ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2024. Т. 60, № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2024. Т. 60, № 2

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009 г.

Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Алексей Валентинович Труханов – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

А. В. Бильдюкевич (*заместитель главного редактора*) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. П. Крутько (*заместитель главного редактора*) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. И. Минич (*ведущий редактор журнала*) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. В. Артемьев – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

М. А. Богдасаров – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь
И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь
С. В. Какарека – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. А. Левицкий – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
С. А. Усанов – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Россия
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2024. Том 60, № 2.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*
Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 10.05.2024. Выход в свет 28.05.2024. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 46 экз. Заказ 94.
Цена: индивидуальная подписка – 13,34 руб., ведомственная подписка – 31,28 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2024

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2024, vol. 60, no. 2

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

The Journal is included in the List of Journals for Publication of the Results of Dissertation Research in the Republic of Belarus, of the international Scopus Database and in the Database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r-i n - C h i e f

Aleksey V. Trukhanov – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d

Alexandr V. Bildyukevich (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Nikolay P. Krutko (*Associate Editor-in-Chief*) **–** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Natallia I. Minich (*Lead Editor*) – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail V. Artemyev – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Maksim A. Bogdasarov – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
Igor V. Voitov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Andrei I. Ivanets – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
Sergey B. Kakareka – Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan A. Levitsky – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Aleksey V. Yantsevich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2024, vol. 60, no. 2.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 10.05.2024. Appearance 28.05.2024. Format 60×84 1/8. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher`s signatures 11,3. Circulation 46 copies. Order 94.
Price: individual subscription – 13,34 byn., departmental subscription – 31,28 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka".
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions no. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.
Address: F. Scorina Str., 40, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2024

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю. Термическое и химическое расширение слоистых кислороддефицитных двойных перовскитов 95

Парфенова М. Д., Воробьева В. П., Луцык В. И., Зеленая А. Э., Балданов В. Д. Фазовая диаграмма системы LiCl-$PrCl_3$-KCl эвтектического типа с выклинивающимся ликвидусом бинарного соединения 105

Семёнов В. В., Анискевич Е. Н., Иванченко А. Р., Рагойша Г. А., Кулак А. И., Стрельцов Е. А. Цинкионный аккумулятор с неводным электролитом и положительным электродом на основе цинк-марганцевой шпинели 115

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Ещенко Л. С., Понятовский О. В. Исследование свойств алюмофосфатных растворов и кристаллизующихся из них продуктов 121

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Буча С. В., Воробьёва Е. В., Липай Ю. В., Воробьёв П. Д., Крутько Н. П., Астахова М. А., Бондарева Г. В. Поверхностные свойства систем на основе аминов и (со)полимеров акриламида на границе раздела фаз жидкость–воздух 129

Письменская А. С., Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Шкадрецова В. Г. Функционализация порошков аэросила, диоксида титана и кизельгура методом смачивания агентом с низкой поверхностной энергией и исследование их свойств 136

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Акишина Е. А., Книжников В. А., Попова Л. А., Каранкевич Е. Г. Синтез N-арил- и пиридинзамещенных производных валина, лейцина и изолейцина 145

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов 153

Рамазонова Д. И., Самадий М. А., Усманов И. И. Исследование процесса получения хлористого цинка из цинксодержащего концентрата 162

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ

Кухарик Е. А. Трансформация геологической среды территории юго-западной Беларуси в результате селитебного освоения 170

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu. Thermal and chemical expansion of layered oxygen-deficient double perovskites 95

Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Baldanov V. D. Phase diagram of the eutectic type LiCl-$PrCl_3$-KCl system with wedging liquidus of binary compound 105

Siamionau U. V., Aniskevich Y. M., Ivanchanka A. R., Ragoisha G. A., Kulak A. I., Streltsov E. A. Zinc-ion battery with non-aqueous electrolyte and zinc-manganese spinel positive electrode 115

INORGANIC CHEMISTRY

Eshchenko L. S., Paniatouski A. V. Investigation of the properties of alumophosphate solutions and products crystallized from them 121

COLLOID CHEMISTRY

Bucha S. V., Vorobieva E. V., Lipai Yu. V., Vorobiev P. D., Krutko N. P., Astakhova M. A., Bondarava H. V. Surface properties of systems based on amines and (co)polymers of acrylamide at the liquid–air interface 129

Pismenskaya A. S., Koshevar V. D., Kajuro I. P., Shkadretsova V. G. Functionalization of aerosil, titanium dioxide and diatomaceous earth powders by wetting with a low surface energy agent, and study of their properties 136

ORGANIC CHEMISTRY

Akishina E. A., Knizhnikov V. A., Popova L. A., Karankevich E. G. Synthesis of N-aryl and pyridine-substituted derivatives of valine, leucine and isoleucine 145

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and production of extraction phosphoric acid based on moroccan phosphorites 153

Ramazonova D. I., Samadiy M. A., Usmanov I. I. Study of the process of obtaining zinc chloride from zinc-containing concentrate 162

EARTH SCIENCE

Kukharik E. A. Transformation of the geological environment of the southwestern Belarus area as a result of residential development 170

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 549.641.1+54-165.2+621.78.011
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104

Поступила в редакцию 22.06.2023
Received 22.06.2023

А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СЛОИСТЫХ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Аннотация. Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты (КДП) на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), бария и 3*d*-металлов (Fe, Co, Cu и др.) характеризуются высокими электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, благодаря чему рассматриваются как перспективные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон- и кислород-ионпроводящих твердых электролитов (ТЭ). Эффективные катодные материалы должны быть термомеханически совместимы с материалами ТЭ, что наблюдается в случае близости их коэффициентов термического расширения (КТР). В связи с этим исследование термического расширения КДП, а также выделение различных вкладов в него (термического, химического, спинового и др.) представляет значительный интерес. Дилатометрическим методом исследовано термическое расширение КДП $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ ($0{,}0 \le x \le 1{,}0$) (NBSFCC). Установлено, что значения среднего коэффициента линейного термического расширения КЛТР (α) образцов скачкообразно возрастают от $(15{,}1–16{,}2) \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при $T < 630–920$ К до $(18{,}9–23{,}5) \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при $T > 630–920$ К, что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Значения α фаз NBSFCC в низкотемпературном интервале увеличиваются с ростом их индекса кислородной нестехиометрии (δ), а в высокотемпературном – с ростом x, что связано с возрастанием химического вклада в расширение образцов. На основании результатов дилатометрии, термогравиметрии и иодометрии выделены термический и химический вклады в расширение КДП NBSFCC и исследованы их зависимости от типа структуры, катионного и анионного составов фаз NBSFCC. Обнаружено, что значения коэффициента линейного химического расширения (КЛХР, α_δ) образцов сильно возрастают от $(8{,}6–11{,}8) \cdot 10^{-3}$ для $x < 0{,}5$ до $(12{,}6–15{,}8) \cdot 10^{-3}$ для $x > 0{,}5$ при повышении симметрии твердых растворов NBSFCC. Показано, что установленные в данной работе зависимости КЛТР и КЛХР фаз NBSFCC от их структуры и химического состава хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, обнаруженными ранее для других КДП.

Ключевые слова: слоистые перовскиты, твердые растворы, термическое расширение, химическое расширение, катодные материалы, дилатометрия, твердооксидные топливные элементы, термогравиметрия, иодометрия

Для цитирования. Клындюк, А. И. Термическое и химическое расширение слоистых кислороддефицитных двойных перовскитов / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 95–104. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104

A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

THERMAL AND CHEMICAL EXPANSION OF LAYERED OXYGEN-DEFICIENT DOUBLE PEROVSKITES

Abstract. Layered oxygen-deficient double perovskites (ODP) based on the rare-earth elements (REE), barium and 3*d*-metals (Fe, Co, Cu etc.) are characterized by high values of electrical conductivity and high electrochemical activity in oxygen reduction reaction, and are considered as prospective cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFC) on the base of proton- and oxygen-ion conducting solid electrolytes (SE). Effective cathode materials should be thermomechanically compatible with materials of SE, which takes place when the values of their thermal expansion coefficients (TEC) are close to each other. Due to this the study of thermal expansion of ODP as well as the isotation of different contributions in it (thermal, chemical, spin etc.), is of considerable interest. In this work using dilatometric method the thermal expansion of $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ ($0.0 \le x \le 1.0$) (NBSFCC) ODP was studied using dilatometric method.

© Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., 2024

It was established that the values of average linear thermal expansion coefficient (LTEC) (α) of the samples sharply increased from (15.1–16.2) · 10^{-6} K^{-1} at T < 630–920 K to (18.9–23.5) 10^{-6} K^{-1} at T > 630–920 K due to the evolution of weakly-bonded oxygen from the samples. Values of α in the low-temperature region increase with increasing of values of their oxygen nonstoichiometry index (δ), and in the high-temperature one increase with the x increasing due to the increment of chemical contribution in the samples expansion. Based of the results of dilatometry, thermogravimetry, and iodometry, the thermal and chemical contributions in the expansion on NBSFCC were isolated, and the effect of crystal structure, cationic and anionic composition of NBSFCC ODP on the values of their thermal and linear chemical expansion coefficient (LCEC, α_δ) was investigated. It was found, that LCEC values of the samples sharply increased from (8.6–11.8) · 10^{-3} at (x < 0.5) to (12.6–15.8) · 10^{-3} at (x > 0.5) when transition from ordered tetragonal (x < 0.5) to disordered cubic (x > 0.5) phase took place. It was shown, that dependences of LTEC and LCEC of NBSFCC phases on their crystal structure and chemical compositions obtained in this work are in good accordance with the analogous dependences determined earlier for the ODP of other types.

Key words: layered perovskites, solid solutions, thermal expansion, chemical expansion, cathode materials, dilatometry, solid oxide fuel cells, thermogravimetry, iodometry

For citation. Klyndyuk A. I., Zhurvleva Ya. Yu. Thermal and chemical expansion of layered oxygen-deficient double perovskites. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh hnavuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 95–104 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104

Введение. Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты (КДП) (соединения типа LnBa(Me',Me'',Me''')$_2O_{6-\delta}$, где Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me', Me'', Me'''– 3d-металл) являются перспективными катодными материалами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон- и кислородионпроводящих твердых электролитов (ТЭ) [1–3]. Эффективные катодные материалы должны иметь высокую электропроводность, обладать высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, а также быть термомеханически и химически совместимыми с материалами ТЭ [2]. Условием термомеханической совместимости материалов является близость их коэффициентов термического расширения (КТР). Значения коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) обладающих наибольшей электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода слоистых кобальтитов РЗЭ и бария составляют (16–30) · 10^{-6} K^{-1} [4, 5], что значительно превы шает значения КЛТР обычно применяемых в ТОТЭ твердых электролитов ((10–13) · 10^{-6} K^{-1} [6]), однако они могут быть существенно понижены путем частичного замещения катионов, создания катионных вакансий в различных подрешетках структуры фаз LnBa$Co_2O_{6-\delta}$, а также при формировании композиционных материалов на их основе [7–10]. Значения КТР КДП определяют экспериментально на основании результатов дилатометрии [11–32] или высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ РФА) [32–38] либо рассчитывают, например, при помощи методов молекулярной динамики [39–40]. Достаточно часто в литературе приводят средние по всему исследованному интервалу температур значения КТР КДП [15–21] без учета протекающих в них структурных фазовых превращений, изменения спинового состояния катионов 3d-металлов и содержания в образцах кислорода, реже авторы приводят значения средних КТР, расчитанные для линейных участков температурных зависимостей относительного удлинения или параметров элементарной ячейки КДП [11–14, 22–32], работ же, в которых авторы выделяли бы химический вклад в расширение КДП, значительно меньше [11–12, 32–34]. Вместе с тем установление параметров, характеризующих непосредственно термическое и химическое расширение КДП, позволяет более точно описывать их поведение при изменении внешних параметров (например, T или p_{O_2}), а также может найти применение при расчетах различных термодинамических характеристик как самих КДП, так и процессов, протекающих с их участием.

Согласно литературным данным величина термического вклада в расширение КДП LnBa(Me', Me'',Me''')$_2O_{6-\delta}$ (Me' = Fe, Me'' = Co, Me''' = Cu) варьируется в пределах (9,6–19,2) · 10^{-6} K^{-1} [7, 11–14, 22–32], а значения коэффициентов линейного химического расширения (КЛХР) этих фаз составляют (1,8–25,4) · 10^{-3} [11–14, 32–38, 41]. Величины КЛХР КДП зависят от степени упорядочения их катионной подрешетки. Так для разупорядоченных кубических фаз КЛХР имеет значительно большую величину, чем для упорядоченных тетрагональных [1]. Значения КТР слоистых перовскитов зависят от величины ионного радиуса РЗЭ ($R_{Ln^{3+}}$) в их составе [4, 14, 32, 41] и индекса кислородной нестехиометрии образцов [33, 42–43], при этом симметрия кристаллической структуры почти не влияет на величину среднего КТР [44] (для анизотропных тетрагональных КДП наблюдается анизотропия КЛТР, причем $\alpha_c > \alpha_{ab}$ [41]).

Целью работы являлось установление коэффициентов собственно термического и химического расширения КДП $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ ($0{,}0 \le x \le 1{,}0$), а также выявление влияния на эти характеристики кристаллической структуры, катионного состава и кислородной нестехиометрии фаз NBSFCC.

Экспериментальная часть. Образцы твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 и 1,00) получали керамическим методом по методике [45] из Nd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ч.), $SrCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч.), CuO (ч. д. а.), Co_3O_4 (ч.) по реакции:

$$^1/_2Nd_2O_3 + (1–x)BaCO_3 + xSrCO_3 + {}^1/_2Fe_2O_3 + {}^1/_6Co_3O_4 + {}^1/_2CuO + (5–6\delta)/12O_2 = \\ = NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta} + CO_2\uparrow.$$

Отжиг образцов проводили на воздухе при 1 173 К в течение 40 ч, а спекание – при 1 273 К в течение 9 ч. Определение δ образцов проводили при помощи иодометрии [46] с использованием растворов $Na_2S_2O_3$ (0,1 н), KI (0,1 н), HCl (конц.), крахмала (1 %).

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА), используя дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK_α-излучение). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{каж}$) определяли по их массе и геометрическим размерам, а их пористость (П) рассчитывали по формуле:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{каж}}{\rho_{рент}}\right)100\ \%, \qquad (1)$$

где $\rho_{рент}$ – рентгенографическая плотность образцов, найденная на основании результатов РФА и иодометрии.

Термическую стабильность порошков NBSFCC исследовали на воздухе, используя термоаналитическую систему TGA/DSC-1/1600 HF (интервал температур 300–1 100 К, скорость нагрева 5 К/мин). Термическое расширение спеченных керамических образцов изучали дилатометрическим методом, используя кварцевый дилатометр DIL 402PC (Netzsch, Германия) на воздухе в интервале температур 300–1 100 К (скорость нагрева 5 К/мин).

