтверждение существования барьерной концентрации у изучаемых гуматов было основано на изучении пленок ГВ, формирующихся на поверхности воды из-за дифильности ГВ [16]. Эти конденсированные пленки могут быть жидкообразными и твердообразными. Их вид зависит от энергии взаимодействия частиц ПАВ между собой: чем больше частицы, тем сильнее когезия между ними и толще пленка.

В ходе проведенных экспериментов было обнаружено, что частицы-молекулы образовывали жидкообразные пленки, а НМО — твердообразные пленки. Это позволило предложить полуколичественный метод определения барьерной концентрации между формами ГВ в растворах. Для обнаружения перехода конденсированной пленки в твердое состояние на нее наносили порошок талька. Если пленка твердообразная, то при осторожном сдвигании порошок остается неподвижным. Если пленка жидкообразная, то порошок передвигается по поверхности, что хорошо видно даже без микроскопа.

Кроме концентрации гумата на тип образующихся на поверхности раствора пленок влияет длительность концентрирования частиц гумата

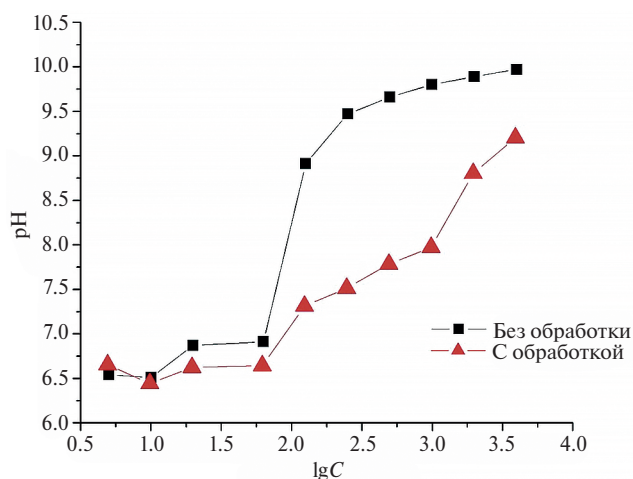


Рис. 1. Влияние концентрации гумата  $C$  на pH раствора.

на поверхности воды. Мы использовали время в качестве фиксируемого параметра и построили график зависимости твердения пленки в часах от логарифма концентрации гумата (рис. 2). Растворы гумата разных концентраций для приближения к равновесию обрабатывали на высокоскоростной мешалке и наливали в чашки Петри. Затем на них наносили порошок талька с частицами микронных размеров и помещали в эксикатор. Через каждые 30 мин на поверхность жидкости воздействовали слабой струей воздуха, отмечая наличие перемещения частиц талька друг относительно друга. Все опыты проводили в трехкратной повторности. Это коррелирует с результатами, полученными при изучении pH растворов гуматов.

После экспериментального подтверждения существования барьерной концентрации растворов гуматов были проведены испытания по изучению влияния структуры растворов гуматов на развитие микроорганизмов и проростков огурца.

Для некоторых изученных видов микроорганизмов при добавлении в питательные среды механоактивированного гумата в концентрациях ниже барьерной наблюдали стимуляцию их развития (рис. 3, 4).

Хорошо известно, что многие базидиомycетовые дрожжи, в том числе и представители исследованных видов и родов, могут хорошо усваивать фенольные вещества [17]. Однако при исследовании веществ фенольной природы необходимо учитывать и возможный токсический

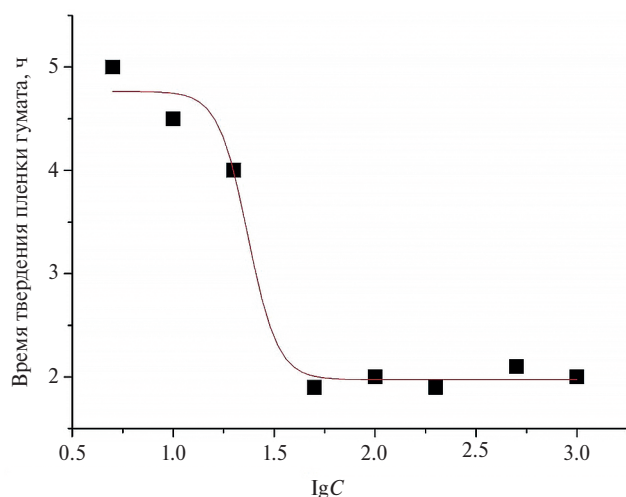


Рис. 2. Влияние концентрации гуминовых веществ на прочность пленок, образующихся на поверхности воды.

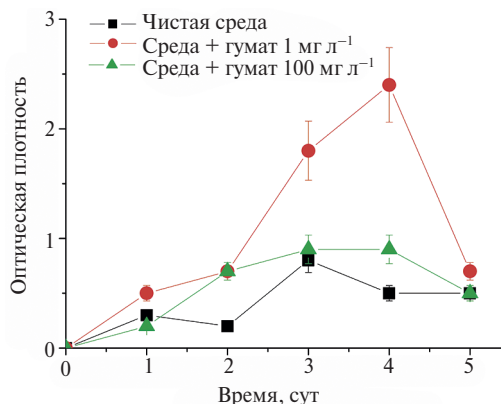


Рис. 3. Влияние добавления гуматов в питательную среду на рост *Solicoccozyma terricola*.

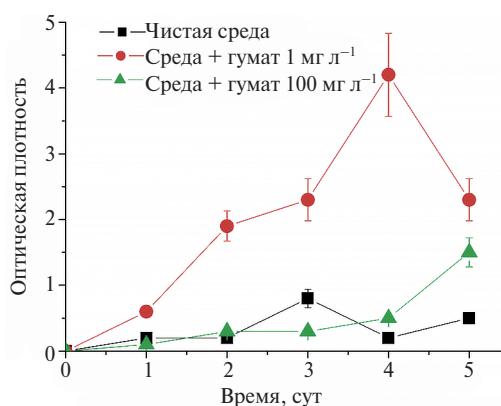


Рис. 4. Влияние добавления гуматов в питательную среду на рост *Saitozyma podzolica*.

эффект, а не только размер молекул и концентрацию. Например, дрожжевые грибы неохотно потребляют фенол, а протокатеховую кислоту и гидроксibenзойные кислоты в тех же концентрациях усваивают гораздо лучше [17]. Многие почвенные бактерии, в том числе ассоциированные с почвенной мезофауной, неспособны к росту на питательной среде при добавлении гуматов в концентрации 200 мг л<sup>-1</sup> [18].

Фолиарная обработка проростков огурца механоактивированными растворами гуматов улучшила прирост вегетативной массы при концентрации ГВ ниже барьерной (табл. 1). Причем не перемешанные растворы ГВ даже низких концентраций практически не оказывали на растения значимого влияния.

Результаты проведенных опытов дополнили представления о биологической активности растворов ГВ за счет информации о формах существования ГВ — частиц-молекул и НМО. Последние, в отличие от частиц-молекул, не

**Таблица 1.** Влияние механоактивации растворов гуматов на прирост вегетативной массы огурцов

| Концентрация гумата в растворе, мг л <sup>-1</sup> | Наличие механохимической активации | Прирост вегетативной массы, % |
|----------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1                                                  | Нет                                | 5                             |
| 20                                                 | Нет                                | 5                             |
| 100                                                | Нет                                | 5                             |
| 1                                                  | Да                                 | 23                            |
| 3                                                  | Да                                 | 37                            |
| 5                                                  | Да                                 | 40                            |
| 10                                                 | Да                                 | 47                            |
| 20                                                 | Да                                 | 20                            |
| 100                                                | Да                                 | 5                             |

могут проникнуть через клеточные стенки растений и микроорганизмов, что приводит к снижению эффективности применения растворов гуматов для стимуляции растений и микроорганизмов.

### ВЫВОДЫ

1. Изменение рН растворов гуматов при изменении их концентрации отражает процессы самосборки частиц-молекул в надмолекулярные образования.

2. На основе определения концентрации твердения пленок ГВ на границе раствор–воздух впервые предложен полуколичественный метод определения концентрации, соответствующей переходу между существованием ГВ в растворах в виде частиц-молекул и НМО. Установлено, что переход происходит в диапазоне концентраций ГВ 20–50 мг л<sup>-1</sup>.

3. При изучении биологической активности механоактивированных гуматов установлено, что при их добавлении в питательные среды в концентрациях ниже барьерной наблюдается стимуляция развития некоторых видов микроорганизмов.