На основании результатов дилатометрии рассчитывали значения средних КЛТР образцов (α) во всем исследованном интервале температур (320–1 100 К), а также для линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ (α_1, α_2), причем α_1 соответствовал собственно термическому расширению керамики $\left(\frac{\partial(\Delta l / l_0)}{\partial T}\right)_\delta$, а α_2 – сумме термического и химического $\left(\frac{\partial(\Delta l / l_0)}{\partial \delta}\right)_T$ расширения. Исходя из результатов иодометрии и термогравиметрии получали зависимости $\delta = f(T)$ для фаз NBSFCC. Разделение термического и химического вкладов в расширение проводили по методике [12]:

$$\alpha = \alpha_T + \alpha_\delta, \qquad (2)$$

$$\alpha_T = \left(\frac{\partial(\Delta l / l_0)}{\partial T}\right)_\delta, \qquad (3)$$

$$\alpha_\delta = \left(\frac{\partial(\Delta l / l_0)}{\partial \delta}\right)_T, \qquad (4)$$

принимая в соответствии с [12], что значение КЛТР не изменяется при уменьшении содержания кислорода в образцах, а величина КЛХР не зависит от температуры.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА после заключительной стадии синтеза все полученные в работе образцы NBSFCC были однофазными и при $x < 0{,}5$ имели структуру тетрагонально искаженного перовскита ($a = b \approx a_p$, $c \approx 2a_p$, пр. гр. симм. $P4/mmm$), а при $x > 0{,}5$ – кубического перовскита ($a = a_p$, пр. гр. симм. $Pm3m$) (табл.). Параметр перовскитной ячейки a_p фаз $NdBa_{1-x}Sr_xFeCu_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ закономерно уменьшался с ростом x (табл.), что обусловлено уменьшением среднего размера ионов в позициях бария (для к. ч. $= 12$ $R_{Ba^{2+}} = 1{,}610$ Å,

$R_{Sr^{2+}} = 1,44$ Å [47]). Пористость спеченной керамики была наименьшей для крайних составов и возрастала при взаимозамещении бария и стронция (табл.), из чего следует, что такое взаимозамещение негативно сказывается на спекаемости керамики. Величина δ исходных образцов изменялась в пределах 0,12–0,28 и была максимальной для фазы $NdBaFeCu_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (табл.).

Сингония, индекс кислородной нестехиометрии (δ), параметр перовскитной ячейки (a_p), температуры начала потери массы (T^*) и излома ($T^\#$) на зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$, величины средних коэффициентов термического (α, $\alpha_1 = \alpha_T$, α_2) и химического (α_δ) расширения и пористость (П) керамических образцов твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$

Syngony, oxygen nonstoichiometry index (δ), perovskite lattice constant (a_p), temperature of beginning of mass loss (T^*) and kink ($T^\#$) on dependence $\Delta l/l_0 = f(T)$, values of average thermal (α, $\alpha_1 = \alpha_T$, α_2) and chemical (α_δ) expansion coefficients and porosity (П) of $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ solid solutions

x	Сингония	δ	a_p, Å	T^*, K	$T^\#$, K	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	$(\alpha_1 = \alpha_T) \cdot 10^6$, K^{-1}	$\alpha_2 \cdot 10^6$, K^{-1}	$\alpha_\delta \cdot 10^3$	П, %
0,00	Т	0,28	3,895	655	660	17,8	16,0	18,9	8,6	9,1
0,20	Т	0,18	3,883	625	630	19,2	16,1	20,4	8,6	28,3
0,40	Т	0,19	3,871	615	630	18,2	15,4	21,0	11,8	28,4
0,60	К	0,12	3,857	630	660	18,1	15,1	21,8	12,6	14,5
0,80	К	0,12	3,850	680	890	16,5	16,2	21,9	15,8	7,5
1,00	К	0,18	3,839	815	920	16,7	16,0	23,5	15,4	6,6

Согласно результатам термического анализа образцы NBSFCC были термически стабильны вплоть до температур T^* = 615–815 К (табл.), выше которых наблюдалась небольшая потеря массы (0,5–0,8 %) в интервале температур T^*–1 100 К, обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (1–δ). Значения T^* уменьшались при замещении бария стронцием и, наоборот, достигая наименьшего значения – 615 К – для состава с x = 0,40 (табл.). Как видно из представленных в таблице данных, спекаемость и термическая стабильность фаз NBSFCC симбатно изменяются при изменении их катионного состава.

На дилатометрических кривых (зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$) для спеченной керамики в интервале температур $T^\#$ = 630–920 К наблюдается излом, сопровождающийся скачкообразным возрастанием КЛТР образцов (рис. 1) вследствие начала выделения из них слабосвязанного кислорода (иными словами, появления наряду с термическим химического вклада в расширение керамики). Значения средних КЛТР образцов во всем исследованном интервале температур (α), а также для линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ (α_1, α_2) (рис. 2, *a*) представлены в таблице.

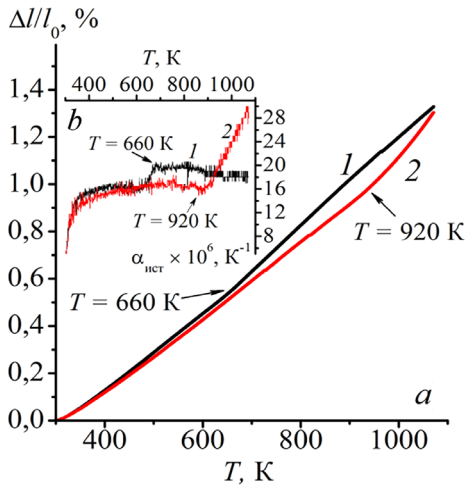


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (*a*) и истинного коэффициента линейного термического расширения ($\alpha_{ист}$) (*b*) керамики состава $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ (*1*) и $NdSrFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ (*2*)

Fig. 1. Temperature dependences of relative elongation ($\Delta l/l_0$) (*a*) and true linear thermal expansion coefficient (α_{true}) (*b*) of $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ (*1*) and $NdSrFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ (*2*) ceramics

Как видно из рис. 3, *a*, величины α фаз NBSFCC уменьшаются с ростом x, как и параметр их перовскитной ячейки (табл.), что соответствует литературным данным, согласно которым КТР КДП уменьшается при уменьшении радиуса входящего в их состав иона РЗЭ (рис. 4, *a*).

При $T < T^\#$ расширение фаз NBSFCC является сугубо термическим, поэтому $\alpha_1 = \alpha_T$. Зависимость $\alpha_1 = f(x)$ носит экстремальный характер, проходя через размытый минимум вблизи состава с x = 0,6 (табл., рис. 3, *a*), характеризующегося наименьшей кислородной нестехиометрией (δ), что коррелирует с литературными данными, согласно которым увеличение дефицита кислорода приводит к возрастанию α_T КДП (рис. 4, *b*).

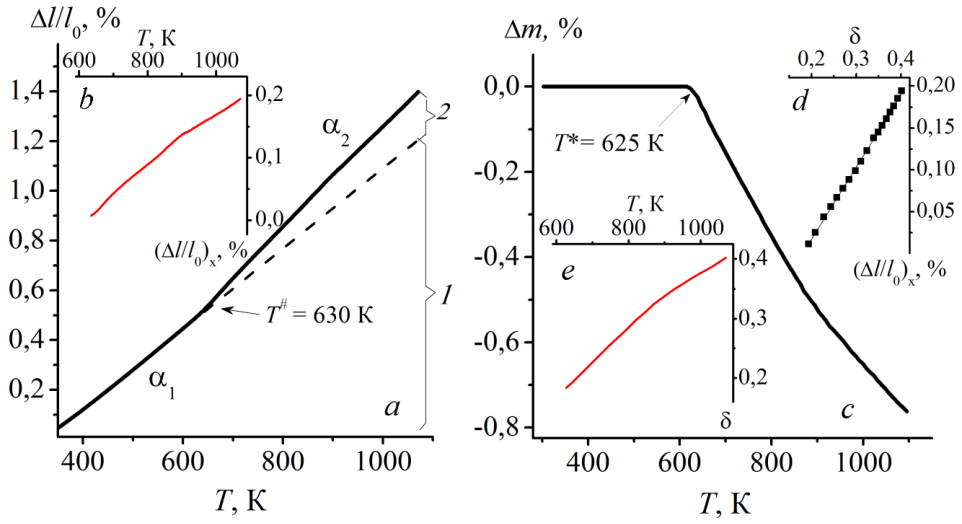


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (*a*), химического расширения ($(\Delta l/l_0)_x$) (*b*), потери массы (Δm) (*c*) и индекса кислородной нестехиометрии (δ) (*d*), а также зависимость $(\Delta l/l_0)_x = f(\delta)$ (*e*) слоистого перовскита $NdBa_{0,8}Sr_{0,2}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$: *1* – термический, *2* – химический вклад в расширение керамики

Fig. 2. Temperature dependences of relative elongation ($\Delta l/l_0$) (*a*), chemical expansion ($(\Delta l/l_0)_{chem}$) (*b*), mass loss (Δm) (*c*) and oxygen nonstoichiometry index (δ) (*d*), and dependence $(\Delta l/l_0)_{chem} = f(\delta)$ (*e*) of $NdBa_{0,8}Sr_{0,2}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ layered perovskite: *1* – thermal, *2* – chemical part of expansion

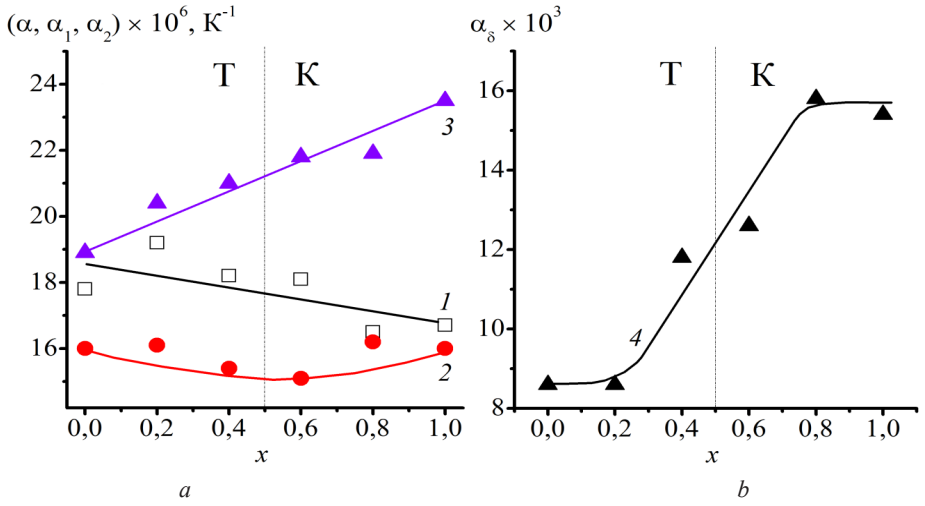


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов линейного термического (α (*1*), α_1 (*2*), α_2 (*3*)) и химического расширения (α_δ) (*4*) перовскитов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$: T – тетрагональная фаза, K – кубическая фаза.

Fig. 3. Concentration dependences of linear thermal (α (*1*), α_1 (*2*), α_2 (*3*)) and chemical (α_δ) (*4*) expansion coefficients of $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-\delta}$ perovskites: T – tetragonal, C – cubic phase

Путем вычитания из зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов термического вклада в их расширение (рис. 2, *a*) были получены температурные зависимости их химического расширения (рис. 2, *b*). Далее, используя зависимости $\delta = f(T)$ (рис. 2, *e*), полученные на основании результатов иодометрии и термического анализа порошков NBSFCC (рис. 2, *c*), были получены зависимости $(\Delta l/l_0)_x = f(\delta)$ (рис. 2, *d*), найденные из которых значения α_δ керамики представлены в таблице.

Как видно из рис. 3, *b*, концентрационная зависимость α_δ носит сложный характер, при этом значения α_δ в целом возрастают с ростом *x* и для неупорядоченных кубических фаз выше, чем для упорядоченных тетрагональных, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными (рис. 4, *c*).

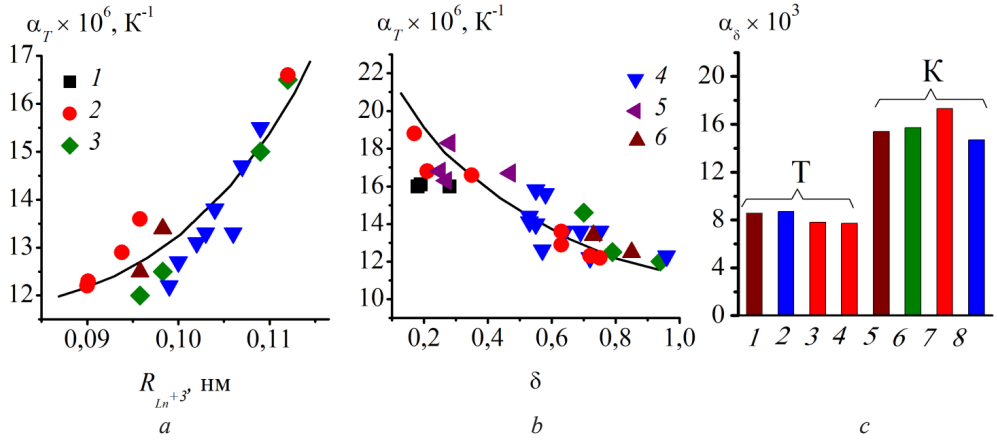


Рис.4. Зависимости коэффициента линейного термического расширения (α_T) (*a, b*) КДП *Ln*Ba(Me'Me''Me''')$_2$O$_{6-\delta}$ от радиуса иона РЗЭ ($R_{Ln^{3+}}$) (*a*) и индекса кислородной нестехиометрии (δ) (*b*): данные настоящей работы – *1*, литературные данные – *2* (*Ln*BaCoFeO$_{6-\delta}$) [7, 12–13, 28–30, 32], *3* (*Ln*BaCoCuO$_{6-\delta}$) [7, 27–28], *4* (*Ln*BaCuFeO$_{6-\delta}$) [12, 25–26, 33], *5* (*Ln*BaCo$_2$O$_{6-\delta}$) [13–14, 31], *6* (*Ln*Ba(Fe,Co,Cu)$_2$O$_{6-\delta}$) [22]; значения коэффициента линейного химического расширения (α_δ) (*c*) фаз *Ln*Ba(Me'Me''Me''')$_2$O$_{6-\delta}$ с различной структурой: *1* – NdBaFeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$, *2* – PrBaCuFeO$_{6-\delta}$ [33], *3* – SmBaFeCoO$_{6-\delta}$ [32], *4* – GdBaFeCoO$_{6-\delta}$ [32], *5* –NdSrFeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$, *6* – LaBaCuCoO$_{6-\delta}$ [12], *7* – LaBaFeCoO$_{6-\delta}$ [12], *8* – LaBaFeCuO$_{6-\delta}$ [34]; T – тетрагональная фаза, K – кубическая фаза

Fig. 4. Dependences of linear thermal expansion coefficient (α_T) (*a, b*) of *Ln*Ba(Me'Me''Me''')$_2$O$_{6-\delta}$ ODP against ionic radius of REE ($R_{Ln^{3+}}$)(*a*) and oxygen nonstoichiometry index(δ) (*b*): results of this work – *1*, literature data – *2* (*Ln*BaCoFeO$_{6-\delta}$) [7, 12–13, 28–30, 32], *3* (*Ln*BaCoCuO$_{6-\delta}$) [7, 27–28], 4 (*Ln*BaCuFeO$_{6-\delta}$) [12, 25–26, 33], *5* (*Ln*BaCo$_2$O$_{6-\delta}$) [13–14, 31], *6* (*Ln*Ba(Fe,Co,Cu)$_2$O$_{6-\delta}$) [22]; (*c*) values of linear chemical expansion coefficient of phases *Ln*Ba(Me'Me''Me''')$_2$O$_{6-\delta}$ with different structure: *1* – NdBaFeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$, *2* – PrBaCuFeO$_{6-\delta}$ [33], *3* – SmBaFeCoO$_{6-\delta}$ [32], *4* – GdBaFeCoO$_{6-\delta}$ [32], *5* –NdSrFeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$, *6* – LaBaCuCoO$_{6-\delta}$ [12], *7* – LaBaFeCoO$_{6-\delta}$ [12], *8* – LaBaFeCuO$_{6-\delta}$ [34]; T – tetragonal, C – cubic phase

Заключение. Дилатометрическим методом на воздухе в интервале температур 300–1 100 К исследовано термическое расширение синтезированной методом твердофазных реакций керамики состава NdBa$_{1-x}$Sr$_x$FeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$ ($0{,}0 \le x \le 1{,}0$). Найдено, что значения среднего КЛТР образцов скачкообразно возрастают от (15,1–16,2) · 10^{-6} К$^{-1}$ при T < 630–920 К до (18,9–23,5) · 10^{-6} К$^{-1}$ при T > 630–920 К, что вызвано выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Значения α фаз NBSFCC в низкотемпературном интервале возрастают при увеличении δ, а в высокотемпературном – при увеличении x, что связано с ростом химического вклада в расширение образцов.

На основании результатов дилатометрии, иодометрии и термогравиметрии выделены термический и химический вклады в расширение фаз NdBa$_{1-x}$Sr$_x$FeCo$_{0,5}$Cu$_{0,5}$O$_{6-\delta}$, рассчитаны значения коэффициентов их собственно термического (α_T) и химического расширения (α_δ). Величина α_T образцов составляет(15,1–16,2) · 10^{-6} К$^{-1}$, немонотонно изменяется с ростом степени замещения бария стронцием и проходит через размытый минимум для состава с x = 0,6, имеющего наименьшую величину δ. Значения α_δ керамики резко возрастают от (8,6–11,8) · 10^{-3} при x < 0,5 до (12,6–15,8) · 10^{-3} при x > 0,5 вследствие повышения симметрии КДП от тетрагональной (при x < 0,5) до кубической (при x > 0,5). Установлено, что полученные в данной работе зависимости КЛТР и КЛХР фаз NBSFCC от их структуры и химического состава хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, обнаруженными ранее для других КДП.

Благодарности. Рентгенографические и термогравиметрические исследования порошков NBSFCC проведены на базе Центра физико-химических методов исследований Белорусского государственного технологического университета (БГТУ). Авторы благодарят кандидата технических наук Н. Н. Гундиловича (кафедра технологии стекла и керамики БГТУ) за запись дилатограмм керамических образцов NBSFCC.

Acknowledgements. X-ray and thermogravimetric studies of NBSFCC powders were carried out at the Center for Physical and Chemical Investigations Methods Center of the Belarusian State Technological University (BSTU). The authors thank Candidate of Technical Sciences N. N. Gundilovich (Department of Glass and Ceramies Technology of BSTU) for recording dilatograms of NBSFCC ceramic samples.

Список использованных источников

1. Understanding and controlling chemo-mechanical coupling in perovskite oxides / N. H. Perry [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2016. – Vol. 72, № 24. – P. 1–8. https://doi.org/10.1149/07224.0001ecst

2. Истомин, С. Я. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С. Я. Истомин, Е. В. Антипов // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 7. – С. 686–700. https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390

3. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices / M. Zhang [et al.] // Mater. Today. – 2021. – Vol. 49. – P. 351–377. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.004

4. Løken, A. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // Crystals. – 2018. – Vol. 8. – P. 365. https://doi.org/10.3390/cryst8090365

5. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A. V. Nikonov [et al.] // Eurasian J. Phys. Funct. Mater. – 2018. – Vol. 2, № 3. – P. 274–292. https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309

6. Jacobson, A. J. Materials for solid oxide fuel cells / A. J. Jacobson // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 660–674. https://doi.org/10.1021/cm902640j

7. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A. I. Klyndyuk [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. 141. https://doi.org/10.3390/ma15010141

8. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications / M. B. Hanif [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2022. – Vol. 146. – P. 111612. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111612

9. Recent advancements, doping strategies and the future prospective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion / M. B. Hanif [et al.] // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 428. – P. 132603. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603

10. Kumar, V. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells / V. Kumar, R. Khandale // Renew. Sustain. Energy. Rev. – 2022. – Vol. 156. – P. 111985. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985

11. Клындюк, А. И. Слоистые купрокобальтиты $RBaCuCoO_{5+\delta}$ (R = Nd, Sm, Gd): синтез, структура и свойства / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Журн. неорг. хим. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1072–1076.

12. Клындюк, А. И. Новые перовскитные оксиды $LaBaMCoO_{5+\delta}$ (M = Fe, Cu): синтез, структура и свойства / А. И. Клындюк // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 256–260.

13. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $NdBa(Co,Fe)_2O_{5+\delta}$ layered perovskite / V. A. Cherepanov [et al.] // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 188, № 1. – P. 53–57. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021

14. Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ // Т. В. Аксенова [и др.] // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 427–432.

15. Журавлева, Т. А. Электрофизические свойства слоистых перовскитов $LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (Ln = Sm, Nd) для твердооксидных топливных элементов / Т. А. Журавлева // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 723–727.

16. Investigation of layered perovskite $NdBa_{0.5}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Co_2O_{5+\delta}$ as cathode for solid oxide fuel cells / C. Yao [et al.] // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44, iss. 11. – P. 12048–12054. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.206

17. Evaluation of calcium codoping in double perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ as cathode for IT–SOFCs / W. Xia [et al.] // Electrochim. Acta. – 2020. – Vol. 364. – P. 137274. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137274

18. Double-perovskite $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells / F. Jin [et al.] // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 234. – P. 244–251. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172

19. Structure and properties of novel cobalt-free oxides $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.30 \le x \le 0.70$) as cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells / J. W. Yin [et al.] // J. Phys. Chem. – 2014. – Vol. 118, № 25. – P. 13357–13368. https://doi.org/10.1021/jp500371w

20. Enhanced electrochemical performance of Ca-doped $NdBa_{1-x}Ca_xCoCuO_{5+\delta}$ as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S. Pang [et al.] // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44, № 17. – P. 21902–21907. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.301

21. Kong, X. $NdBaCu_2O_{5+\delta}$ and $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu_2O_{5+\delta}$ layered perovskite oxides as cathode materials for IT-SOFCs / X. Kong [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, iss. 46. – P. 16477–16483. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.006

22. Клындюк, А. И. Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов $LnBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 158–163.

23. Клындюк, А. И. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана-бария / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Журн. неорг. хим. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 579–584.

24. Клындюк, А. И. Структура и электротранспортные свойства купрокобальтитов $LnBaCuCoO_{5+\delta}$ (Ln = Y, Dy) / А. И. Клындюк // Журн. неорг. хим. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1077–1080.

25. Клындюк, А. И. Физико-химические свойства твердых растворов $La(Ba,M)CuFeO_{5+\delta}$ (M – Sr, Ca, Mg) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 490–496.

26. Клындюк, А. И. Свойства фаз $RBaCuFeO_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.

27. Клындюк, А. И. Структура и свойства слоистого $HoBaCuCoO_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 45, № 7. – С. 868–870.

28. Клындюк, А. И. Структура и электрофизические свойства слоистых $PrBaMCoO_{5+\delta}$ (M – Cu, Fe) / А. И. Клындюк // Неорган. материалы. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 1013–1016.

29. Клындюк, А. И. Структура и электрофизические свойства феррокобальтитов $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Y) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 625–629.

30. Клындюк, А. И. Влияние взаимозамещения редкоземельных элементов на структуру и свойства твердых растворов $(Pr,Nd,Sm)BaCoFeO_{5+\delta}$ /А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Е. А. Тугова // Вес. Нац. акад. навук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2014. – № 1. – С. 8–11.

31. Szpunar, I. High-temperature structural and electrical properties of $BaLnCo_2O_{6-\delta}$ positrodes / I. Szpunar [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 18. – P. 4044. https://doi.org/10.3390/ma13184044

32. Клындюк, А. И. Синтез и свойства $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ (Ln – Nd,Sm, Gd) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 326–332. https://doi.org/10.7868/S0002337X130300081

33. Клындюк, А. И. Термическое и химическое расширение феррокупратов $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Gd) и твердого раствора $LaBa_{0.75}Sr_{0.25}CuFeO_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1436–1443.

34. Клындюк, А. И. Свойства перовскитоподобных фаз $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 3.– С. 410–416.

35. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. / D. Malyshkin [et al.] // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 845. – P. 156309. https://doi.org/ 10.1016/j.jallcom.2020.156309

36. In-operando study of chemical expansion and oxygen surface exchange rate in epitaxial $GdBaCo_2O_{5.5}$ electrodes in a solid-stateelectrochemical cell by time-resolved X-ray diffraction / A. Chatterjee [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Iss. 26. – P. 12430–124391. https://doi.org/10.1039/ doi.org/10.1039/C8TA02790K

37. Karen, P. $EuBaFe_2O_{5+w}$: Valence mixing and charge ordering are two separate cooperative phenomena / P. Karen, K. Gustafsson, J. Linden // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180, iss. 1. – P. 148–157. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.031

38. Karen, P. Synthesis and equilibrium oxygen nonstoichiometry of $PrBaFe_2O_{5+w}$ / P. Karen // J. Solid State Chem. – 2021. – Vol. 299. – P. 122147. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122147

39. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides – doped lanthanum cobaltites / A. Yu. Zuev [et al.] // ECS Trans. – Vol. 45, № 1. – P. 63–73. https://doi.org/10.1149/1.3701293

40. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials / D. S. Tsvetkov [et al.] // ECS Trans. – 2016. – Vol. 72. – P. 21–35. https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst

41. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview / D. S. Tsvetkov [et al.] //J. Mater. Chem. A. – 2022. – Iss. 12. – P. 6351–6375. https://doi.org/10.1039/d1ta08407k

42. Systematic evaluation of Co-free $LnBaFe_2O_{5+t}$ (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / D. Chen [et al.] // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 78. – P. 466–474. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.073

43. Thermal and chemical induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics / V. V. Kharton [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23, iss. 9. – P. 1417–1426. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00308-4

44. Effect of A-Site cation ordering on chemical stability, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in layered $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ double perovskite / C. Bernuy-Lopez [et al.] // Materials. – 2016. – Vol. 9, № 3. – P. 154. https://doi.org/10.3390/ma9030154

45. Клындюк, А. И. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$–$NdSrFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чижова // Неорган. материалы. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 88–94. https://doi.org/10.31857/S0002337X23010086

46. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates // K. Conder [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40, iss. 2. – P. 257–263. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.009

47. Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767. https://doi.org/10.1107/s0567739476001551

References

1. Perry N. H., Marrocchelli D., Bishop S. R., Tuller H. L. Understanding and controlling chemo-mechanical coupling in perovskite oxides. *Journal of the Electrochemical Society,* 2016, vol. 72, no. 24, pp. 1–8. https://doi.org/10.1149/07224.0001ecst

2. Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 7, pp. 686–700 (in Russian). https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390

3. Zhang M., Jeerh G., Zou P., Lan R., Wang M., Wang H., Tao S. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices. *Materials Today*, 2021, vol. 49, pp. 351–377. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.004

4. Løken A., Ricote S., Wachowski S. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes. *Crystals*, 2018, vol. 8, pp. 365. https://doi.org/10.3390/cryst8090365

5. Nikonov A. V., Kuterbekov K. A., Bekmyrza K. Zh., Pavzderin N. B. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, 2018, vol. 2, no. 3, pp. 274–292. https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309

6. Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, pp. 660–674. https://doi.org/10.1021/cm902640j

7. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Kharytonau D. S., Medvedev D. A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 141. https://doi.org/10.3390/ma15010141

8. Hanif M. B., Rauf S., Motola M., Babar Z.U.D., Li C.-J. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications. *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 146, pp. 111612. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111612

9. Hanif M. B., Motola M., Rauf S., Li C.-J., Li C.-X. Recent advancements, doping strategies and the future prospective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 428, pp. 132603. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603

10. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy*, 2022, vol. 156, pp. 111985. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985

11. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. $RBaCuCoO_{5+\delta}$ (R = Nd, Sm, Gd) layered cuprocobaltites: synthesis, structure and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1009–1013 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023609070031

12. Klyndyuk A. I. New perovskite oxides $LaBaMCoO_{5+\delta}$ (M = Fe, Cu): synthesis, structure and properties. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 2, pp. 270–274 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S1063783409020103

13. Cherepanov V. A., Aksenova T. V., Gavrilova L. Ya., Mikhaleva K. N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $NdBa(Co,Fe)_2O_{5+\delta}$ layered perovskite. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, no. 1, pp. 53–57. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021

14. Aksenova T. V., Gavrilova L. Ya., Tsvetkov D. S., Voronin V. I., Cherepanov V. A. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite like phases $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 3, pp. 493–499 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036024411030022

15. Zhuravleva T. A. Electrophysical properties of layered perovskites $LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (Ln = Sm, Nd) for solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 676–680 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S1023193511060164

16. Yao C., Zhang H., Liu X., Meng J. Investigation of layered perovskite $NdBa_{0.5}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Co_2O_{5+\delta}$ as cathode for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 12048–12054. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.206

17. Xia W., Liu X., Jin F., Jia X., Shen Y., Li J. Evaluation of calcium codoping in double perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ as cathode for IT–SOFCs. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 364, pp. 137274. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137274

18. Jin F., Shen Y., Wang R., He T. Double-perovskite $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 244–251. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172

19. Yin J., Yin Y., Lu J., Zhang C., Minh N., Ma Z. Structure and properties of novel cobalt-free oxides $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.30 \le x \le 0.70$) as cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 118, no. 25, pp. 13357–13368. https://doi.org/10.1021/jp500371w