4. Показано, что фолиарная обработка проростков огурца механоактивированными растворами ГВ при концентрациях ниже 50 мг л<sup>-1</sup> стимулирует ускоренный прирост вегетативной массы растений.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ (проект № 22-14-00107).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. с. 325.
2. Österberg R., Mortensen K. // Eur. Biophys. J. 1992. V. 21. № 3. P. 163–167.  
<https://doi.org/10.1007/BF00196759>
3. Angelico R., Colombo C., Di Iorio E., Brtnický M., Fojt J., Conte P. // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 4. 2236.  
<https://doi.org/10.3390/app13042236>
4. Senesi N., Wilkinson K.J. Biophysical chemistry of fractal structures and processes in environmental systems. Senesi N., Wilkinson K.J. (Eds.). John Wiley & Sons Ltd., 2008. p. 342.
5. Федотов Г.Н., Шеин Е.В., Ушкова Д.А., Салимгареева О.А., Горепекин И.В., Потапов Д.И. // Почвоведение. 2023. № 8. С. 903–908.  
<https://doi.org/10.31857/S0032180X22601608>
6. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС. 2009. с. 186.
7. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. // Soil Biol. Biochem. 2002. V. 34. №. 11. P. 1527–1536.  
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00174-8)
8. Asli S., Neumann P.M. // Plant Soil. 2010. V. 336. P. 313–322.  
<https://doi.org/10.1007/s11104-010-0483-2>
9. Scherrer R., Loudon L., Gerhardt P. // J. Bacteriol. 1974. V. 118. № 2. P. 534–540.  
<https://doi.org/10.1128/jb.118.2.534-540.1974>
10. De Nobel J.G., Barnett J.A. // Yeast. 1991. V. 7. № 4. P. 313–323.  
<https://doi.org/10.1002/yea.320070402>

11. Visser S.A. // Soil Biol. Biochem. 1985. V. 17. № 4. P. 457–462.  
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(85\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0038-0717(85)90009-4)
12. Fasurová N., Čechlovská H., Kučerik J. // Pet. Coal. 2006. V. 48. № 2. P. 24–32.
13. Евдокимов И.П., Лосев А.П. Природные нанообъекты в нефтегазовых средах. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. с. 104.
14. Arachchige M.S.A., Mizutani O., Toyama H. // Biotechnol. Biotechnol. Equip. 2019. V. 33. № 1. P. 1505–1515.  
<https://doi.org/10.1080/13102818.2019.1676167>
15. Spaccini R., Piccolo A., Conte P., Haberhauer G., Gerzabek M.H. // Soil Biol. Biochem. 2002. V. 34. № 12. P. 1839–1851.  
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00197-9)
16. Воицкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. с. 512.
17. Sampaio J.P. // Can. J. Microbiol. 1999. V. 45. № 6. P. 491–512.  
<https://doi.org/10.1139/w99-020>
18. Tikhonov V.V., Yakushev A.V., Zavgorodnyaya Y.A., Byzov B.A., Demin V.V. // Eurasian Soil Sci. 2010. V. 43. P. 305–313.  
<https://doi.org/10.1134/S1064229310030087>

## THE STRUCTURE OF HUMATES IN AQUEOUS SOLUTIONS AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

**G. N. Fedotov<sup>a, #</sup>, Corresponding Member of the RAS S. A. Shoba<sup>a</sup>, I. V. Gorepekin<sup>a</sup>,  
T. A. Gracheva<sup>a</sup>, A. V. Kachalkin<sup>a, b</sup>, U. A. Konkina<sup>a</sup>, D. A. Ushkova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Faculty of Soil Science of Lomonosov Moscow State University,  
119992 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms named after G. K. Scriabin,  
Federal Research Center “Pushchinsky Scientific Center for Biological Research of the Russian Academy of Sciences”,  
142290 Pushchino, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

When studying humate solutions, it is often not taken into account that humic substances (HS) can form supramolecular formations (SMFs) from molecular particles. These SMFs are highly stable, that is, the particles-molecules of HS do not separate from them spontaneously. It follows that at concentrations of the existence of SMFs, it is they, and not the particles-molecules of HS, that should be in solutions and determine their properties. The purpose of the study is to assess the influence of the form of existence of HS in solutions on their physico-chemical properties and biological activity. Solutions of sodium humate from brown coal were used in the work. The experimental results showed that with an increase in the concentration of humates, an abrupt increase in pH in the range of 30–50 mg l<sup>-1</sup> is observed. These concentrations correspond to the literature data on changes in the structure of HC in solutions: at concentrations above 30 mg l<sup>-1</sup> – barrier concentration – HS molecules form SMFs by self-assembly. Both molecular particles and SMFs, due to the diphilicity of HS, have the properties of surfactants. That is, in solutions at the interface of the “water–air” phases, HS films form. The strength of the films depends on the size of its constituent particles and the speed of their movement from the thickness to the surface of the solution. When plotting graphs in the coordinates “Film formation time in hours–Log humate concentration, mg l<sup>-1</sup>”, a jump corresponding to the barrier concentration was detected on the curves. It was also found that during foliar treatment of cucumber shoots with mechanoactivated humate solutions with concentrations below the barrier, the stimulation effect increases, apparently due to the transition from the existence of HS in solution in the form of SMFs to existence in the form of particles-molecules that, due to their small size, can penetrate plant cells.

**Keywords:** supramolecular formations of humic substances, pH of humate solutions, films of humic substances solutions, foliar treatment of cucumber shoots

УДК 620.197.6:667.613

## МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ $\alpha$ -ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРПОЛИУРЕТАНОВОМ ПОКРЫТИИ ПОСЛЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

© 2024 г. Член-корреспондент РАН М. П. Лебедев<sup>1</sup>, О. В. Старцев<sup>1,\*</sup>, Т. В. Коваль<sup>2</sup>,  
И. М. Велигодский<sup>2</sup>

Поступило 15.03.2024 г.  
После доработки 19.04.2024 г.  
Принято к публикации 24.04.2024 г.

Методом динамического механического анализа исследован релаксационный переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние ( $\alpha$ -переходы) фторполиуретанового покрытия, нанесенного на поверхность стеклопластика ВПС-48/7781. Показано, что релаксационный максимум динамического модуля потерь в исходном состоянии является суперпозицией  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\alpha_3$ -переходов, относящихся к переходам из стеклообразного в высокоэластическое состояние эмали ВЭ-69 и эпоксидной грунтовки ЭП-0215. Температура  $\alpha_1$ -перехода, являющаяся температурой стеклования фторполиуретана ВЭ-69, после 3 лет экспозиции уменьшается обратно пропорционально среднегодовой температуре воздуха региона. Температуры  $\alpha_2$ - и  $\alpha_3$ -переходов после натурной экспозиции вследствие доотверждения повысились на 13–15°C и приобрели стабильные значения вне зависимости от климатических условий испытаний.

**Ключевые слова:** динамический механический анализ, релаксационные переходы, фторполиуретановое покрытие, эпоксидная грунтовка, климатическое старение, температура стеклования, доотверждение, пластификация

DOI: 10.31857/S2686953524030068 EDN: ZIETAP

### ВВЕДЕНИЕ

Органические лакокрасочные покрытия (ЛКП) на основе эпоксидных, акриловых, уретановых, кремнийсодержащих, фторполиуретановых и других высокомолекулярных соединений, нанесенные на поверхность полимерных композиционных материалов (ПКМ), замедляют их старение в термовлажностных или открытых климатических условиях [1]. Например, динамический модуль упругости  $E'$  полиэфирного стеклопластика (СП), выдержанного в воде при 60°C в течение 180 сут, уменьшается на 67%, а при защите ЛКП — только на 52% [2]. По данным работы [3],

предел прочности при изгибе  $\sigma_b$  СП, защищенного ЛКП, после 270 сут экспонирования в открытых климатических условиях в условиях мягкого дождливого океанического климата (провинция Британская Колумбия, Канада) оказался на 19% выше, чем без использования покрытия. Аналогично данным работы [4], в эпоксидном СП марки ВПС-48/7781 после 3 лет старения в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик, Россия) предел прочности при сжатии  $\sigma_c$  уменьшился на 31%, а при защите фторполиуретановой эмалью — всего на 18%.

Чтобы подобрать состав ЛКП для эффективного препятствия агрессивным климатическим воздействиям на ПКМ, необходимо иметь сведения о закономерностях старения предполагаемых к использованию покрытий. В научной литературе рассмотрены разнообразные calorиметрические, спектрометрические, электрохимические и другие физические методы исследования [5], которые позволяют выявлять механизмы физико-химических превращений в ЛКП под действием температуры, влажности, УФ-компоненты солнечной радиации. Обыч-

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, 677980 Якутск, Россия

<sup>2</sup> Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ им. Георгия Владимировича Акимова — НИЦ “Курчатовский институт”, 353466 Геленджик, Россия

\*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru

но такими методами исследуют свойства ЛКП в виде слоев на металлических подложках [6]. Однако наибольший интерес представляют исследования старения полимерных пленок, нанесенных на поверхность ПКМ. Стойкость ЛКП в этом случае будет зависеть не только от внешних воздействий, но и от воздействий со стороны ПКМ.

В тех случаях, когда требуется получить сведения о пластифицирующем действии влаги, изменении температуры стеклования, густоте пространственной сетки, различных проявлениях физического старения, можно использовать метод динамического механического анализа (ДМА), возможности которого, применительно к ЛКП, рассмотрены, например, в [7, 8]. Было показано, что при нанесении слоя полимера на жесткую основу (металлическую пленку) в режимах свободно затухающих крутильных колебаний или вынужденных резонансных изгибных колебаний степень до отверждения поверхностного слоя можно контролировать по температуре стеклования  $T_g$ , определяемой по температурному положению максимумов динамических модулей потерь при сдвиге  $G''$  или изгибе  $E''$  и величинам динамических модулей упругости при сдвиге  $G'$  или изгибе  $E'$  в высокоэластическом состоянии полимерной основы ЛКП. Признаками деструкции полимерного слоя под воздействием ультрафиолетового облучения являются снижение  $T_g$  и уменьшение  $E'$  при  $T > T_g$ .