20. Pang S., Su. Y., Yang G., Shen X. Enhanced electrochemical performance of Ca-doped $NdBa_{1-x}Ca_xCoCuO_{5+\delta}$ as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 17, pp. 21902–21907. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.301

21. Kong X., Liu G., Yi Z., Ding X. $NdBaCu_2O_{5+\delta}$ and $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu_2O_{5+\delta}$ layered perovskite oxides as cathode materials for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, pp. 16477–16483. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.006

22. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Crystal structure, thermal expansion, and electrical properties of layered oxides $LnBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd). *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, iss. 46, pp. 124–128 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S108765961401012X

23. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Effect of cation deficiency on the structure and properties of layered lanthanum barium ferrocuprate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 4, pp. 524–529 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023608040074

24. Klyndyuk A. I. Structure and charge-transport properties of $LnBaCuCoO_{5+\delta}$ (Ln = Y, Dy) cuprocobaltites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1014–1017 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023609070043

25. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Physicochemical properties of $La(Ba,M)CuFeO_{5+\delta}$ (M – Sr, Ca, Mg) solid solutions. *Inorganic materials*, 2006, vol. 42, no. 4, pp. 436–442 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0020168506040182

26. Klyndyuk A. I. Chizhova E. A. Properties of $RBaCuFeO_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu). *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 5, pp. 550–561 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0020168506050189

27. Klyndyuk A. I. Structure and properties of the layered compound $HoBaCuCoO_{5+\delta}$. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 45, no. 7, pp. 806–808 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0020168509070188

28. Klyndyuk A. I. Structure, thermal expansion, and electrical properties of the $PrBaMCoO_{5+\delta}$ (M – Cu, Fe) layered oxides. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 942–945 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0020168509080226

29. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Structure and electrophsysical properties of ferrocobaltites $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Y). *Physics of the Solid State,* 2009, vol. 51, no. 4, pp. 657–661 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S1063783409040015

30. Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A., Tugova Ye. A. Effect of rare earth element intersubstitution on structure and properties of $(Pr,Nd,Sm)BaCoFeO_{5+\delta}$ solid solutions. *Vestsi Natsyyanal'naiakademiinavuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2014, vol. 1, pp. 8–11. (in Russian)

31. Szpunar, I., Strandbakke R., Sørby M. H., Wachowsky S. L., Balaguer M., Tarach M., Serra J. M. Witkowska A., Dzik E., Norby T., Gazda M., Mielewczyk-Gryn. High-temperature structural and electrical properties of $BaLnCo_2O_{6-\delta}$ positrodes. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 18, pp. 4044. https://doi.org/10.3390/ma13184044

32. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Synthesis and properties of $LnBaFeCoO_{5+\delta}$ (Ln – Nd, Sm, Gd). *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 319–324 (in Russian). https://doi.org/ 10.1134/S0020168513030084

33. Klyndyuk A. I. Thermal and chemical expansion of $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Gd) ferrocuprates and $LaBa_{0.75}Sr_{0.25}CuFeO_{5+\delta}$ solid solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 9, pp. 1343–1349 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0036023607090057

34. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of perovskite-like phases $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr). *Glass Physics and Chemistry*, 2008, vol. 34, no. 3, pp. 313–318 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S1087659608030127

35. Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., Zuev A. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 845, pp. 156309. https://doi.org/ 10.1016/j.jallcom.2020.156309

36. Chatterjee A., Caicedo J. M., Ballesteros B., Santiso J. In-operando study of chemical expansion and oxygen surface exchange rate in epitaxial $GdBaCo_2O_{5.5}$ electrodes in a solid-state electrochemical cell by time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, iss. 26, pp. 12430–12439. https://doi.org/10.1039/C8TA02790K

37. Karen P., Gustafsson K., Linden J. $EuBaFe_2O_{5+w}$: Valence mixing and charge ordering are two separate cooperative phenomena. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, iss. 1, pp. 148–157. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.031

38. Karen P. Synthesis and equilibrium oxygen nonstoichiometry of $PrBaFe_2O_{5+w}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, vol. 299, pp. 122147. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122147

39. Zuev A. Yu, Sereda V. V., Tsvetkov D. S. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides – doped lanthanum cobaltites. *ECS Transactions*, vol. 45, no. 1, pp. 63–73. https://doi.org/10.1149/1.3701293

40. Tsvetkov D. S., Ivanov L., Malyshkin D., Sereda V. V., Zuev A. Y. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials. *ECS Transactions*, 2016, vol. 72, pp. 21–35. https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst

41. Tsvetkov D. S., Sereda V. V., Malyshkin D. A., Ivanov I. L., Zuev A. Yu. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, iss. 12, pp. 6351–6375. https://doi.org/10.1039/d1ta08407k

42. Chen D., Wang F., Shi H., Ran R., Shao Z. Systematic evaluation of Co-free $LnBaFe_2O_{5+t}$ (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 78, pp. 466–474. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.073

43. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Patrakeeva M. V., Naumovich E. N., Marques F. M. B. Thermal and chemical induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, iss. 9, pp. 1417–1426. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00308-4

44. Bernuy-Lopez C., Høydalsvik K., Einarsrud M.-A., Grande T. Effect of A-Site cation ordering on chemical stability, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in layered $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ double perovskite. *Materials,* 2016, vol. 9, no. 3, pp. 154. https://doi.org/10.3390/ma9030154

45. Klyndyuk A. I., Zhuravleva Yu. Yu., Gundilovich N. N., Chizhova E. A. Structural, thermal, and electrical properties of solid solutions in the $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$–$NdSrFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ system. *Inorganic Materials*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 86–92 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S0020168523010089

46. Conder K., Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Materials Research Bulletin*, 2005, vol. 40, iss. 2, pp. 257–263. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.009

47. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica.* 1976, vol. 32, pp. 751–767. https://doi.org/10.1107/s0567739476001551

Информация об авторах

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Журавлева Яна Юрьевна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь). E-mail: ya.yu.zhuravleva@mail.ru

Information about the authors

Klyndyuk Andrei I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Zhuravleva Yana Yu. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ya.yu.zhuravleva@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.344.015.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-105-114

Поступила в редакцию 17.03.2023
Received 17.03.2023

М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык, А. Э. Зеленая, В. Д. Балданов

Институт физического материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ LiCl-$PrCl_3$-KCl ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА С ВЫКЛИНИВАЮЩИМСЯ ЛИКВИДУСОМ БИНАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Аннотация. По опубликованным экспериментальным данным (фазовым диаграммам трех бинарных систем, четырем изотермическим разрезам и термограммам 33 сплавов) построена пространственная (трехмерная – 3D) компьютерная модель фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl. Показано, что в общем случае ее формируют 66 поверхностей и 27 фазовых областей, однако вследствие пренебрежимо малой растворимости исходных хлоридов и стехиометричности двух бинарных соединений в реальности она состоит из 31 поверхности и 14 фазовых областей. Оценкой качества полученной 3D-модели служит сравнение модельных и исходных изотермических разрезов и расчет функций отклика для 33 сплавов со значениями температур на границах областей первичной кристаллизации, приведенными на термограммах. Геометрическое строение фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl рассматривается также как иллюстрация особенностей тройных систем эвтектического типа в зависимости от природы образующихся в них двойных соединений.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, хлориды лития, празеодима, калия

Для цитирования. Фазовая диаграмма системы LiCl-$PrCl_3$-KCl эвтектического типа с выклинивающимся ликвидусом бинарного соединения / М. Д. Парфенова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 105–114. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-105-114

M. D. Parfenova, V. P. Vorob'eva, V. I. Lutsyk, A. E. Zelenaya, V. D. Baldanov

Institute of Physical Materials Science
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,Ulan-Ude, Russia

PHASE DIAGRAM OF THE EUTECTIC TYPE LiCl-$PrCl_3$-KCl SYSTEM WITH WEDGING LIQUIDUS OF BINARY COMPOUND

Abstract. Based on the published experimental data (phase diagrams of three binary systems, four isothermal sections and DTA curves of 33 alloys), a spatial (three-dimensional – 3D) computer model of the LiCl-$PrCl_3$-KCl phase diagram has been constructed. It is shown that, in the general case, the diagram is formed by 66 surfaces and 27 phase regions; however, due to the negligible solubility of the initial chlorides and the stoichiometry of the two binary compounds in reality, it consists of 31 surfaces and 14 phase regions. The evaluation of the quality of the obtained 3D model is a comparison of model and initial isothermal sections and calculation of response functions for 33 alloys with temperature values at the boundaries of the primary crystallization regions shown on DTA traces. The geometric structure of the LiCl-$PrCl_3$-KCl phase diagram is also considered as an illustration of the features of ternary systems of the eutectic type, depending on the nature of the formed in them binary compounds.

Key words: phase diagrams, computer simulation, lithium, praseodymium, potassium chlorides

For citation. Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Baldanov V. D. Phase diagram of the eutectic type LiCl-$PrCl_3$-KCl system with wedging liquidus of binary compound. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 105–114 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-105-114

Введение. Система LiCl-$PrCl_3$-KCl представляет собой как практический, так и теоретический интерес. При изучении системы прежде всего необходимо понимать, как взаимодействует хлорид празеодима в среде хлоридов лития и калия при очистке отработанного ядерного топлива.

Ряд публикаций, посвященных истории изучения системы LiCl-KCl и цитируемых в [1], дает экспериментально проверенные данные по ее диаграмме состояния. Эта система с простой эвтектикой известна как электролит. Однако не менее важное значение имеют результаты исследований о применении расплавов, основанных на смеси ее эвтектики с хлоридами лантаноидов, для

рафинирования переработанного топлива ядерных реакторов [2, 3], в частности смесей эвтектики LiCl-KCl с хлоридом празеодима.

Система LiCl-$PrCl_3$, как и LiCl-KCl, – тоже простая эвтектическая [4]. А вот система $PrCl_3$-KCl – более сложная, с образованием двух соединений, одно из которых конгруэнтного типа плавления разлагается при 762 K на KCl и второе соединение инконгруэнтного типа плавления, образующееся при 890 K по перитектической реакции [5, 6]. Отсюда понятно, что и теоретически фазовая диаграмма системы LiCl-$PrCl_3$-KCl интересна тем, что в ее формировании участвует бинарная система с образованием двух соединений, что позволяет рассматривать ее как представителя семейства фазовых диаграмм эвтектического типа с соединениями, в том числе инконгруэнтного или конгруэнтного плавления, с экзотермическими либо эндотермическими промежуточными фазами [7, с. 93], включая фазовые диаграммы тройных систем с выклинивающимся ликвидусом.

Цели и задачи. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы тщательно проанализировать геометрическое строение фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl с учетом особенностей образующихся в системе соединений и на основе этого анализа построить ее трехмерную (3D) компьютерную модель.

Большую работу по экспериментальному изучению данной тройной системы провел С. Гош [8, 9]. Согласно литературным источникам [1–6, 8, 9] тройную систему образуют две бинарные системы с простой эвтектикой, примыкающие к хлориду лития. В третьей двойной системе $PrCl_3$-KCl формируются два соединения: конгруэнтно K_3PrCl_6 и инконгруэнтно K_2PrCl_5 плавящиеся [5, 6, 8, 9]. С их участием выполняются четыре трехфазные реакции (рис. 1, *a*): перитектическая p_{R1R2}: $L+K_3PrCl_6 \rightarrow K_2PrCl_5$ образования соединения K_2PrCl_5, две эвтектические e_{BR2}: $L \rightarrow PrCl_3+K_2PrCl_5$ и e_{CR1}: $L \rightarrow KCl+K_3PrCl_6$, а также реакция $e^{R1}{}_{CR2}$: $K_3PrCl_6 \rightarrow KCl+K_2PrCl_5$ разложения K_3PrCl_6 на KCl и K_2PrCl_5 (эвтектоидного типа). Поскольку интерпретация этих фазовых реакций затрудняется вырожденностью линий солидуса и сольвуса, то для лучшего понимания фазовой диаграммы построен ее прототип (рис. 1, *b*), в котором однофазные области искусственно расширены. Соединение K_3PrCl_6 разбивает фазовую диаграмму на две подсистемы $PrCl_3$-K_3PrCl_6 и K_3PrCl_6-KCl (рис. 1, *a*). При 762 K оно разлагается на K_2PrCl_5 и KCl, так что ниже 762 K бинарная система разбивается на другие две подсистемы: $PrCl_3$-K_2PrCl_5 и K_2PrCl_5-KCl.

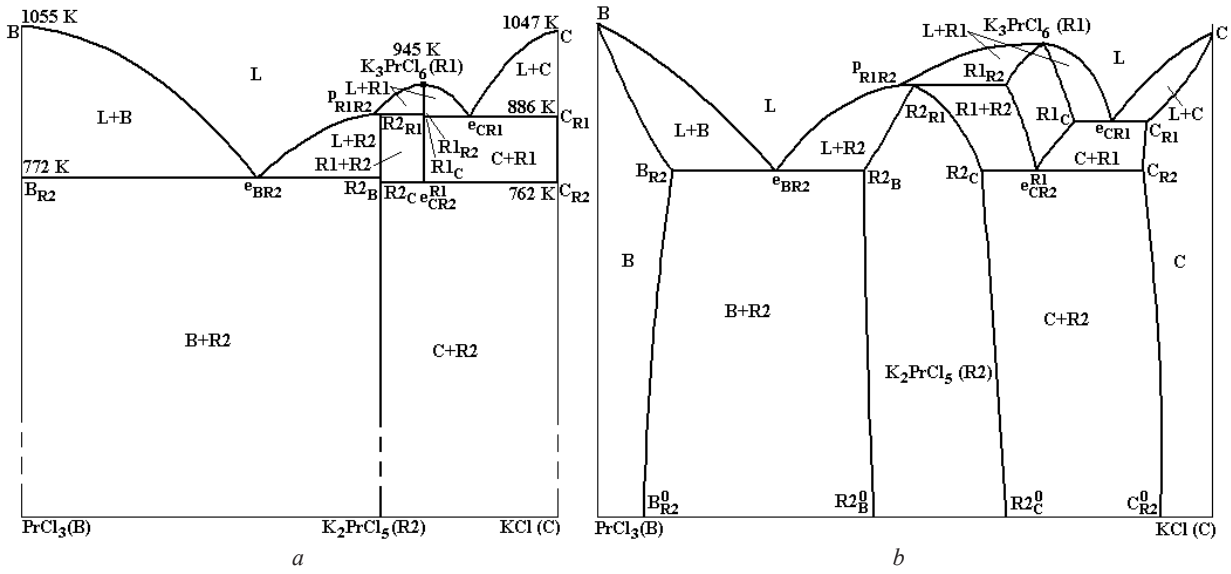


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы $PrCl_3$-KCl (B–C) с соединениями K_3PrCl_6 (R1) и K_2PrCl_5 (R2): модель (*a*) и прототип (*b*)

Fig. 1. The $PrCl_3$-KCl (B–C) binary system phase diagram with compounds K_3PrCl_6 (R1) and K_2PrCl_5 (R2): model (*a*) and prototype (*b*)

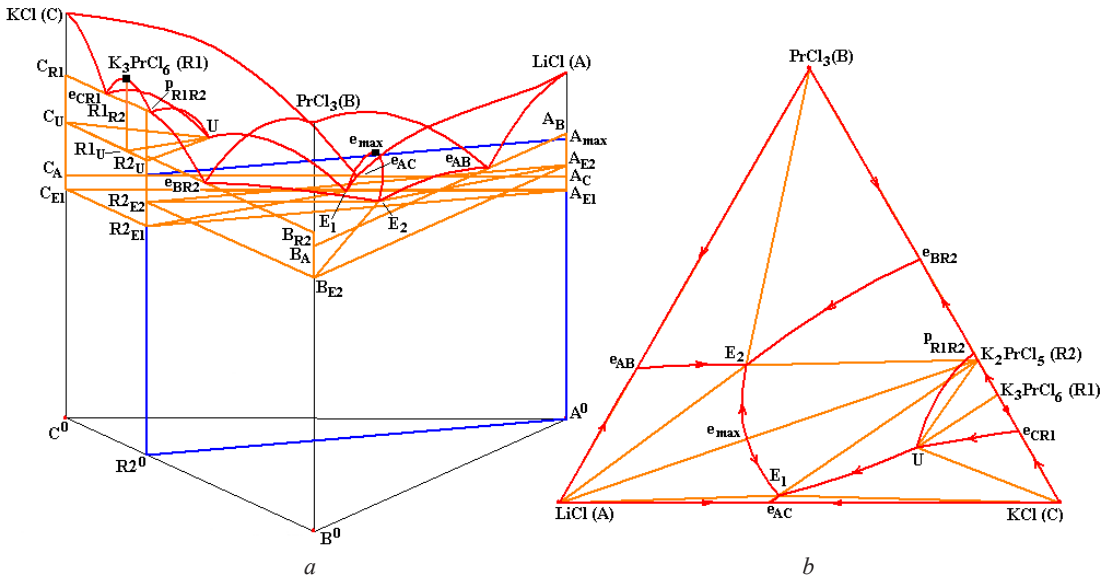


Рис. 2. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C): *T–x–y* (*a*) и *x–y* (*b*) проекции

Fig. 2. 3D computer model of the LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) phase diagram: *T–x–y* (*a*) and *x –y* (*b*) projections

В тройной системе LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C)[1] соединение K_3PrCl_6 (R1) разлагается на KCl (C) и K_2PrCl_5 (R2) при той же температуре 762 K, что и в двойной [8, 9]. В соответствующей нонвариантной реакции участвует еще и расплав L: K_3PrCl_6+L→KCl+K_2PrCl_5. Ниже будет показано, что эта реакция лишь формально выглядит как квазиперитектическая (Q) (некоторые ученые ее называют псевдоперитектической и обозначают буквой P [8]), однако она фактически таковой не является, поэтому в 3D-модели это отличие подчеркивается буквой U.

Ниже 762 K после нонвариантной реакции U триангуляция дает две подсистемы: LiCl-$PrCl_3$-K_2PrCl_5 и LiCl-K_2PrCl_5-KCl (или A–B–R2 и A–R2–C) (рис. 2, *a*), в каждой из которых имеют место две эвтектические реакции: E_2: L→LiCl+$PrCl_3$+K_2PrCl_5 (или E_2: L→A+B+R2) в первой из названных подсистем, вторая – E_1: L→LiCl+KCl+K_2PrCl_5 (или E_1: L→A+C+R2) – во второй (рис. 2, *b*).

Методы. Построение 3D-модели обычно происходит в три этапа: схема моно- и нонвариантных состояний, построение прототипа, перевод прототипа в модель фазовой диаграммы реальной системы [10, 11]. Однако в данном случае фазовая диаграмма проста и можно обойтись без схемы моно- и нонвариантных состояний для того, чтобы понять геометрическое строение фазовой диаграммы: пяти поверхностям ликвидуса соответствуют пять поверхностей солидуса, которые попарно ограничивают двухфазные области L+I (где I – A, B, C, R1, R2); семь моновариантных линий ликвидуса участвуют в формировании семи триад линейчатых поверхностей – границ семи трехфазных областей с расплавом: L+A+B ($e_{AB}E_2$), L+A+C ($e_{AC}E_1$), L+A+R2 (E_1E_2), L+B+R2 ($e_{BR2}E_2$), L+C+R1 ($e_{CR1}U$), L+C+R2 (UE_1), L+R1+R2 ($p_{R1R2}U$); ниже трех горизонтальных комплексов в соответствии с окончанием нонвариантных реакций U, E_1, E_2 формируются три твердофазные трехфазные области C+R1+R2 (ниже U), A+ C+R2 (ниже E_1), A+B+R2 (ниже E_2). Формальным перебором можно получить перечень двухфазных областей A+B, A+C, A+R2, B+R2, C+R1, C+R2, R1+R2, границами которых являются поверхности сольвуса. Таким образом, прототип фазовой диаграммы состоит из 66 поверхностей (табл. 1) и 27 фазовых областей (табл. 2).

Значительно упрощает геометрию фазовой диаграммы реальной системы тот факт, что исходные хлориды обладают нулевыми областями гомогенности, а оба соединения R1 и R2 являются стехиометрическими (табл. 3). Именно поэтому из всех 66 поверхностей вырождаются 35, в том числе 5 поверхностей солидуса и 14 – сольвуса трансформируются во фрагменты вертикальных осей на составах A, B, C, R1, R2, а остальные 16 – во фрагменты либо граней тригональ-

[1] Программа PD Designer, которая позволяет строить 3D-модели, требует переобозначения исходных компонентов, в результате которого LiCl обозначается буквой A, $PrCl_3$ – B, KCl – C, а соединения K_3PrCl_6 и K_2PrCl_5 – соответственно R1 и R2.

ной призмы, либо вертикальной плоскости A–R2. И из всех 27 фазовых областей в вертикальные оси вырождаются все 5 однофазных областей, остальные 8 сливаются с гранями призмы или с плоскостью A–R2, а область C+R1+R2 – с горизонтальным отрезком $C_{R2}R2_C$ (см. рис. 1, *а*), соответствующим разложению K_3PrCl_6 (R1) на KCl (C) и K_2PrCl_5 (R2) в бинарной системе $PrCl_3$-KCl (B–C).

Таблица 1. **Поверхности фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) с конгруэнтно K_3PrCl_6 (R1) и инконгруэнтно K_2PrCl_5 (R2) плавящимися соединениями (рис. 2)***

Table 1. **Surfaces of the LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) phase diagram with congruently K_3PrCl_6 (R1) and incongruently K_2PrCl_5 (R2) melting compounds (Figure 2)***

№	Обозначение поверхности	Контур поверхности	№	Обозначение поверхности	Контур поверхности
Ликвидус-солидус					
1	q_A	$Ae_{AB}E_2e_{max}E_1e_{AC}$	6	s_A*	$AA_BA_{E2}A_{max}A_{E1}A_C$
2	q_B	$Be_{AB}E_2e_{BR2}$	7	s_B*	$BB_AB_{E2}B_{R2}$
3	q_C	$Ce_{AC}E_1Ue_{CR1}$	8	s_C*	$CC_AC_{E1}C_UC_{R1}$
4	q_{R1}	$Up_{R1R2}R1e_{CR1}$	9	s_{R1}*	$R1_UR1_{R2}R1R1_C$
5	q_{R2}	$UE_1e_{max}E_2e_{BR2}p_{R1R2}$	10	s_{R2}*	$R2_UR2_{E1}R2_{max}$ $R2_{E2}R2_BR2_{R1}$
Сольвус					
11	v_{AB}*	$A_BA_{E2}A^0{}_{E2}A^0{}_B$	18	v_{BA}*	$B_AB_{E2}B^0{}_{E2}B^0{}_A$
12	v_{AC}*	$A_CA_{E1}A^0{}_{E1}A^0{}_C$	19	v_{CA}*	$C_AC_{E1}C^0{}_{E1}C^0{}_A$
13	v_{AR2}*	$A_{E1}A_{max}A_{E2}A^0{}_{E2}A^0{}_{E1}$	20	v_{R2A}*	$R2_{E1}R2_{max}R2_{E2}R2^0{}_{E2}R2^0{}_{E1}$
14	v_{BR2}*	$B_{R2}B_{E2}B^0{}_{E2}B^0{}_{R2}$	21	v_{R2B}*	$R2_BR2_{E2}R2^0{}_{E2}R2^0{}_B$
15	v_{CR1}*	$C_{R1}C_UC_{R2}$	22	v_{R1C}*	$R1_C\,R1_Ue^{R1}{}_{CR2}$
16	v_{CR2}*	$C_{R2}C_UC_{E1}C^0{}_{E1}C^0{}_{R2}$	23	v_{R2C}*	$R2_CR2_UR2_{E1}R2^0{}_{E1}R2^0{}_C$
17	v_{R1R2}*	$e^{R1}{}_{CR2}R1_{R2}R1_U$	24	v_{R2R1}*	$R2_CR2_{R1}R2_U$
Линейчатые поверхности					
25	$q^r{}_{AB}$	$e_{AB}E_2A_{E2}A_B$	40	$q^r{}_{AC}$	$e_{AC}E_1A_{E1}A_C$
26	$q^r{}_{BA}$	$e_{AB}E_2B_{E2}B_A$	41	$q^r{}_{CA}$	$e_{AC}E_1C_{E1}C_A$
27	$s^r{}_{AB}$*	$A_BB_AB_{E2}A_{E2}$	42	$s^r{}_{AC}$*	$A_CC_AC_{E1}A_{E1}$
28	$q^r{}_{AR2}$	$E_2e_{max}E_1A_{E1}A_{max}A_{E2}$	43	$q^r{}_{BR2}$	$e_{BR2}E_2B_{E2}B_{R2}$
29	$q^r{}_{R2A}$	$E_2e_{max}E_1R2_{E1}R2_{max}R2_{E2}$	44	$q^r{}_{R2B}$	$e_{BR2}E_2R2_{E2}R2_B$
30	$s^r{}_{AR2}$*	$A_{E1}A_{max}A_{E2}R2_{E2}R2_{max}R2_{E1}$	45	$s^r{}_{BR2}$*	$B_{R2}B_{E2}R2_{E2}R2_B$
31	$q^r{}_{CR1}$	$e_{CR1}UC_UC_{R1}$	46	$q^r{}_{CR2}$	$UE_1C_{E1}C_U$
32	$q^r{}_{R1C}$	$e_{CR1}UR1_UR1_C$	47	$q^r{}_{R2C}$	$UE_1R2_{E1}R2_U$
33	$s^r{}_{CR1}$*	$C_{R1}R1_CR1_UC_U$	48	$s^r{}_{CR2}$*	$C_UC_{E1}R2_{E1}R2_U$
34	$q^r{}_{R1R2}$	$p_{R1R2}UR1_UR1_{R2}$	49	$v^r{}_{CR1_U}$*	$e^{R1}{}_{CR2}R1_UC_UC_{R2}$
35	$q^r{}_{R2R1}$	$p_{R1R2}UR2_UR2_{R1}$	50	$v^r{}_{R1R2_U}$*	$e^{R1}{}_{CR2}R1_UR2_UR2_C$
36	$s^r{}_{R1R2}$*	$R1_{R2}R1_UR2_UR2_{R1}$	51	$v^r{}_{CR2_U}$*	$C_{R2}C_UR2_UR2_C$
37	$v^r{}_{AC_E1}$*	$A_{E1}A^0{}_{E1}C^0{}_{E1}C_{E1}$	52	$v^r{}_{AB_E2}$*	$A_{E2}A^0{}_{E2}B^0{}_{E2}B_{E2}$
38	$v^r{}_{AR2_E1}$*	$A_{E1}R2_{E1}R2^0{}_{E1}A^0{}_{E1}$	53	$v^r{}_{AR2_E2}$*	$A_{E2}R2_{E2}R2^0{}_{E2}A^0{}_{E2}$
39	$v^r{}_{CR2_E1}$*	$C_{E1}C^0{}_{E1}R2^0{}_{E1}R2_{E1}$	54	$v^r{}_{BR2_E2}$*	$B_{E2}B^0{}_{E2}R2^0{}_{E2}R2_{E2}$
Горизонтальные симплексы					
55	$h^{E1}{}_{ACR2}$	$A_{E1}C_{E1}R2_{E1}$	61	$h^{E2}{}_{ABR2}$	$A_{E2}B_{E2}R2_{E2}$
56	h_{ACE1}	$A_{E1}C_{E1}E_1$	62	h_{ABE2}	$A_{E2}B_{E2}E_2$
57	h_{AR2E1}	$A_{E1}R2_{E1}E_1$	63	h_{AR2E2}	$A_{E2}R2_{E2}E_2$
58	h_{CR2E1}	$C_{E1}R2_{E1}E_1$	64	h_{BR2E2}	$B_{E2}R2_{E2}E_2$
59	$h^U{}_{CR1R2}$	$C_UR1_UR2_U$	65	h_{CR2U}	C_UR2_UU
60	h_{CR1U}	C_UR1_UU	66	h_{R1R2U}	$R1_UR2_UU$

* Поверхности, вырожденные на фазовой диаграмме реальной системы.

Построение 3D-модели осуществляется путем сборки трехмерного объекта из поверхностей и/или фазовых областей. Несмотря на то что в данном случае их количество сокращается до 31 поверхности и 14 фазовых областей, задачу можно еще упростить, воспользовавшись специальным электронным справочником 3D-моделей фазовых диаграмм различных топологических типов.

Фазовые диаграммы с двойными соединениями обсуждаются в монографиях [7, 12–18], особенно подробно в работе К. А. Халдояниди [7]. С опорой в основном на эти работы построены компьютерные 3D-модели фазовых диаграмм тройных систем, объединенные в справочник [19, 20], который, в частности, содержит 3D-модели фазовых диаграмм с бинарными и тройными соединениями, плавящимися ин- или конгруэнтно, с эндо- и экзотермическими промежуточными фазами.