В работе [9] исследовали старение алкидного покрытия, модифицированного силиконом, которое было нанесено на тонкие стальные пластины. Между сталью и покрытием помещался защитный слой, состоящий из эпоксидной смолы и сополимера винилхлорида и винилацетата с добавкой пластификаторов. Образцы стали с этим комбинированным покрытием выдерживались в течение 4 лет в открытых условиях трех климатических зон, а также испытывались в течение 6 месяцев на воздействие температуры, влаги, УФ-облучения по стандартам ISO 9227, ASTM D5894. Методом динамического механического анализа в ЛКП обнаружено увеличение  $T_g$  от 68 до 83°C, которое сопровождалось увеличением микротвердости от 40 до 250 МПа из-за миграции пластификатора и уменьшения содержания карбонильных групп (согласно данным инфракрасной спектроскопии). После микроатомного удаления

верхнего слоя покрытия определено увеличение  $T_g$  от 120 до 160°C в эпоксидной подложке, связанное с уменьшением содержания групп  $C=O$ .

Плотность сшивки  $\nu$  в пленке ЛКП определяется по формуле:

$$\nu = \frac{E'}{3RT},$$

где  $E'$  — динамический модуль упругости, измеренный в высокоэластическом состоянии методом ДМА при  $T > T_g$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. По данным работы [10], возрастание температуры стеклования сопровождалось увеличением плотности сшивки.

В научной литературе не найдено сведений об исследованиях методами ДМА климатического старения ЛКП, нанесенных на пластины ПКМ. Исследователи не используют эту возможность, предполагая, что вклад низкомолекулярного полимерного слоя в вязкоупругие свойства ПКМ будет несущественным, так как толщина ЛКП не превышает 1–5% от толщины пластин композитов, а их модули упругости более чем на порядок ниже соответствующих модулей упругости ПКМ в широком интервале температур. Однако чувствительность метода ДМА к присутствию тонкой пленки на поверхности ПКМ оказалась достаточно высокой. В работе [11] было показано, что релаксационные температурные переходы тонких слоев терморегулирующего покрытия ТР-СО-2 и эпоксидного клея ВК-9 на поверхности углепластика КМУ-4л успешно обнаруживаются методом ДМА, и на основании этих данных можно получить сведения о старении ЛКП на поверхности ПКМ в условиях открытого космоса.

Таким образом, можно ожидать, что методы ДМА обладают достаточной чувствительностью, чтобы с их помощью фиксировать температурные переходы для исследования климатического старения тонких слоев ЛКП на поверхности ПКМ. Поэтому целью настоящей работы является исследование состояния фторполиуретанового покрытия и эпоксидной грунтовки, нанесенных на стеклопластик, методом динамического механического анализа после проведения натурной экспозиции в течение трех лет в различных климатических зонах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были приготовлены пластины стеклопластика марки ВПС-48/7781 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) толщиной  $2.5 \pm 0.2$  мм на основе связующего ВСЭ-1212 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) [12]. На поверхность этих пластин наносили систему покрытий, состоящую из эпоксидной грунтовки ЭП-0215 (НИЦ “Курчатовский институт” — ВИАМ, Россия) толщиной 20 мкм и поверх нее фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия) общей толщиной  $45 \pm 5$  мкм. Приготовленные образцы экспонировались в течение 3 лет в климатических условиях различных городов Российской Федерации (Якутск, Дальние Зеленцы, Владивосток, Звенигород, Москва, Сочи, Геленджик [13]).

По данным [14], эмаль ВЭ-69 и грунт ЭП-0215 чувствительны к действию влаги. Они способны сорбировать до 1.5–2 мас. %  $H_2O$ . Поэтому после снятия с экспозиции пластины стеклопластика были разрезаны на образцы размером  $50 \times 10 \times 2$  мм и просушены при  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Изменение массы образцов контролировали с точностью до 0.1 мг взвешиванием на аналитических весах. Аналогичные испытания были проведены для контрольного образца стеклопластика марки ВПС-48/7781 с покрытием ЭП-0215/ВЭ-69, который не подвергался климатическому воздействию.

Измерения динамического модуля упругости  $E'$  и динамического модуля потерь  $E''$  были проведены на частоте изгибных колебаний 1 Гц со скоростью нагрева  $2^\circ\text{C мин}^{-1}$  в интервале температур от 20 до  $230^\circ\text{C}$  при помощи термоанализатора DMA 242D. Для повышения достоверности результатов исследовали по 5 параллельных образцов из каждой климатической зоны после испытаний в каждом климатическом регионе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Определение чувствительности метода динамического механического анализа к тонким органическим покрытиям проводили на контрольном (исходном) образце стеклопластика марки ВПС-48/7781 с ЛКП.

На рис. 1 показаны температурные зависимости  $E'$  и  $E''$  исходных образцов стеклопластика ВПС-48/7781, на котором отсутствовало ЛКП.

Предположение о чувствительности метода ДМА к присутствию ЛКП на поверхности стеклопластика полностью оправдалось. На рис. 1 отчетливо видны участки снижения значения  $E'$  от 1600 до 300 МПа (кривая 1) и релаксационного максимума (кривая 2) в интервале температур от 150 до  $210^\circ\text{C}$ , что соответствует  $\alpha_m$ -переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние эпоксидной матрицы стеклопластика ВПС-48/778. Такой характер температурной зависимости динамических модулей упругости и потерь полностью соответствует известным закономерностям для ПКМ на основе терморективных матриц.

Если поверхность ВПС-48/7781 покрыта грунтовкой и эмалью, то в исходном состоянии при нагревании кроме  $\alpha_m$ -перехода в эпоксидной матрице обнаруживается еще  $\alpha_c$ -переход, которому соответствуют участок падения значения  $E'$  (рис. 2, кривая 1) в области температур от 60 до  $100^\circ\text{C}$  и широкий пик  $E''$  с вершиной при  $80^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 2), является переходом из

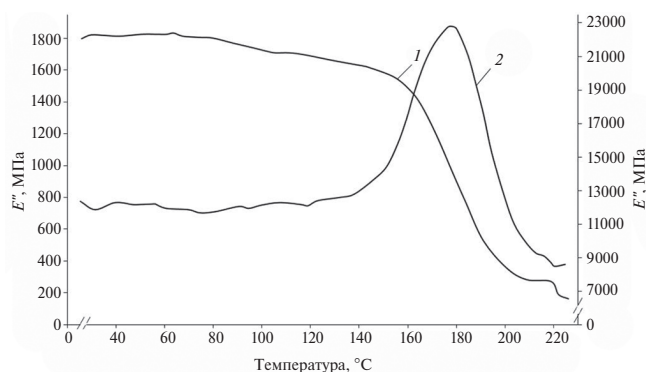


Рис. 1. Температурные зависимости  $E'$  (1) и  $E''$  (2) образцов стеклопластика ВПС-48/7781 в исходном состоянии, с поверхности которых удалены покрытие ВЭ-69 и грунтовка ЭП-0215.

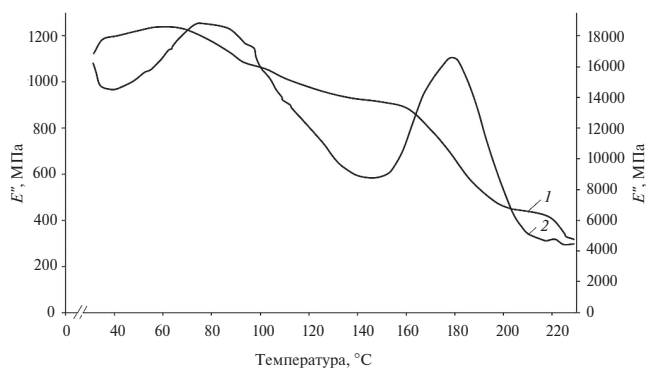


Рис. 2. Температурные зависимости  $E'$  (1) и  $E''$  (2) образцов стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и грунтовкой ЭП-0215 до экспозиции.

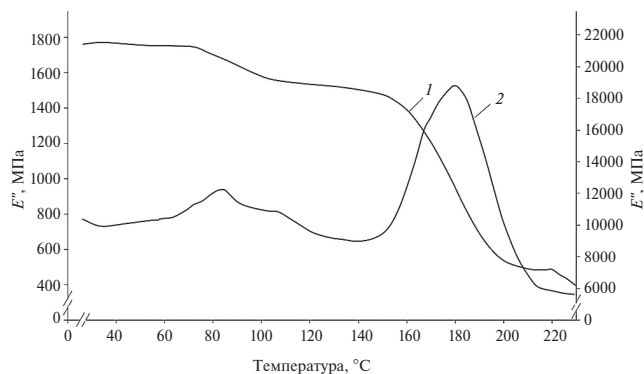
стеклообразного в высокоэластическое состояние системы грунт–эмаль.

Чувствительность метода ДМА к присутствию тонких слоев покрытия на поверхности стеклопластика оказалась настолько высокой, что удалось обнаружить даже вклад эпоксидной грунтовки в температурное положение и форму релаксационного  $\alpha_c$ -перехода. Для этого с поверхности стеклопластика аккуратным шлифованием был удален слой покрытия ВЭ-69, но сохранен слой грунтовки ЭП-0215. После этого были выполнены ДМА-измерения, результат которых представлен на рис. 3.

Установлено, что даже при толщине слоя грунтовки 20 мкм также фиксируется  $\alpha_c$ -переход в виде участка резкого снижения значений  $E'$  в области температур от 60 до 140°C и двойного максимума кривой  $E''$  при температурах 75 и 120°C [15].

Аналогичный  $\alpha_c$ -переход при 69°C был выявлен по максимуму значения  $E''$  при исследовании углепластика КМКУ-2м.120 с фторэпоксидным покрытием ВЭ-46, экспонированном 8 лет в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик).

Таким образом, с помощью метода ДМА можно не только исследовать влияние климатического воздействия на физико-химические превращения в эпоксидной матрице стеклопластика, но и оценить состояние характеристик защитного покрытия этого стеклопластика.



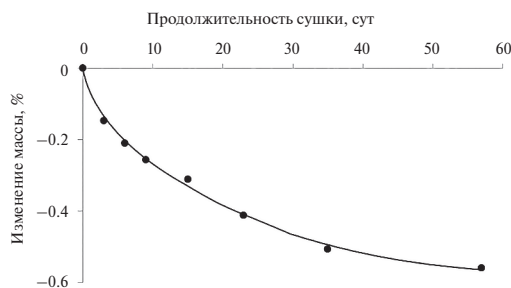
**Рис. 3.** Температурные зависимости  $E'$  (1) и  $E''$  (2) высушенных образцов стеклопластика ВПС-48/7781 до экспозиции, с поверхности которых удалено покрытие ВЭ-69, но сохранен слой грунтовки ЭП-0215.

При выдержке полимеров и ПКМ на открытых атмосферных стендах процессы деструкции, доотверждения, структурной релаксации вызывают необратимые изменения различных механических и физических свойств [3, 4, 11]. Для гидрофильных систем необходимо учитывать обратимое пластифицирующее воздействие сорбированной влаги, которое может существенно повлиять на свойства полимеров [16].

Стеклопластик ВПС-48/7781 оказался умеренно гидрофильным материалом, в котором за 3 года экспозиции в различных климатических зонах накопилось  $0.5 \pm 0.05$  мас. %  $H_2O$ . Десорбция влаги происходит достаточно медленно. Это иллюстрируется примером для образцов ВПС-48/7781 с грунтом ЭП-0215 и эмалью ВЭ-69, экспонированных в течение 3 лет во Владивостоке (рис. 4). Для полной десорбции влаги потребовалось около 60 сут.

При сушке углепластика КМКУ-2м.120 с грунтом ЭП-0104 и эмалью ВЭ-46, экспонированного 8 лет в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик), выяснилось, что для полного удаления влаги при температуре 60°C требуется около 30 сут (табл. 1). По мере десорбции влаги в количестве от 0 до 0.49 мас. % температура стеклования  $T_g$  ЛКП повысилась с 69 до 84°C. На фторэпоксидное покрытие влага оказывает обратимое пластифицирующее воздействие, в результате которого  $T_g$  эмали после сушки исследуемого образца возрастает на 15°C.

Система ЭП-0215/ВЭ-69, защищающая стеклопластик ВПС-48/7781, также подвержена обратимому пластифицирующему воздействию влаги. До экспозиции в результате сушки из объ-



**Рис. 4.** Зависимость количества десорбированной влаги от продолжительности сушки при температуре 60°C из образца стеклопластика ВПС-48/7781 с грунтовкой ЭП-0215 и покрытием ВЭ-69, экспонированного в течение 3 лет во Владивостоке.

**Таблица 1.** Влияние продолжительности сушки при 60°C на потерю массы и температуру стеклования системы покрытия ЭП-0104/ВЭ-46 на углепластике КМКУ-2м.120 после 8 лет экспозиции в умеренно теплом климате (Геленджик)

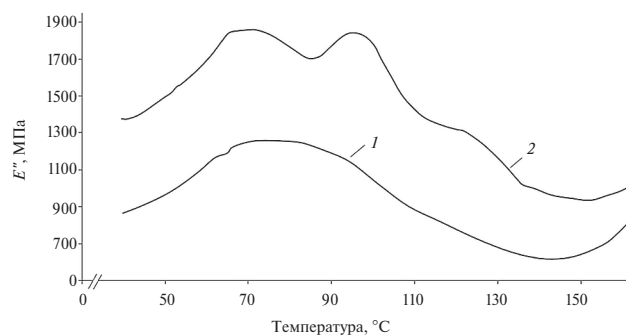
| Время сушки, сут                   | 0    | 3    | 6    | 9    | 12   | 15   | 18   | 21   | 24   |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Потеря массы, мас. %               | 0    | 0.23 | 0.30 | 0.35 | 0.43 | 0.45 | 0.45 | 0.47 | 0.49 |
| Температура стеклования $T_g$ , °C | 69.0 | 71.3 | 72.2 | 76.2 | 80.3 | 84.0 | 84.2 | 84.4 | 84.2 |

**Таблица 2.** Влияние условий климатических испытаний на температуры переходов  $\alpha_{c1}$ ,  $\alpha_{c2}$ ,  $\alpha_{c3}$  покрытия системы ЭП-0215/ВЭ-69 после 3 лет экспонирования

| Место экспозиции   | Среднегодовая температура, °C | Доза суммарной солнечной радиации, ГДж м <sup>-2</sup> | Температура переходов покрытия после сушки образцов, °C |               |               |
|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|---------------|
|                    |                               |                                                        | $\alpha_{c1}$                                           | $\alpha_{c2}$ | $\alpha_{c3}$ |
| Исходное состояние | —                             | 0                                                      | 76.0                                                    | 85.0          | 110.0         |
| Якутск             | −7.5                          | 3.52                                                   | 74.3                                                    | 99.7          | 122.9         |
| Дальние Зеленцы    | 1.9                           | 2.52                                                   | 71.4                                                    | 98.5          | 122.3         |
| Владивосток        | 5.2                           | 3.25                                                   | 70.5                                                    | 98.8          | 123.3         |
| Звенигород         | 5.6                           | 4.34                                                   | 71.0                                                    | 98.2          | 122.1         |
| Москва             | 7.9                           | 4.34                                                   | 69.6                                                    | 98.7          | 123.3         |
| Сочи               | 14.9                          | 5.11                                                   | 66.0                                                    | 100.7         | 122.8         |
| Геленджик          | 15.5                          | 4.87                                                   | 65.0                                                    | 101.1         | 123.3         |

ема образца было удалено 0.3 мас. %  $H_2O$ . При этом  $T_g$  покрытия, соответствующая температуре  $\alpha_c$ -перехода (рис. 2), повысилась на  $10 \pm 5^\circ\text{C}$ , по сравнению с температурой стеклования покрытия до сушки образца.

Для выявления необратимых эффектов старения системы ЭП-0215/ВЭ-69 на поверхности стеклопластика сравнивались температурные зависимости  $E''$  в области  $\alpha_c$ -перехода без предварительного кондиционирования (рис. 5, кривая 1) и после сушки при 60°C до постоянной массы образцов (кривая 2). Пример такого

**Рис. 5.** Температурные зависимости  $E''$  стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием грунтом ЭП-0215 и эмалью ВЭ-69 после 3 лет экспозиции во Владивостоке без предварительного кондиционирования (1) и после сушки при 60°C до полной стабилизации массы образцов (2).

сопоставления для стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием после 3 лет климатических испытаний во Владивостоке показан на рис. 5.

Оказалось, что широкий пик значения  $E''$  системы ЭП-0215/ВЭ-69 в области  $73 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 5, кривая 1), определенный для образца без предварительного кондиционирования, после сушки разделился на три релаксационных максимума (рис. 5, кривая 2), то есть,  $\alpha_c$ -переход приобрел мультиплетный характер с температурами переходов  $\alpha_{c1} = 70.5^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{c2} = 98.8^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{c3} = 123.3^\circ\text{C}$ . Подобная мультиплетность  $\alpha_c$ -перехода характерна как для контрольного образца, так и для образцов после 3 лет экспозиции во всех климатических зонах. Значения температур переходов  $\alpha_{c1}$ ,  $\alpha_{c2}$ ,  $\alpha_{c3}$  представлены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения полученных значений, определенных по результатам измерений 5 параллельных образцов для каждого изученного варианта, не превышают  $1.2^\circ\text{C}$ .

В зависимости от климатических условий температура перехода  $\alpha_{c1}$  отличается на  $11^\circ\text{C}$  после выдержки испытуемых образцов в умеренно теплом климате с мягкой зимой (Геленджик) в сравнении с исходным образцом. Незначительное снижение температуры

стеклования на 1.7°C происходит после экспозиции в резко континентальном климате (Якутск). Температура перехода  $\alpha_{c1}$ , являющаяся температурой стеклования фторполиуретана ВЭ-69, после 3 лет экспозиции уменьшается обратно пропорционально среднегодовой температуре воздуха региона (табл. 2). Доза суммарной солнечной радиации за время экспонирования также влияет на изменение температуры перехода  $\alpha_{c1}$ , но пропорциональной зависимости  $T_g$  от дозы не наблюдается. Причины снижения  $T_g$  фторполиуретановой эмали ВЭ-69, по-видимому, обусловлены термически активируемыми фотодеструкционными процессами и требуют дополнительных исследований.