Таблица 2. **Фазовые области системы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) с конгруэнтно K_3PrCl_6 (R1) и инконгруэнтно K_2PrCl_5 (R2) плавящимися соединениями***

Table 2. **Phase regions of the LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) system with congruently K_3PrCl_6 (R1) and incongruently K_2PrCl_5 (R2) melting compounds***

№	Фазовая область	Ограняющие поверхности	Соседние фазовые области
1	L+A	q_A, s_A*, q^r_{AB}, q^r_{AC}, q^r_{AR2}	L, A*, L+A+B, L+A+C, L+A+R2
2	L+B	q_B, s_B*, $q^r_{BA,}$ q^r_{BR2}	L, B*, L+A+B, L+B+R2
3	L+C	$q_{C,}$ s_C*, $q^r_{CA,}$ $q^r_{CR1,}$ q^r_{CR2}	L, C*, L+A+C, L+C+R1, L+C+R2
4	L+R1	q_{R1}, s_{R1}*, $q^r_{R1C,}$ q^r_{R1R2}	L, R1*, L+C+R1, L+R1+R2
5	L+R2	q_{R2}, s_{R2}*, $q^r_{R2A,}$ q^r_{R2B}, q^r_{R2C}, q^r_{R2R1}	L, R2*, L+A+R2, L+B+R2, L+C+R2, L+R1+R2
6	A*	s_A*, v_{AB}*, v_{AC}*, v_{AR2}*	L+A, A+B*, A+C*, A+R2*
7	B*	s_B*, v_{BA}*, v_{BR2}*	L+B, A+B*, B+R2*
8	C*	s_C*, v_{CA}*, v_{CR1}*, v_{CR2}*	L+C, A+C*, C+R1*, C+R2*
9	R1*	s_{R1}*, v_{R1C}*, v_{R1R2}*	L+R1, C+R1*, R1+R2*
10	R2*	s_{R2}*, v_{R2A}*, v_{R2B}*, v_{R2C}*, v_{R2R1}*	L+R2, A+R2*, B+R2*, C+R2*, R1+R2*
11	L+A+B	q^r_{AB}, q^r_{BA}, s^r_{AB}*, h_{ABE2}	L+A, L+B, A+B*, L+A+B+R2
12	L+A+C	q^r_{AC}, q^r_{CA}, s^r_{AC}*, h_{ACE1}	L+A, L+C, A+C*, L+A+C+R2
13	L+A+R2	q^r_{AR2}, q^r_{R2A}, s^r_{AR2}*, h_{AR2E1}, h_{AR2E2}	L+A, L+R2, A+R2*, L+A+B+R2, L+A+C+R2
14	L+B+R2	q^r_{BR2}, q^r_{R2B}, s^r_{BR2}*, h_{BR2E2}	L+B, L+R2, B+R2*, L+A+B+R2
15	L+C+R1	q^r_{CR1}, q^r_{R1C}, s^r_{CR1}*, h_{CR1U}	L+C, L+R1, C+R1*, L+C+R1+R2
16	L+C+R2	q^r_{CR2}, q^r_{R2C}, s^r_{CR2}*, h_{CR2U}, h_{CR2E1}	L+C, L+R2, C+R2*, L+C+R1+R2, L+A+C+R2
17	L+R1+R2	q^r_{R1R2}, q^r_{R2R1}, s^r_{R1R2}*, h_{R1R2U}	L+R1, L+R2, R1+R2*, L+C+R1+R2
18	A+B*	v_{AB}*, v_{BA}*, s^r_{AB}*, $v^r_{AB_E2}$*	A*, B*, L+A+B, A+B+R2
19	A+C*	v_{AC}*, v_{CA}*, s^r_{AC}*, $v^r_{AC_E1}$*	A*, C*, L+A+C, A+C+R2
20	A+R2*	v_{AR2}*, v_{R2A}*, s^r_{AR2}*, $v^r_{AR2_E1}$*, $v^r_{AR2_E2}$*	A*, R2*, L+A+R2, A+B+R2, A+C+R2
21	B+R2*	v_{BR2}*, v_{R2B}*, s^r_{BR2}*, $v^r_{BR2_E2}$*	B*, R2*, L+B+R2, A+B+R2
22	C+R1*	v_{CR1}*, v_{R1C}*, s^r_{CR1}*, $v^r_{CR1_U}$*	C*, R1*, L+C+R1, C+R1+R2*
23	C+R2*	v_{CR2}*, v_{R2C}*, s^r_{CR2}*, $v^r_{CR2_U}$*, $v^r_{CR2_E1}$*	C*, R2*, L+C+R2, A+C+R2, C+R1+R2*
24	R1+R2*	v_{R1R2}*, v_{R2R1}*, s^r_{R1R2}*, $v^r_{R1R2_U}$*	R1*, R2*, L+R1+R2, C+R1+R2*
25	A+B+R2	$v^r_{AB_E2}$*, $v^r_{AR2_E2}$*, $v^r_{BR2_E2}$*, h^{E2}_{ABR2}	A+B*, A+R2*, B+R2*, L+A+B+R2
26	A+C+R2	$v^r_{AC_E1}$*, $v^r_{AR2_E1}$*, $v^r_{CR2_E1}$*, h^{E1}_{ACR2}	A+C*, A+R2*, C+R2*, L+A+C+R2
27	C+R1+R2*	$v^r_{CR1_U}$*, $v^r_{CR2_U}$*, $v^r_{R1R2_U}$*, h^U_{CR1R2}*	C+R1*, C+R2*, R1+R2*, L+C+R1+R2

* Поверхности и фазовые области, вырожденные на фазовой диаграмме реальной системы.

При создании справочника был проведен подробный обзор фазовых диаграмм различной топологии [20], в том числе с выяснением с помощью компьютерных 3D-моделей неточностей или несоответствий, замеченных разными учеными [7, 12–18]).

Во-первых, образование двух бинарных инконгруэнтно плавящихся соединений, в том числе в одной бинарной системе или в двух разных на противоположных сторонах концентрационного

треугольника (такой вариант в [7] не рассматривается); расположенных антибатно; прилегающих к одной вершине, но в двух вариантах: либо эвтектической реакции предшествуют две квазиперитектические, либо за квазиперитектической реакцией следует эвтектическая в одной подсистеме, а вторая эвтектика имеет место во второй подсистеме.

Во-вторых, твердофазное разложение L + R → A + B на исходные компоненты A и B конгруэнтно плавящегося бинарного соединения R на фазовой диаграмме с «выклиниванием» его поля ликвидуса происходит совместно с индифферентной жидкой фазой L (при некой температуре T_U), которое затем в интервале температур T_U–T_E кристаллизуется по эвтектической реакции L → A + B (здесь T_U – нижняя температура существования промежуточной фазы R, которая по принятой в термодинамике классификации относится к эндотермическим соединениям [7, с. 218]). Так как нонвариантное превращение не является квазиперитектическим с образованием (разложением) промежуточной фазы, то соответствующая расплаву тройная точка обозначается не Q, а U. Несмотря на то что R – соединение конгруэнтно плавящееся, связанный с ним разрез не является квазибинарным и триангуляция происходит лишь в ограниченном температурном диапазоне.

В-третьих, твердофазное разложение промежуточной (инконгруэнтно плавящейся) фазы R → A + B + L происходит в присутствии пассивной жидкой фазы L (при некой температуре T_Y) на исходные компоненты A и B, которые затем в интервале температур T_Y–T_E кристаллизуются по эвтектической реакции L→A+B. Так как нонвариантное превращение не является перитектическим с образованием (разложением) промежуточной фазы, то соответствующая расплаву тройная точка обозначается не P, а Y.

В-четвертых, эндотермическое соединение существует в ограниченном интервале температур и разлагается в поле кристаллизации одного из компонентов.

Таблица 3. **Координаты (составы z_1, z_2, z_3 в мольных долях и температура в K) базовых точек (рис. 2) фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) с конгруэнтно K_3PrCl_6 (R1) и инконгруэнтно K_2PrCl_5 (R2) плавящимися соединениями [8, 9] в соответствии с температурным рядом B > C > R1 > p_{R1R2} > e_{CR1} > A > e_{BR2} > e^{R1}_{CR2} = U > e_{AB} > e_{max} > E_2 > e_{AC} > E_1**

Table 3. **Coordinates (concentrations z_1, z_2, z_3 in mole fractions and temperature T in K) of base points (Figure 2) of the system LiCl-$PrCl_3$-KCl (A-B-C) with congruently K_3PrCl_6 (R1) and incongruently K_2PrCl_5 (R2) melting compounds [8, 9] in accordance with the temperature series B > C > R1 > p_{R1R2} > e_{CR1} > A > e_{BR2} > e^{R1}_{CR2} = U > e_{AB} > e_{max} > E_2 > e_{AC} > E_1**

№	Точка	z_1	z_2	z_3	T	№	Точка	z_1	z_2	z_3	T
1	LiCl (A)	1	0	0	879	22	e_{max}	0,552	0,146	0,302	723
2	$PrCl_3$ (B)	0	1	0	1055	23	A_{max}	1	0	0	723
3	KCl (C)	0	0	1	1047	24	$R1_{max}$	0	0,330	0,670	723
4	K_3PrCl_6 (R1)	0	0,250	0,750	945						
5	**e_{AB}**	**0,690**	**0,310**	**0**	**737**	25	e_{AC}	**0,582**	**0**	**0,418**	**625**
6	A_B	1	0	0	737	26	A_C	1	0	0	625
7	B_A	0	1	0	737	27	C_A	0	0	1	625
8	**p_{R1R2}**	**0**	**0,345**	**0,655**	**890**	28	**e_{BR2}**	**0**	**0,560**	**0,440**	**772**
9	$R1_{R2}$	0	0,250	0,750	890	29	B_{R1}	0	1	0	772
10	$R2_{R1}$	0	0,330	0,670	890	30	$R1_B$	0	0,250	0,750	772
11	**e_{CR1}**	**0**	**0,165**	**0,835**	**886**	31	**e^{R1}_{CR2}**	**0**	**0,250**	**0,750**	**762**
12	C_{R1}	0	0	1	886	32	C_{R2}	0	0	1	762
13	$R1_C$	0	0,330	0,670	886	33	$R2_C$	0	0,330	0,670	762
14	**E_1**	**0,551**	**0,018**	**0,431**	**591**	34	**E_2**	**0,468**	**0,317**	**0,215**	**654**
15	A_{E1}	1	0	0	591	35	A_{E2}	1	0	0	654
16	$R1_{E1}$	0	0,330	0,670	591	36	B_{E2}	0	1	0	654
17	C_{E1}	0	0	1	591	37	$R1_{E2}$	0	0,330	0,670	654
18	**U**	**0,223**	**0,127**	**0,650**	**762**	38	**A^0**	**1**	**0**	**0**	**0**
19	C_U	0	0	1	762	39	B^0	0	1	0	0
20	$R1_U$	0	0,330	0,670	762	40	C^0	0	0	1	0
21	$R2_U$	0	0,250	0,750	762	41	$R2^0$	0	0,250	0,750	0

В-пятых, образование U: A+B→R+L и разложение Y: R → A + B + L промежуточной фазы R происходит по двум линиям UY, которым соответствуют эвтектическая L → A + R и перитектическая L + B → R кристаллизации.

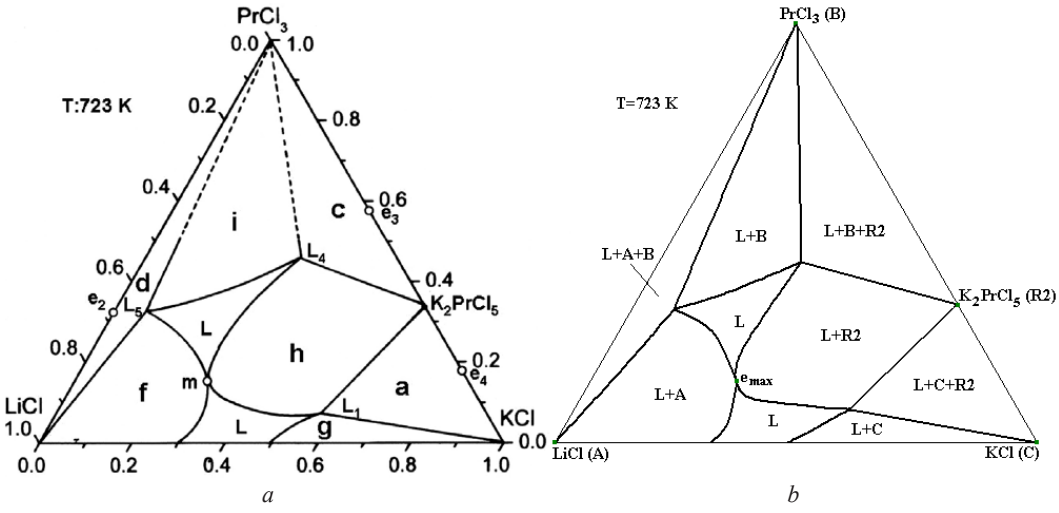
В-шестых, образование промежуточной фазы A + B → R + L происходит при температуре T_U и затем продолжается в интервалах температур T_U–T_{E1} и T_U–T_{E2} по эвтектическим реакциям L → A + R и L → B + R. Возможны два варианта: в первом после L → A + R и L → B + R следуют две эвтектики, а во втором – одна эвтектика и одна квазиперитектика.

Отсюда видно, что справочник, в который включены готовые шаблоны большого количества 3D-моделей фазовых диаграмм разнообразных топологических типов, можно использовать для построения компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl.

Результаты и их обсуждение. Прототип фазовой диаграммы формируется двояко: либо используется готовая 3D-модель из справочника (п. 2 из перечисленных выше геометрических типов фазовых диаграмм, включенных в него), либо он собирается из 66 поверхностей (табл. 1). Сначала строятся три горизонтальные (изотермические) плоскости, соответствующие нонвариантным реакциям U, E_1, E_2. Потом к ним подводятся отрезки, которые впоследствии станут направляющими для линейчатых поверхностей – границ трехфазных областей. На полученный каркас наносятся нелинейчатые поверхности ликвидуса, солидуса и т. п.

После перемещения базовых точек согласно реальным координатам (табл. 3) получается компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы (рис. 2). Ее можно использовать для построения любых изо- и политермических разрезов и рассчитывать функцию отклика для любого произвольно заданного расплава, то есть температуры начала и окончания соответствующих этапов кристаллизации этого расплава. Однако чтобы воспользоваться этими возможностями 3D-модели, нужно оценить ее качество. Для этого можно рассмотреть варианты одного и того же изотермического разреза: экспериментального [8, 9] (рис. 3, *a*) и модельного (рис. 3, *b*). Их сравнение дает удовлетворительные результаты.

В случае рассматриваемой системы авторы [8, 9] предоставили дополнительную возможность для оценки качества построенной модели: они опубликовали для 33 различных сплавов термограммы, показывающие температуры начала первичной (T_L) и вторичной (T_S) кристаллизации (табл. 4). Например, на термограммах для точек 13, 18, 22 (рис. 4, *d*) на квазибинарном разрезе LiCl-K_2PrCl_5 (A–R2) (рис. 4, *b*) температуры начала первичной и вторичной кристаллизации можно сравнить с соответствующими точками G_1, G_2, G_3 3D-модели (рис. 4, *a*). Стоит отметить, что разрез A–R2 является квазибинарным лишь в некоторой степени, потому что в высокотемпературной его части (выше 762 K) на разрезе проявляются фазовые области первичной L+R1 и вторичной L+R1+R2 (совместно с соединением R2) кристаллизации соединения R1 (рис. 4, *c*).



a *b*

Рис. 3. Изотермический разрез 723 K фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C): [9] (*a*), 3D-модели (*b*)

Fig. 3. Isothermal section at 723 K of the LiCl-$PrCl_3$-KCl (A–B–C) phase diagram: [9] (*a*), 3D model (*b*)

Таблица 4. **Точки на частично квазибинарном разрезе LiCl-K_2PrCl_5 (A–R2) (мол. доли, K)***

Table 4. **Points on the LiCl-K_2PrCl_5 (A–R2) partially quasibinary section (mol. fraction, K)**

Точка	LiCl (A)	$PrCl_3$ (B)	KCl (C)	T_L, T_S [9]	T_L, T_S 3D-модели
G_1 (13)	0,7	0,1	0,2	786, 723	789, 723
G_2 (18)	0,4	0,2	0,4	792, 723	793, 723
G_3 (22)	0,1	0,3	0,6	867, 700	869, 723

* Здесь T_L и T_S – температуры начала и окончания первичной кристаллизации [9].