Переходы  $\alpha_{c2}$  и  $\alpha_{c3}$ , как видно из рис. 3, обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул грунтовки в микрофазах эпоксидной смолы и аминного отвердителя. Температуры этих переходов после натурной экспозиции повысились на 13–15°C и приобрели стабильные значения  $\alpha_{c2} = 99 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{c3} = 122.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  вне зависимости от климатической зоны. По аналогии с результатами работы [11] можно утверждать, что в результате совместного воздействия температуры, влаги и солнечного облучения происходит доотверждение полимерной основы эпоксидной грунтовки ЭП-0215.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что метод ДМА является достаточно чувствительным и перспективен для исследования климатического старения лакокрасочных покрытий, защищающих полимерные композиционные материалы. Было найдено, что температурные переходы, характеризующие переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние фторполиуретанового покрытия и эпоксидной грунтовки, чувствительны к присутствию влаги в объеме стеклопластика. Для получения достоверной информации о процессах деструкции и доотверждения в ЛКП и грунтовке, вызванных климатическими воздействиями, важно выполнять динамические механические измерения системы стеклопластик–грунтовка–эмаль после полной десорбции влаги из объема образцов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания” НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления “Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования” Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Коврижкина Н.А. // Труды ВИАМ. 2023. № 10(128). С. 119–131.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-10-119-131>
2. Rao P.S. Husain M.M. // Int. J. Eng. Technol. 2014. № 2. P. 37–42.  
<http://dx.doi.org/10.14741/ijcet/spl.2.2014.08>
3. Heinrick M., Crawford B., Milani A.S. // MOJ Poly Sci. 2017. V. 1. P. 18–24.  
<https://doi.org/10.15406/mojps.2017.01.00004>
4. Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносоев А.О., Махоньков П.С. // Труды ВИАМ. 2022. № 11(117). С. 134–148.  
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148>
5. Zhang T., Zhang T., He Y., Wang Y., Bi Y. // Chinese J. Aeronaut. 2023. V. 36. P. 1–35.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cja.2022.12.003>
6. Menard R.P., Menard N. Dynamic mechanical analysis. 3rd Edn. London, CRC Press, 2020. 280 p.
7. Skrovanik D.J., Schöff C.K. // Prog. Org. Coat. 1988. V. 16. P. 135–163.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0033-0655\(88\)80011-6](http://dx.doi.org/10.1016/0033-0655(88)80011-6)
8. Johnson B.W., McIntyre R. // Prog. Org. Coat. 1996. V. 27. P. 95–106.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440\(94\)00525-7](http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440(94)00525-7)
9. Perrin F.X., Merlatti C., Aragon E., Margailan A. // Prog. Org. Coat. 2009. V. 64. P. 466–473.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.015>
10. Osterhold M., Glöckner P. // Prog. Org. Coat. 2001. V. 41. P. 177–182.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00152-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00152-7)
11. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Деев И.С., Нукишин Е.Ф. // Вопросы материаловедения. 2013. № 4 (76). С. 69–76.
12. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 379–387.  
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387>

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лантев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: ВИАМ, 2023. с. 536.
14. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лантев А.Б. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 56–61.  
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61>
15. Коваль Т.В., Старцев О.В., Велигодский И.М., Двирная Е.В. Исследование климатического старения лакокрасочных материалов методом динамического механического анализа. В Сборнике докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции “Климат-23: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы”. Москва, 29 сентября 2023 г. С. 113–122.
16. Славин А.В., Старцев О.В. // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 71–82.  
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82>

## MULTIPLERELAXATION TRANSITIONS IN FLUORURETHANE COATING AFTER CLIMATE AGING

**Corresponding Member of the RAS V. P. Lebedev<sup>a</sup>, O. V. Startsev<sup>a, #</sup>, T. V. Koval<sup>b</sup>, I. M. Veligodsky<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»,  
V. P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
677980 Yakutsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute”,  
105005 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru*

The relaxation transition from a glassy to a highly elastic state ( $\alpha$ -transition) of a fluoropolyurethane coating deposited on the surface of VPS-48/778 glass fiber reinforced plastic was studied using the method of dynamic mechanical analysis. It is shown that the relaxation maximum of the dynamic loss modulus in the initial state is a superposition of  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\alpha_3$ -transitions, corresponding, respectively, to transitions from the glassy to highly elastic state of VE-69 enamel and EP-0215 epoxy primer. The transition temperature  $\alpha_1$ , which is the glass transition temperature of fluoropolyurethane VE-69, after 3 years of exposure decreases in proportion to the average annual air temperature of the region. The transition temperatures  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$  after full-scale exposure due to post-curing increased by 13–15°C and acquired stable values  $\alpha_2 = 99 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_3 = 122.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , regardless of the climatic conditions of the tests.

**Keywords:** fluoropolyurethane coating, epoxy primer, climatic aging, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, post-curing, plasticization

УДК 547-386+541.49

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)LuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>© 2024 г. К. А. Лысенко<sup>1</sup>, Д. М. Ройтерштейн<sup>2,3,4</sup>, Д. А. Бардонов<sup>2,3,4</sup>, М. Е. Миняев<sup>2,4,\*</sup>

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 11.12.2023 г.

Поступило 11.12.2023 г.

После доработки 01.06.2024 г.

Принято к публикации 14.06.2024 г.

Впервые проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности в кристалле для лантанидорганического соединения на примере комплекса  $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$ . Определены заряды на атомах. Подтвержден преимущественно ионный характер связи Lu–лиганд, но при этом обнаружен существенно-ковалентный характер связи Lu–Cp. Установлены энергии связей Lu–лиганд.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, лутеций, цикlopентадиен, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S2686953524030079 **EDN:** ZIDNKL

## ВВЕДЕНИЕ

Темп развития химии лантанидорганических соединений не ослабевает в последние полвека. В 1980-х гг. на основании рентгеноструктурных исследований предполагалось, что связь Ln–C носит преимущественно ионный характер в подавляющем большинстве соединений [1], а также были предложены критерии формирования стабильных лантанидорганических соединений [2]. Несмотря на множество исследований, ряд вопросов о природе взаимодействий лантанид–лиганд остается дискуссионным. Например, можно отметить вопрос о степени ковалентности связей. Хотя многие исследователи относят связи Ln–C к ионным (например, [3]), есть указания на наличие значимого ковалентного вклада (см., например, [4–8]).

Следует отметить, что цикlopентадиенильный лиганд в последние годы стал активно применяться для дизайна люминесцентных материалов на основе лантанидных соединений [9]. При этом, хотя строение цикlopентадиенильных комплексов кажется всем понятным, недавно было продемонстрировано, что кристаллическое поле,

образованное тремя 1,3-дифенилзамещенными Cp-лигандами, приводит к сильному понижению энергии  $5d_z^2$ -орбитали иона лантанида [9]. Такое существенное понижение энергии  $5d$ -уровня и, как следствие, участие разрешенных межконфигурационных  $5d$ – $4f$ -переходов в процессах сенсификации люминесценции иона лантанида должно приводить к неожиданным оптическим свойствам. Очевидно, что цикlopентадиенильные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) все также продолжают представлять интерес с точки зрения исследования особенностей химического связывания. Исходя из этого, мы решили провести детальное исследование распределения электронной плотности в кристалле одного из простейших производных для данного класса соединений, а именно ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)LuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub> (**1**). Выбор этого представителя металлорганических соединений лантанидов и, в частности, его цикlopентадиенильных аналогов определяется в большей степени возможностью вырастить кристалл, позволяющий измерить высокоугловые отражения и, как результат, восстановить псевдостатическую функцию распределения электронной плотности.

Необходимо отметить, что подобные исследования для редкоземельных ионов в настоящее время крайне немногочисленны и представлены в литературе в основном работами Лысенко [7, 8], который является одним из авторов данной статьи. Кроме того, был проведен топологический анализ распределения плотности заряда в кристалле Cs<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> на основе данных низкотемпературного прецизионного эксперимента

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

\*E-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

( $T = 20$  K) [10]. Основной проблемой подобных исследований является сложность корректного учета аномального рассеяния и поглощения излучения такими многоэлектронными атомами на лабораторном источнике [11].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе выполнения работы нами было проведено исследование соединения **1** в кристалле на основе рентгенодифракционных методов. Помимо топологического анализа мы также использовали исключительно геометрические критерии для анализа химического связывания, а именно, анализ, базирующийся на разбиении пространства на атомные полиэдры Вороного–Дирихле (ВД) [12]. Было показано, что, несмотря на простой геометрический подход, можно провести некоторую аналогию с разбиением пространства в методе «атомов в молекуле» [13]. Наиболее сложный момент связан с определением граничной величины, при которой грань перестает соответствовать химической связи. Согласно руководству к программе Topos [14], такой граничной величиной является телесный угол меньше 10%. Аналогично оценка была получена в работе [15], в которой обнаружена корреляция между величиной энергии связи Cu–O, полученной на основе топологического анализа функции электронной плотности и телесного угла грани  $\Omega$ . Очевидно, что подобная величина может отличаться при переходе от металла к металлу. Исходя из этого, мы решили сопоставить приведенные выше подходы в данной работе.

Ранее нами были установлены строение комплекса **1** в кристалле [16] и возможность его исследования прецизионным рентгеноструктурным экспериментом с последующим анализом функции распределения электронной плотности. Комплекс **1** построен аналогично другим известным мооядерным моноциклопентадиенильным диалогенидным *трис*-тетрагидрофуранатным комплексам РЗЭ: циклопентадиенильный лиганд  $\eta^5$ -координирован с катионом металла, хлорид-анионы находятся в *транс*-положении, координированные молекулы тетрагидрофурана образуют *мер*-конфигурацию, т.е. катион Lu<sup>3+</sup> (координационное число 8) расположен в псевдооктаэдрическом окружении (рис. 1). Расстояние от металла до центроида  $\eta^5$ -координированного циклопентадиенильного лиганда составляет 2.3579(5) Å, а длина связи Lu–C варьирует в интервале 2.6242(11)–2.6655(11) Å. Интересной особенностью как данного комплекса, так и любых

комплексов сходного строения является существенное удлинение одной из связей Lu–O для координированной молекулы ТГФ, расположенной в *транс*-положении к лиганду Ср. Действительно, длина связи Lu(1)–O(2) (2.3952(8) Å) на 0.08 Å больше расстояний Lu(1)–O(1) и Lu(1)–O(3) (2.3183(8) и 2.3079(8) Å соответственно). Расстояния Lu(1)–Cl(1) и Lu(1)–Cl(2) практически не отличаются и составляют 2.6027(3) и 2.6007(3) Å соответственно. Анализ межмолекулярных контактов четко показывает, что все они отвечают слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям Cl...H или H...H, поэтому не должны оказывать значимого влияния на распределение электронной плотности.

Анализ полиэдров Вороного–Дирихле, проведенный по программе Topos 5.0 [14], показал, что связи Lu–Cl и Lu–O характеризуются значениями телесных углов от 15.8 до 12.8%, причем величины для всех атомов кислорода на 2–3% выше. Взаимодействия Lu–C характеризуются значениями телесных углов от 5.4 до 6.1%, то есть формально не отвечают химическим связям. Их суммарное значение, как можно видеть, соответствует примерно трем химическим связям. Таким образом, с точки зрения величин телесных углов циклопентадиенильный лиганд, как это обычно подразумевается в литературе по металлоорганической химии [17], формально занимает три координационных места.

Для оценки относительной энергии связей Lu–лиганд в соединении **1** мы провели анализ

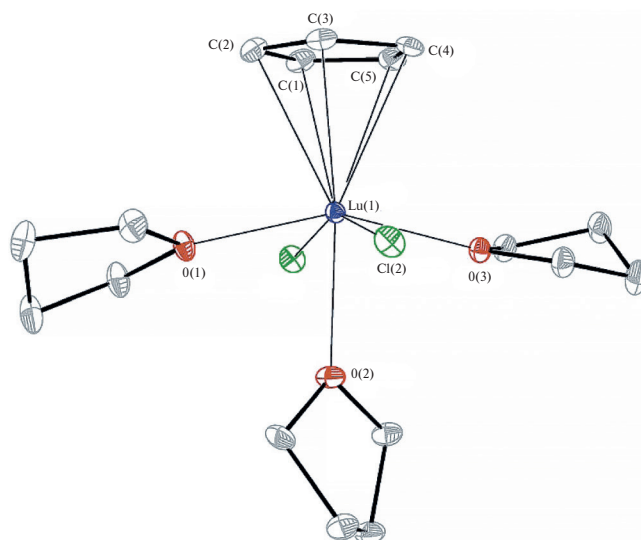


Рис. 1. Строение комплекса (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)LuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>. Атомы водорода не показаны; параметры теплового смещения атомов показаны в анизотропном приближении ( $p = 50\%$ ).

функции электронной плотности в рамках теории Бейдера “атомы в молекулах” (QTAIM, *quantum theory of atoms in molecules*) [13]. Как известно, данная теория не только позволяет выделить все связывающие взаимодействия в кристалле на основе локализованных критических точек (КТ) (3, –1), но и оценить вклад ковалентного связывания и, что наиболее важно, QTAIM дает уникальную возможность оценить энергию многочисленных межатомных взаимодействий: от слабых Н··Н контактов до Н-связей и даже координационных связей [18], используя корреляционную схему, предложенную Эспинозой, Моллинзом и Лекомтом (EML) [19, 20].

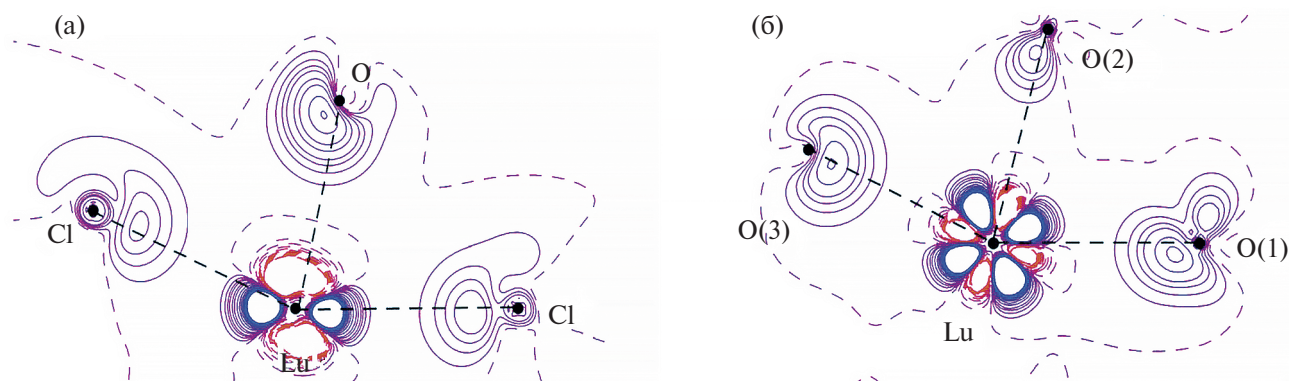
Рассмотрим в начале особенности распределения деформационной электронной плотности (ДЭП), которая, как известно, хорошо иллюстрирует качество полученной псевдостатической функции распределения электронной плотности. Представленные сечения, построенные через три атома кислорода или два хлорид-аниона и катион лутеция (рис. 2), характеризуются особенностями, которые мы ранее наблюдали в других комплексах редкоземельных металлов [7, 8], а именно: вокруг катиона РЗЭ локализованы пики ДЭП в форме креста, в целом абсолютно аналогичные распределению ДЭП, наблюдаемому для переходных металлов [11].

В окрестности атомов кислорода и хлора локализованы максимумы ДЭП, отвечающие неподеленным парам электронов. Интересно, что для атомов хлора взаимодействие  $\text{Lu}\cdots\text{Cl}$  можно описать как взаимодействие максимум на максимум, а для  $\text{Lu}\cdots\text{O}(2)$  – максимум на впадину (рис. 2а). При этом взаимодействие максимум···максимум обычно слабее. В качестве примера можно при-

вести распределение электронной плотности в области апикальных связей  $\text{Cu}\cdots\text{O}$  [15].

Характер взаимодействия  $\text{Lu}\cdots\text{C}$  в сечениях ДЭП проиллюстрировать достаточно сложно, поэтому мы рассчитали трехмерное распределение деформационной электронной плотности в области координационного узла  $(\text{C}_5)\text{Lu}(\text{Cl})_2(\text{O})_3$  в комплексе **1** (рис. 3). Логично было предположить, что характер распределения ДЭП вокруг металла будет преимущественно обусловлен взаимодействиями с молекулами ТГФ. Отчасти полученное нами трехмерное распределение согласуется с данной идеей. В отличие от  $d$ -металлов, на рис. 3 мы не видим четкого максимума, направленного вдоль псевдооси 5-го порядка, который можно было бы отнести к  $d_z^2$ -орбитали. Тот максимум, который формально может быть отнесен к  $4f_z^2$ -орбитали, явно направлен не в центр  $\text{Sr}$ -кольца. По-видимому, при образовании химической связи  $\text{Lu}-\text{Sr}$  у лантанида локализовано 4 максимума, параллельных циклопентадиенильному кольцу, а асимметрия данного распределения, возможно, обусловлена взаимодействиями с остальными лигандами в координационной сфере. Подобная особенность распределения ДЭП, как следствие, приводит к определенным проблемам в локализации КТ (3, –1).

Поиск критических точек привел к неприятной ситуации, при которой при стандартных значениях градиента электронной плотности КТ были локализованы не для всех химических связей. Так, КТ были найдены для всех связей  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{Lu}-\text{O}$ ,  $\text{Lu}-\text{Cl}$ , но только для трех связей  $\text{Lu}-\text{C}_{\text{Sr}}$ . При этом увеличение граничного значения градиента на несколько порядков позволило локализовать данные точки. Важно, что вариации позиции КТ (3, –1)



**Рис. 2.** Распределение деформационной электронной плотности в комплексе **1**: в плоскости, образованной атомами Lu, Cl(1), Cl(2) и O(2), контуры представлены с шагом  $0.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ , взаимодействия  $\text{Lu}-\text{Cl}$  отвечают типу пик–пик, тогда как взаимодействия  $\text{Lu}-\text{O}$  типу пик–дырка (а); в плоскости, образованной атомами Lu, O(1) и O(3), контуры представлены с шагом  $0.04 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (б). Отрицательные и нулевые значения показаны пунктиром.