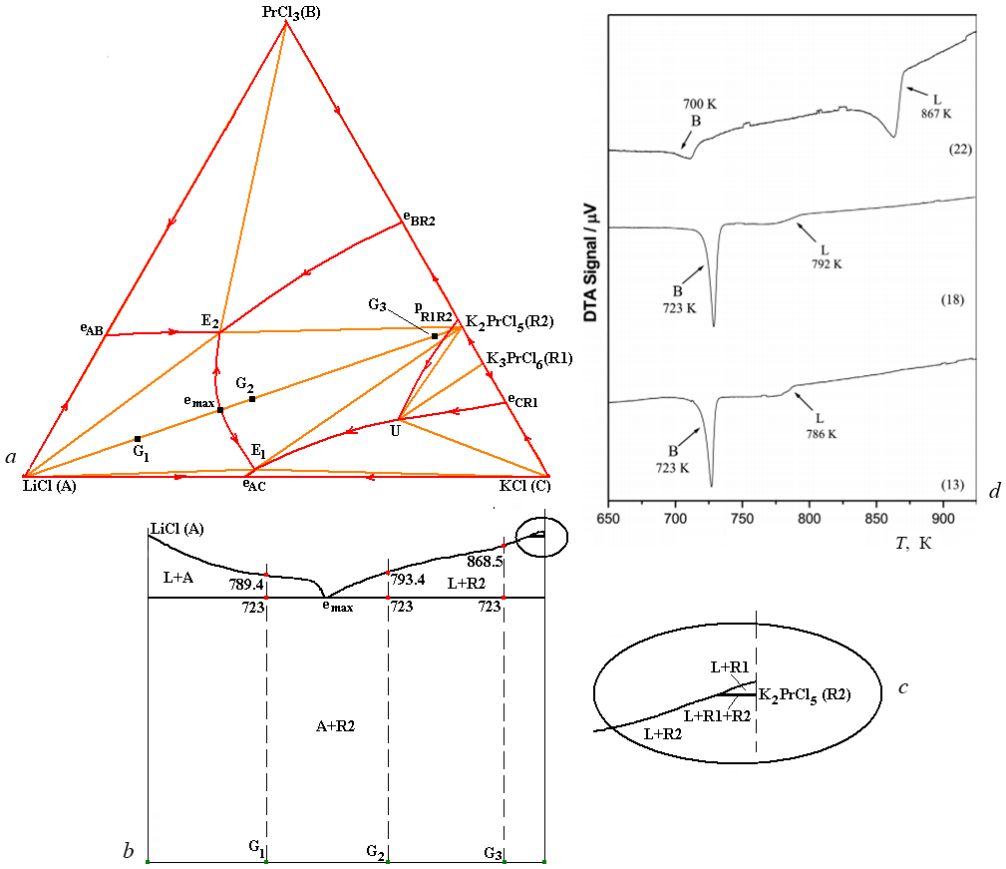


Рис. 4. Коррекция 3D-модели по точкам G_1, G_2, G_3 (*a*) на частично квазибинарном разрезе LiCl-K_2PrCl_5 (A–R2) (*b*) (во врезке (*c*) с увеличением показаны области первичной и вторичной совместно с K_2PrCl_5 (R2) кристаллизации соединения K_3PrCl_6 (R1)), соответствующим точкам 13, 18, 22, для которых получены термограммы [9] (*d*)

Fig. 4. Correction of the 3D model by points G_1, G_2, G_3 (*a*) on the LiCl-K_2PrCl_5 (A–R2) partially quasibinary section (*b*) (the inset (*c*) with magnification shows the areas of primary and secondary crystallization together with K_2PrCl_5 (R2) of the compound K_3PrCl_6 (R1)), corresponding to DTA traces of the samples 13, 18, 22 [9] (*d*)

При сравнении видно (табл. 4), что точки на линиях ликвидуса дают близкие значения температур начала первичной кристаллизации, однако температура ее окончания (в данном случае постоянная и равная 723 K – температуре в точке e_{max} – эвтектике на разрезе A–R2 в его квазибинарной части) не меняется в 3D-модели, но значительно меньше в точке 22 на термограмме [9] (рис. 4, *d*), что говорит о неточности эксперимента для этого состава.

Заключение. Продолжается изучение закономерностей строения фазовых диаграмм [21]. В применении к системе LiCl-$PrCl_3$-KCl это важно как с точки зрения наглядной иллюстрации физико-химических и геометрических особенностей строения фазовых диаграмм тройных систем с бинарными соединениями различной природы, так и применительно к системам, используемые в работе с топливом ядерных реакторов.

Изобарная фазовая диаграмма системы LiCl-$PrCl_3$-KCl обобщает полученные экспериментально данные [8, 9] по этой системе, удовлетворительно их воспроизводя, о чем говорит сравнение экспериментального и модельного изотермических разрезов при 723 К, а также экспериментальных термограмм и соответствующих расплавов, составы которых сгруппированы на частично квазибинарном разрезе из LiCl в точку, соответствующую составу соединения K_2PrCl_5 (при этом из 3D-модели, созданной строго в соответствии с правилами построения фазовых диаграмм, видно, что термограмма для одного из расплавов показывает неверное значение температуры окончания его первичной кристаллизации).

Благодарности. Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Acknowledgements. This work has was been performed under the program of fundamental research SB RAS (project 0270-2021-0002).

Список использованных источников

1. Двойная система LiCl-KCl / А. С. Басин [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 9. – С. 1611–1613.

2. Galashev, A. Y. Processing of Fast Neutron Reactor Fuel by Electrorefining: Thematic overview / A. Y. Galashev // Int. J. Energy Res. – 2020. – Vol. 45, № 8. – С. 11459–11478. https://doi.org/10.1002/er.6267

3. Electrochemical studies based on the extraction of Zr on Cu electrode in the LiCl-KCl molten salt / L. Ding [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2021. – Vol. 279. – P. 119683. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119683

4. Kim, I.-S. Phase diagrams for binary systems, $NdCl_3$-LiCl and $PrCl_3$-LiCl / I.-S. Kim, Y. Okamoto. – Tokai: Japan atomic energy research inst., 1999. – 16 p.

5. Seifert, H. J. Stability of Double Chlorides in the Systems ACl/$PrCl_3$ (A = Na, Cs) / H. J. Seifert, J. Sandrock, J. Uebach // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – Vol. 555, iss. 12. – P. 143–153. https://doi.org/10.1002/zaac.19875551215

6. Seifert, H. J. Ternary chlorides of the trivalent early lanthanides. Phase diagrams, crystal structures and thermodynamic properties / H. J. Seifert // J. Therm. Anal. Calorim. – 2002. – Vol. 67. – P. 789–826. https://doi.org/10.1023/A:1014341829611

7. Халдояниди, К. А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / К. А. Халдояниди. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. – 382 с.

8. Ghosh, S. Thermochemical Studies of Alloys and Molten Halide Salts of Relevance to Pyrochemical Reprocessing of Metallic Fuel [Electronic resource] / S. Ghosh. – Homi Bhabha National Institute, 2016. – Made of access: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/308733.

9. Study of phase equilibria in LiCl-KCl-$PrCl_3$ pseudo-ternary system / S. Ghosh [et al.] // Thermochim. Acta. – 2017. – Vol. 653. – P. 16–26. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024

10. Парфенова, М. Д. 3D компьютерная модель *T–x–y* диаграммы Ag–Cu–Ni: Верификация разрезов в Атласе фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев / М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 15–24. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24

11. Парфенова, М. Д. Оценка влияния разложения твердого раствора алюминия на геометрическое строение изобарной фазовой диаграммы Al-Sn-Zn / М. Д. Парфенова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 149–157. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-149-157

12. Vogel, R. Die heterogenen Gleichgewichte / R. Vogel. – Leipzig: Akademischeverlagellesschaft, 1959. – 727 S.

13. Аносов, В. Я. Основные начала физико-химического анализа / В. Я. Аносов, С. А. Погодин. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.

14. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. С. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

15. Райнз, Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Ф. Райнз. – М.: Металлургиздат, 1960. – 369 с.

16. Prince, A. Alloy Phase Equilibria / A. Prince. – Amsterdam – London – New York: Elsevier Publ. Comp., 1966. – 290 p.

17. Петров, Д. А. Двойные и тройные системы / Д. А. Петров. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.

18. Захаров, А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

19. Lutsyk, V. I. Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining / V. I. Lutsyk, V. P. Vorob'eva, A. E. Zelenaya // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 51–54. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.51

20. Воробьева, В. П. Фазовые диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем: от топологии к компьютерным моделям: дис. … д-ра физ.-матем. наук: 02.00.04/ В. П. Воробьева. – Тюмень, 2012.– 354 с.

21. Вечер, А. А. Местоположение линий эвтектики в тройных системах / А. А. Вечер // Докл. АН БССР. – 1983. – Т. 27, № 1. – С. 59–62.

References

1. Basin A. S., Kaplun A. B., Meshalkin A. B., Uvarov N. F. The LiCl-KCl Binary System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 1509–1511 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S003602360809026X.

2. Galashev A. Y. Processing of Fast Neutron Reactor Fuel by Electrorefining: Thematic overview. *International Journal of Energy Research*, 2020, vol. 45, no 8, pp. 11459–11478. https://doi.org/10.1002/er.6267.

3. Ding L., Yan Y., Smolenski V., Novoselova A., Xue Y., Ma F., Zhang M. Electrochemical Studies Based on the Extraction of Zr on Cu Electrode in the LiCl-KCl Molten Salt. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 279, pp. 119683. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119683

4. Kim I. S., Okamoto Y. *Phase Diagrams for Binary Systems, $NdCl_3$-LiCl and $PrCl_3$-LiCl*. Tokai, Japan atomic energy research inst., 1999. 16 p.

5. Seifert H. J., Sandrock J., Uebach J. Stability of Double Chlorides in the Systems ACl/$PrCl_3$ (A = Na, Cs). *Zeitschrift fur Anorganische and Allgemeine Chemie*, 1987, vol. 555, iss. 12, pp. 143–153. https://doi.org/10.1002/zaac.19875551215

6. Seifert H. J. Ternary Chlorides of the Trivalent Early Lanthanides. Phase Diagrams, Crystal Structures and Thermodynamic Properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, vol. 67, pp. 789–826. https://doi.org/10.1023/A:1014341829611

7. Khaldoyanidi K. A. *Phase Diagrams of Heterogeneous Systems with Transformations*, Novosibirsk, Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 2004. 382 p. (in Russian)

8. Ghosh S. *Thermochemical Studies of Alloys and Molten Halide Salts of Relevance to Pyrochemical Reprocessing of Metallic Fuel.* Homi Bhabha National Institute, 2016. Arailable at: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/308733.

9. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of Phase Equilibria in LiCl-KCl-$PrCl_3$ Pseudo-Ternary System. *Thermochimica Acta*, 2017, vol. 653, pp. 16–26. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024

10. Parfenova M. D., Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I. 3D Computer Model of the Ag-Cu-Ni T-x-y Diagram: Verification of Sections in the Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series,* 2021, vol. 57, no. 1, pp. 15–24 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24.

11. Parfenova M. D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. Assessment of Effects of Aluminum Solid Solution Decomposition on Geometric Structure of Al-Sn-Zn Isobar Phase Diagram by its 3D Computer Model. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series,* 2022, vol. 58, no. 2, pp. 149–157 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-149-157.

12. Vogel R. *Die heterogenen Gleichgewichte*. Leipzig: Akademischeverlagellesschaft Geest & Portig, 1959. 727 S.

13. Anosov V. Ya., Pogodin S. A. *Main Principles of Physicochemical Analysis*. Moscow, Leningrad, USSR Academy Sciences publ., 1947. 876 p. (in Russian).

14. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. S. *Fundamentals of Physicochemical Analysis*. Moscow, Nauka = Science Publ., 1976. 504 p. (in Russian).

15. Rhines F. N. *Phase Diagrams in Metallurgy.* Their development and application. McGraw-Hill Book Company, MC. New York – Toronto – London, 1956. 340 p.

16. Prince A. *Alloy Phase Equilibria*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam – London – New York, 1966. 290 p.

17. Petrov D. A. *Binary and Ternary Systems*. Moscow, Metallurgy, 1986, 256 p. (in Russian).

18. Zakharov A. M. *State Diagrams of Binary and Ternary Systems*. Moscow, Metallurgy, 1990, 240 p. (in Russian).

19. Lutsyk V. I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 51–54. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.51.

20. Vorob'eva V. P. *State Phase Diagrams of Three- and Four-component Systems: from Topology to Computer Models*. Tyumen, 2012. 354 p. (in Russian).

21. Vecher A. A. Location of Eutectic Lines in Ternary Systems. *Reports of the Academy of Sciences of the Belarus SSR*, 1983, vol. 27, no. 1, pp. 59–62 (in Russian).