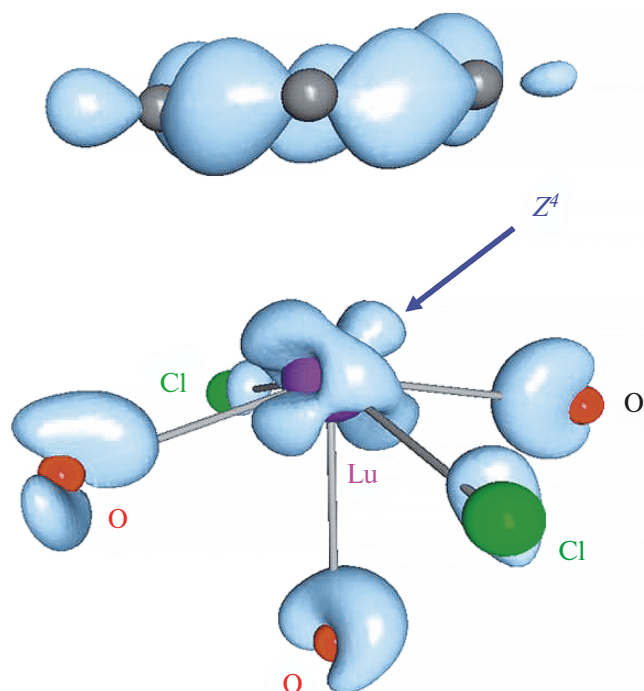


Рис. 3. Трехмерное распределение деформационной электронной плотности в области координационного узла ( $\text{C}_5$ )LuCl<sub>2</sub>(O)<sub>3</sub> в комплексе **1**. Представлено только положительное значение деформационной электронной плотности ( $0.02 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ).

при разных значениях градиента не привели к сколь-нибудь значимому различию топологических параметров КТ (3, –1). Причина проблем локализации КТ (3, –1) для  $\pi$ -комплексов хорошо известна в литературе (см. [21] и приведенные там ссылки) и обусловлена близостью КТ (3, –1) и КТ (3, +1), отвечающих образованию трехчленных циклов LuC<sub>2</sub>. Более того, из-за аналогичных причин оказывается невозможным одновременно локализовать КТ (3, +1) пятичленного цикла и точку (3, +3), отвечающую образованию клетки LuC<sub>5</sub>.

Для оценки ковалентной составляющей связей необходимо проанализировать величины плотности электронной энергии и лапласиана электронной плотности в КТ (3, –1) [13]. Исходя из полученных значений, все формально ковалентные связи отвечают ожидаемому обобществленному типу взаимодействий, для которых как величина лапласиана электронной плотности, так и плотность потенциальной энергии отрицательны. Для всех связей с участием лютетия значение лапласиана положительно, однако величина плотности локальной энергии отрицательна, что является однозначным критерием промежуточного типа взаимодействий. Такой тип взаимодействия является

общим для всех связей переходный металл–лиганд, и знак плотности потенциальной энергии, приводимой в атомных единицах, позволяет предполагать наличие ковалентной составляющей. Последним типом взаимодействий, который реализуется в кристалле, являются взаимодействия типа закрытых оболочек, но в данном случае они были обнаружены только для слабых ван-дер-вальсовых взаимодействий Cl $\cdots$ H.

Полученные атомные бассейны позволяют получить и величины интегральных атомных зарядов, которые, согласно интегрированию функции электронной плотности, приводят к заряду –0.57 е для Ср-лиганда, от –0.45 до 0.36 е для хлорид-анионов и от –0.9 до –0.8 е для атомов кислорода. Заряд лютетия равен +1.4 е. Таким образом, реальная полярность связей существенно ниже, чем формальная, соответствующая степеням окисления.

Исходя из зарядов, можно предполагать, что энергия взаимодействий с катионом лютетия для анионов хлора будет существенно ниже, чем для атомов кислорода. Действительно, как можно видеть из приведенной табл. 1, энергия для хлорид-анионов меньше, чем соответствующие значения для атомов О(1) и О(3), и сопоставима с таковой для молекулы ТГФ, связанной за счет атома О(2). Невысокая энергия для связи Lu–Cl хорошо согласуется с известной из экспериментов легкостью замещения галогенид-аниона в различных циклопентадиенильных галогенидных производных РЗЭ. Наличие *транс*-влияния циклопентадиенильного лиганда, по-видимому, приводит к значительному ослаблению соответствующей связи Lu–О(2), что также должно приводить к более легкому замещению данной сольватной молекулы. Общая энергия взаимодействия катиона лютетия с циклопентадиенильным лигандом самая высокая и составляет –54 ккал моль<sup>–1</sup>, хотя каждое отдельное взаимодействие существенно ниже по энергии.

Интересно, что объемы атомов, полученные исходя из определения атомных бассейнов и на основе метода Вороного–Дирихле [12], отличаются несильно и составляют 13.2 и 15.3 Å<sup>3</sup> соответственно. Более того, мы сравнили площади межатомных поверхностей, вернее их вклад в процентах в общую плотность атома Lu (49.9 Å<sup>2</sup>). Как и для объема, полученные значения оказались на удивление близки к данным, полученным на основе стереоатомной модели. Так, для поверхностей Lu–Cl(1),

**Таблица 1.** Топологические параметры критических точек (3, –1) и телесные углы для связей с участием лютеция в **1**

| Связь       | $\rho(\mathbf{r})$ , е $\text{\AA}^{-3}$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , е $\text{\AA}^{-5}$ | $h_c(\mathbf{r})$ , а.е. | $v(\mathbf{r})$ , а.е. | $E_{\text{cont}}$ , ккал моль $^{-1}$ | $\Omega$ , % |
|-------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------|
| Lu(1)–Cl(1) | 0.32                                     | 4.31                                             | –0.0248                  | –0.05                  | 15.7                                  | 15.82        |
| Lu(1)–Cl(2) | 0.32                                     | 4.16                                             | –0.0037                  | –0.05                  | 15.9                                  | 15.77        |
| Lu(1)–O(1)  | 0.39                                     | 6.04                                             | –0.0038                  | –0.07                  | 22.1                                  | 13.17        |
| Lu(1)–O(2)  | 0.31                                     | 4.69                                             | –0.0006                  | –0.05                  | 15.6                                  | 12.44        |
| Lu(1)–O(3)  | 0.39                                     | 6.18                                             | –0.0030                  | –0.07                  | 22.0                                  | 12.82        |
| Lu(1)–C(1)  | 0.25                                     | 2.59                                             | –0.0032                  | –0.03                  | 10.5                                  | 6.10         |
| Lu(1)–C(2)  | 0.25                                     | 2.74                                             | –0.0026                  | –0.03                  | 10.6                                  | 6.15         |
| Lu(1)–C(3)  | 0.27                                     | 2.82                                             | –0.0036                  | –0.04                  | 11.4                                  | 5.50         |
| Lu(1)–C(4)  | 0.27                                     | 2.77                                             | –0.0041                  | –0.04                  | 11.6                                  | 5.42         |
| Lu(1)–C(5)  | 0.24                                     | 2.51                                             | –0.0026                  | –0.03                  | 9.6                                   | 5.76         |

Lu(1)–O(1) и Lu(1)–C(1) они оказались равны 15.2, 14.3 и 3.6% соответственно. Неплохое соответствие двух данных подходов в этом случае легко объяснить тем фактом, что КТ (3, –1) на указанных связях лишь незначительно смещаются от ее центра. Так, смещение КТ (3, –1) от центра связи для атома Cl(1) составляет 0.04  $\text{\AA}$ , для O(1) – 0.05  $\text{\AA}$ , а для C(1) – 0.02  $\text{\AA}$ . Хотя из представленных величин телесных углов мы не можем получить четкой корреляции с энергией, оцененной по Лекомту–Эспинозе [19, 20], но качественная зависимость сохраняется, а, следовательно, имеется возможность легко оценивать относительные энергии в металлоорганических соединениях лантанидов без использования дорогостоящих квантово-химических расчетов. В качестве дополнительного критерия корректности стереоатомной модели можно предложить близость КТ (3, –1) к центру анализируемой связи. Хотя, несомненно, дополнительные исследования, направленные на поиск корректных граничных значений телесных углов для  $\pi$ -связей все-таки необходимы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические манипуляции проводили в сосудах Шленка или в перчаточном боксе СПЭКС ГБ 2 (Россия) либо в вакууме, либо в атмосфере аргона, очищенного на колонке с сорбентом MnO, а затем на колонке, содержащей Na/K-эвтектику. Комплекс **1** получили из циклопентадиенида калия и  $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$  в абсолютном ТГФ по методике, аналогичной [22].  $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$  получили из коммерчески доступного  $\text{LuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  реакцией с тионилхлоридом в ТГФ по известной методике [23]. В результате множественных перекристаллизаций из абсо-

лютного ТГФ получены монокристаллы, приемлемые для прецизионного РСА.

Рентгенодифракционные данные для **1** были собраны при 100 К на дифрактометре Smart APEX II CCD (Германия) с использованием монохроматического  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Комплекс **1** кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Параметры элементарной ячейки при 100 К:  $a = 7.7513(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.8175(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7029(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.4495(10)^\circ$ ,  $V = 1907.97(7) \text{ \AA}^3$ . Сбор 392317 дифракционных отражений было проведен до угла  $2\theta_{\text{max}} = 124^\circ$ . Интегрирование интенсивностей, учет поглощения, решение структуры и предварительное ее уточнение методом МНК в полноматричном приближении проводили с использованием стандартных программ: *SAINT* [24], *SADABS* [25], *SHELXT* [26], *SHELXL*-2018 [27]. Несмотря на очень неплохие факторы расходимости ( $R1 = 0.0265$  для 23393 наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR2 = 0.0696$  для 30223 независимых отражений) и весьма реалистичную разностную функцию, которая позволила локализовать все атомы водорода и уточнить без ограничений по модели жесткого тела, величины остаточной плотности оказались слишком высокими ( $-4.05 \text{ е } \text{\AA}^{-3}$ ). Поэтому для уточнения структуры и подготовки *cif*-файла, депонированного в КБСД под номером 2359166, нами был использован массив с максимальным углом  $2\theta_{\text{max}} = 85^\circ$ . Факторы расходимости для уточнения комплекса **1** в анизотропно-изотропной модели составили:  $R1 = 0.0180$  для 12172 наблюдаемых отражений,  $wR2 = 0.0405$  для 13667 независимых отражений и  $GOF = 1.034$ .

Однако при последующем мультипольном уточнении был использован массив с  $2\theta = 110^\circ$ , поскольку для корректного разделения вкладов, связанных с анизотропией функции электронной плотности и атомных смещений в динамическую функцию электронной плотности необходимо использование высокоугловых данных, в которых вклад валентных электронов существенно ниже. Для получения псевдостатической функции распределения электронной плотности использовали модель Хансена–Коппенса с применением программного комплекса XD2006 [28]. При мультипольном уточнении для всех неводородных атомов уточняли координаты, анизотропные тепловые параметры и мультипольные параметры до октупольного уровня ( $l = 3$ ) и гексадекапольного уровня для атомов хлора и лютеция ( $l = 4$ ) по  $F_{hkl}$ . Перед уточнением расстояния C–H нормировали на стандартное значение 1.08 Å; позиции водородных атомов и их изотропные тепловые параметры при этом не уточняли. Корректность полученных анизотропных параметров атомных смещений оценивали при помощи теста Хиршфельда; соответствующее значение не превышало  $1 \times 10^{-4} \text{ Å}^2$ . Результаты мультипольного уточнения для комплекса **1**:  $R1 = 0.0181$ ,  $wR2 = 0.0156$  и  $GOF = 0.8519$  по 17315 отражениям с  $I > 3\sigma(I)$ . Для расчета плотности потенциальной энергии  $v(\mathbf{r})$  из рентгенодифракционных данных использовано приближение в рамках теории Томаса–Ферми [13]. Величины разностной электронной плотности не превышали  $0.45 \text{ e Å}^{-3}$ . Согласно данному подходу, плотность кинетической энергии  $g(\mathbf{r})$  получали, исходя из выражения

$$g(\mathbf{r}) = 3/10(3\pi^2)^{2/3}[\rho(\mathbf{r})]^{5/3} + \\ + (1/72)|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2/\rho(\mathbf{r}) + 1/6\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$$

в сочетании с локальной теоремой вириала  $2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = 1/4\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , что позволило рассчитать как плотность потенциальной энергии, так и локальную плотность энергии  $h_e(\mathbf{r})$ . Поиск критических точек (3, –1) и расчет в них топологических характеристик  $\rho(\mathbf{r})$ , включая  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $g(\mathbf{r})$  и  $v(\mathbf{r})$ , проводили с использованием программы WinXPRO version 1.5.20 [29].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании топологического анализа функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , восстановленной из рентгенодифракционного массива данных для комплекса ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)LuCl<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>, были найдены заряды на

атомах, показана значимая ковалентность связей Lu–C<sub>sp</sub>, оценены энергии взаимодействий Lu–лиганд, которые позволяют объяснить легкость замещения хлорид-анионов. Сравнения полученных значений с величинами телесных углов, рассчитанных на основе стереоатомной модели, свидетельствуют о количественном согласии двух рассмотренных разбиений пространства.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00711).

## СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raymond K.N., Eigenbrot C.W. // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. № 8. P. 276–283. <https://doi.org/10.1021/ar50152a005>
2. Evans W.J. // Polyhedron 1987. V. 6. № 5. P. 803–835. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80921-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80921-3)
3. Choppin G.R. // J. Alloys Compd. 2002. V. 344. № 1–2. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00305-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00305-5)
4. Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S., Ellern A.M., Anipin M.Yu., Sruchkov Yu.T. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. № 1. P. 39–45. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)80356-G](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)80356-G)
5. Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Lyssenko K.A., Belyakov P.A., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2004. V. 53. № 10. P. 2152–2161. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0089-7>
6. Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V. // Acta Cryst., Sect. C. 2018. V. C74. № 6. P. 769–781. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053229618007295>
7. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Anan'ev I.V., Nifant'ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N. // Organometallics. 2013. V. 32. № 5. P. 1272–1286. <https://doi.org/10.1021/om301020r>
8. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Bünzli J.-C.G. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 23. P. 11095–11107. <https://doi.org/10.1021/ic801402u>
9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A., Minyaev M.E., Dobrokhodov M.D., Taidakov I.V., Varaksina E.A., Churakov A.V.,

- Nifant'ev I.E.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199–10213.  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01405>
10. *Zhurov V.V., Zhurova E.A., Stash A.I., Pinkerton A.A.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 45. P. 13016–13023.  
<https://doi.org/10.1021/jp204965b>
  11. *Koritsanszky T.S., Coppens P.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 6. P. 1583–1628.  
<https://doi.org/10.1021/cr990112c>
  12. *Blatov V.A.* // Crystallogr. Rev. 2004. V. 10. № 4. P. 249–318.  
<https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
  13. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press, USA, 1994. p. 456.
  14. ToposPro ver. 5.4.1.0 practical manual:  
[https://topospro.com/download/manuals/topos\\_practical\\_manual\\_rus\\_5.4.1.0\\_1.1.0.pdf](https://topospro.com/download/manuals/topos_practical_manual_rus_5.4.1.0_1.1.0.pdf) (ссылка активна на 04.07.2024).
  15. *Lyssenko K.A., Vologzhanina A.V., Torubaev Yu.V., Nelyubina Yu.V.* // Mendelev Commun. 2014. V. 24. № 4. P. 216–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.06.009>
  16. *Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhailyuk A.A., Lyssenko K.A., Belyakov P.A., Antipin M.Yu.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 10. P. 1978–1985.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11172-007-0308-5>
  17. *Elschenbroich C.* Organometallics, 3rd, Completely Revised and Extended Edition. Wiley-VCH, 2016. 817 p.
  18. *Lyssenko K.A.* // Mendelev Commun. 2012. V. 22. № 1. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.01.001>
  19. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170–173.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
  20. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. № 5–6. P. 457–461.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00178-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00178-6)
  21. *Borisova A.O., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A.* // Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 40. P. 10845–10851.  
<https://doi.org/10.1021/jp905841r>
  22. *Schumann H., Herrmann K., Mühle S.H., Dechert S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. № 7–8. P. 1184–1194.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200300041>
  23. *Edelmann F.T., Poremba P.* Inorganic compounds and important starting materials of the lanthanide elements. In: Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry (Herman/Brauer). Lanthanides and actinides. Edelmann F.T., Herrmann W.A. (eds.). Verlag: Stuttgart, Germany, 1997. P. 34–35.
  24. Bruker. APEX-III. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
  25. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3–10.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
  26. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., Sect. A. 2015. V. A71. № 1. P. 3–8.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
  27. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., Sect. C. 2015. V. C71. № 1. P. 3–8.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
  28. *Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J., Gatti C., Mallinson P., Richter T., Koritsanszky T.* // XD2006 – a computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors. 2006. <https://www.chem.gla.ac.uk/~louis/xd-home/> (ссылка активна на 31.05.2024)
  29. *Stash A., Tsirelson V.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. № 3. P. 371–373.  
<https://doi.org/10.1107/s0021889802003230>

## FEATURES OF ELECTRONIC STRUCTURE OF $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3$

K. A. Lyssenko<sup>a</sup>, D. M. Roitershtein<sup>b,c,d</sup>, D. A. Bardono<sup>b,c,d</sup>, M. E. Minyaev<sup>b,d,#</sup>

<sup>a</sup> Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup> National Research University Higher School of Economics (HSE University), 101000 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup> E-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

For the first time, a topological analysis of the electron density distribution function in a crystal for an organolanthanide compound was carried out using the  $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$  complex as an example. The charges on atoms were determined. A predominantly ionic nature of the Lu–ligand bond was confirmed, but the essentially covalent nature of the Lu–Cp bond was discovered. The energies of the Lu–ligand bonds were determined.

**Keywords:** rare earths, lutetium, cyclopentadiene, X-ray diffraction analysis