Информация об авторах

Парфенова Мария Дмитриевна – аспирант. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия). Email: krygentul@gmail.com

Воробьева Вера Павловна – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия). Email: vvorobjeva@mail.ru

Луцык Василий Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий сектором. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия). Email: vluts@ipms.bscnet.ru

Зеленая Анна Эдуардовна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия). Email: zel_ann@mail.ru

Балданов Виктор Дашиевич – аспирант. Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия). Email: victor_baldanov@mail.ru

Information about the authors

Parfenova Maria D. – Postgraduate Student. Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia). Email: krygentul@gmail.com

Vorob'eva Vera P. – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Leading researcher. Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia). Email: vvorobjeva@mail.ru

Lutsyk Vasily I. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the sector. Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia). Email: vluts@ipms.bscnet.ru

Zelenaya Anna E. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia). Email: zel_ann@mail.ru

Baldanov Victor D. – Postgraduate Student. Institute of Physical Materials Science of the Siberian. Branch of the Russian Academy of Sciences (6, Sakhyanova Str., Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia). Email: victor_baldanov@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.6
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120

Поступила в редакцию11.07.2023
Received 11.07.2023

В. В. Семёнов[1], Е. Н. Анискевич[2], А. Р. Иванченко[3], Г. А. Рагойша[4], А. И. Кулак[5], Е. А. Стрельцов[1]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Университет Седжон, Сеул, Республика Корея
[3]Каунасский технологический университет, Литовская Республика
[4]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[5]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ЦИНК-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР С НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА ОСНОВЕ ЦИНК-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Аннотация. Установлен значительный рост (на порядок) удельной поверхности порошков цинк-марганцевой шпинели $ZnMn_2O_4$ путем ее частичного растворения в водном растворе H_2SO_4. Удельная поверхность определялась методом адсорбции молекулярного азота. Обнаружена корреляция величин удельной поверхности и удельной емкости положительных $ZnMn_2O_4$ электродов, используемых в неводных цинк-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: цинк-ионные аккумуляторы, манганит цинка, шпинель, удельная емкость

Для цитирования. Цинк-ионный аккумулятор с неводным электролитом и положительным электродом на основе цинк-марганцевой шпинели / В. В. Семёнов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 115–120. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120

U. V. Siamionau[1], Y. M. Aniskevich[2], A. R. Ivanchanka[3], G. A. Ragoisha[4], A. I. Kulak[5], E. A. Streltsov[1]

[1]Belarusian State, Minsk, Belarus
[2]Sejong University, Seoul, Republic of Korea
[3]Kaunas University of Technology, Kaunas, Republic of Lithuania
[4]Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus
[5]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ZINC-ION BATTERY WITH NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND ZINC-MANGANESE SPINEL POSITIVE ELECTRODE

Abstract. Zinc manganite spinel powder specific surface area was found to increase by an order of magnitude via a treatment with sulfuric acid. The specific surface area, determined by nitrogen adsorption, correlates with the specific capacity of zinc manganite spinel positive electrodes. Zinc manganite spinel subjected to a controllable acidic treatment is a promising material for the non-aqueous zinc-ion batteries.

Keywords: zinc-ion batteries, zinc manganite, spinel, specific capacity

For citation. Siamionau U. V., Aniskevich Y. M., Ivanchanka A. R., Ragoisha G. A., Kulak A. I., Streltsov E. A. Zinc-ion battery with non-aqueous electrolyte and zinc-manganese spinel positive electrode. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 115–120 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120

Введение. В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются наиболее эффективными электрохимическими источниками тока, производимыми в огромных количествах [1]. Широкое распространение этих аккумуляторов вызывает значительный рост потребления лития и цен на данный металл и его соединения [2]. Это, в свою очередь, стимулирует развитие исследований, направленных на разработку иных типов металл-ионных аккумуляторов, в которых взамен лития используется магний, кальций, алюминий, а также ряд других металлов [3, 4]. В частности, значительный интерес представляют цинк-ионные аккумуляторы ввиду их относительно низкой стоимости, высокой безопасности и экологической эффективности производства [5–7]. Следовательно, важной научной задачей является поиск перспективных электродных

материалов для интеркаляции ионов Zn^{2+} [6, 7]. С ростом заряда катиона возрастает его кулоновское взаимодействие с анионной подрешеткой. Это затрудняет интеркаляцию катионов в объем кристаллитов электродного материала, а процесс внедрения может быть ограничен тонким поверхностным слоем.

Одним из возможных путей повышения эффективности интеркаляции является увеличение удельной площади электродной поверхности путем формирования наноструктурированных электродных материалов. Переход от микроразмерных к наноразмерным частицам в литий-ионных аккумуляторах позволил достичь более высоких значений емкости, особенно при высоких плотностях тока заряда и разряда [8, 9]. Подобная тенденция прослеживается и в других, например магний-ионных, аккумуляторах [10].

Цель настоящего исследования состояла в повышении удельной емкости положительных электродов цинк-ионных аккумуляторов путем наноструктурирования поверхности манганита цинка $ZnMn_2O_4$ с кристаллической структурой нормальной шпинели. Для этого апробирована возможность увеличения удельной поверхности электрода путем контролируемого химического травления в сернокислотном водном растворе. В рамках данной работы значения удельной поверхности определялись по изотермам адсорбции молекулярного азота. Определение электрохимических характеристик электродных материалов проводилось в ацетонитрильном растворе трифлата цинка $Zn(CF_3SO_3)_2$, ранее использовавшегося в цинк-ионных аккумуляторах [11]. Выбор апротонного растворителя обусловлен необходимостью исключить параллельное участие протонов в процессах разряда и заряда аккумулятора (гарантируя, что вся определяемая удельная емкость связана лишь с интеркаляцией катионов Zn^{2+} [12]). Использование апротонного растворителя также позволило исключить образование плохо растворимых основных солей $Zn_xMn_y(OH)_zSO_4 \cdot nH_2O$ [13], блокирующих поверхность электрода, и предотвратить образование твердой фазы MnO_2 в результате диспропорционирования атомов Mn(III) в кислых водных растворах, приводящего к изменению свойств положительного электрода при его длительном циклировании [14, 15].

Методика эксперимента. Синтез $ZnMn_2O_4$ шпинели проводили совместным термическим разложением цитратов цинка и марганца [16]. Для их получения порошок $MnCO_3$ помещали в раствор лимонной кислоты (0,4 моль/дм^3) с последующим перемешиванием в течение суток. После этого добавляли порошок ZnO и выдерживали реакционную смесь при 80 °C в течение 1,5 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, перемешивали еще сутки и добавляли этанол для выпадения осадка. Выпавший осадок из смеси цитратов цинка и марганца отфильтровывали, промывали водой, затем этанолом и сушили на воздухе при комнатной температуре. Манганит цинка получали прокаливанием высушенного порошка в открытом тигле при 460 °C в течение 2 ч на воздухе. Травление образцов осуществляли в водном растворе H_2SO_4 с массовой долей 1,7 % в течение различного времени. После этого осадок центрифугировали, промывали водой и высушивали при 80 °C.

Для формирования электродов порошки $ZnMn_2O_4$ смешивали с ацетиленовой сажей в качестве электропроводящего компонента и связующим – поливинилиденфторидом в массовом соотношении 7 : 1 : 1 с добавлением N-метилпирролидона – растворителя для связующего. Компоненты перемешивали, наносили на стальную сетку и сушили при 80 °C.

Электрохимические измерения методом циклической вольтамперометрии проводили с использованием потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT204 в двухэлектродной ячейке, собранной в миниатюрном элементе питания форм-фактора CR2032. Отрицательным электродом служил цинк, электролитом – 0,5 моль/л ацетонитрильный раствор трифлата цинка $Zn(CF_3SO_3)_2$. Циклические вольтамперограммы записывали в диапазоне напряжений от 0,8 до 2,1 В при скорости развертки напряжения 0,5 мВ/с.

Определение параметров пористой структуры порошков $ZnMn_2O_4$ осуществляли, используя низкотемпературные (77 К) изотермы адсорбции – десорбции N_2 с помощью анализатора ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Перед измерениями образцы выдерживали в течение 1 ч при 423 К и остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па. Удельную площадь поверхности определяли методом BET (Brunauer–Emmett–Teller), а для распределения пор по размерам использовали модель BJH (Barret–Joyner–Halenda). Уравнение Халси (Halsey) применяли для расчета размеров мезо-

пор, граничащих с микродиапазоном [17], а метод Horvath–Kawazoe (HK) для всего диапазона мезопор. Из данных по распределению пор по размерам вычисляли удельную площадь поверхности.

Рентгенофазовый анализ проводился на PANalytical X'Pert дифрактометре с применением излучения Cu K_α. Изучение порошков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводилось на микроскопе Hitachi SU-8010. Элементный анализ выполнен на рентгенофлуоресцентном анализаторе Oxford Instruments Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, *a*) полученный в результате термического разложения цитратов марганца и цинка порошок имеет кристаллическую структуру шпинели $ZnMn_2O_4$ и положение рефлексов соответствует JCPDS 24-1133.

Кислотное травление порошка $ZnMn_2O_4$ не влияет на положение рефлексов на рентгенодифрактограммах, но их интенсивность снижается, а полуширина возрастает, что свидетельствует о снижении степени кристалличности материала. Элементный анализ свидетельствует об уменьшении содержания цинка в шпинели, т. е. образовании катион-дефицитной шпинели $Zn_xMn_2O_4$.

Образование $Zn_xMn_2O_4$ сопровождается изменениями в морфологии частиц порошка, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, *b–d*). Исходный образец состоит из агломератов частиц с линейными размерами, распределенными в широком диапазоне от 1 до 10 мкм, а при кислотной обработке происходит снижение концентрации крупных частиц и формирование на их поверхности большого количества частиц с размерами на 1–2 порядка меньше.

Как следует из циклических вольтамперных кривых (рис. 2, *a–c*), с увеличением времени кислотной обработки средняя величина удельных токов возрастает. Увеличивается также удель-

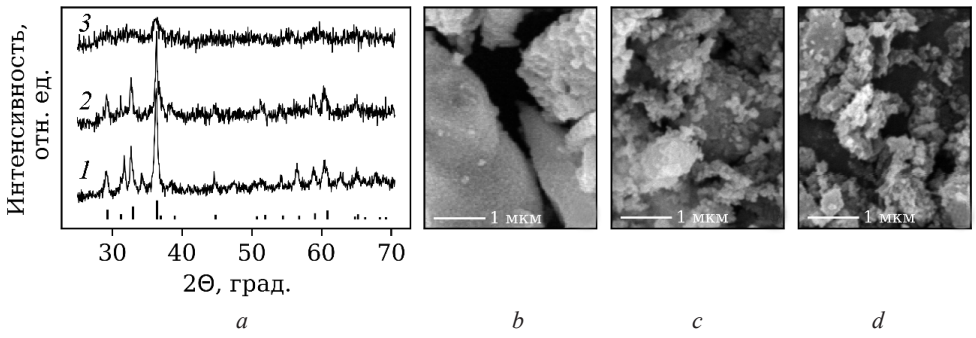


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (*a*) порошков шпинелей $ZnMn_2O_4$ с различным временем кислотной обработки: *1* – 0 ч; *2* – 2 ч; *3* – 24 ч; штрихами обозначены рефлексы, соответствующие $ZnMn_2O_4$ согласно JCPDS 24-1133; СЭМ-изображения порошков $ZnMn_2O_4$ со временем кислотной обработки 0 ч (*b*), 2 ч (*c*) и 24 ч (*d*)

Fig. 1. XRD patterns of $ZnMn_2O_4$ spinel powders subjected to acidic treatment at different time (*a*), the JCPDS 24-1133 reflections are indicated; SEM images of $ZnMn_2O_4$ spinel powders at the treatment time 0 h (*b*), 2 h (*c*) and 24 h (*d*), scale bar = 1 μm

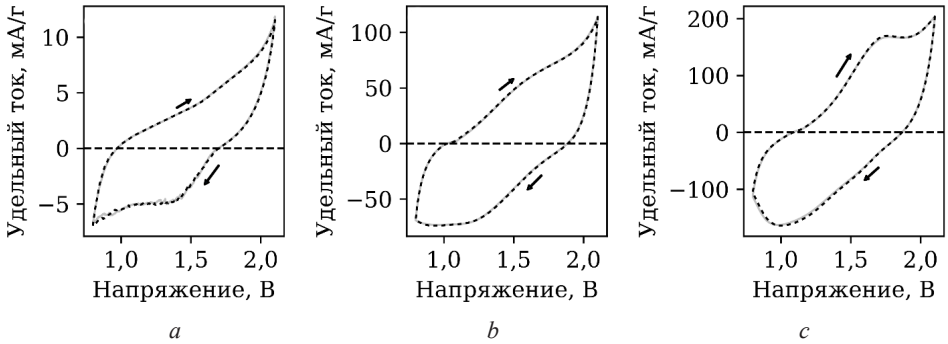


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ячеек с положительным электродом из $ZnMn_2O_4$ без кислотной обработки (*a*) и со временем кислотной обработки 2 ч (*b*) и 24 ч (*c*) (приведены вторые половины восьмого и первые девятого цикла электрохимической поляризации электрода)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of $ZnMn_2O_4$ electrodes, non-treated (*a*) and treated with acid for 2 h (*b*) and 24 h (*c*) (the figure shows second halves of the 8th cycle and first halves of the 9th cycle)

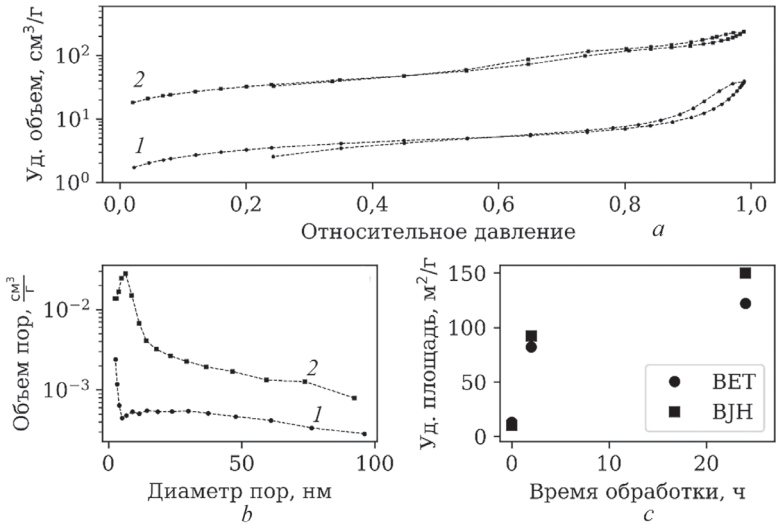


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 K (*a*), распределение общего объема пор по диаметрам (*b*) для образцов шпинели без кислотной обработки (*1*) и с обработкой в течение 24 ч (*2*); зависимость удельной площади поверхности, определенной различными методами, от времени кислотной обработки шпинели (*c*)

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K (*a*), pore volume distribution on pore diameters (*b*) for the non-treated spinel sample (*1*) and 24 h treated spinel sample (*2*); the dependence of specific surface area on spinel acidic treatment time (*c*)

ная разрядная емкость электрода, обусловленная процессом интеркаляции Zn^{2+} в кристаллиты $Zn_xMn_2O_4$. Удельную емкость рассчитывали по величине площади под катодной ветвью вольтамперограммы. Она составила 3,2 ± 0,3 мА · ч/г для образца без кислотной обработки, 44 ± 4 мА · ч/г для образца, обработанного в течение 2 ч, и 88 ± 8 мА · ч/г для образца, обработанного в течение 24 ч.

Изотермы низкотемпературной адсорбции молекулярного азота как для исходного образца $ZnMn_2O_4$ шпинели, так и после его кислотного травления (рис. 3, *a*) характеризуются гистерезисом и по форме относятся к IV типу по классификации IUPAC. Исходя из распределения пор по размерам (рис. 3, *b*), эти материалы в целом можно отнести к мезопористым. При этом если преобладающее количество пор для исходного образца находится в области микро- и мезопор, то в результате кислотного травления основной вклад в объем вносят поры с размерами из мезопористого диапазона.

Как следует из рис. 3, *c*, развитие пористой структуры приводит к росту площади поверхности в 9 раз за 2 ч травления (по данным BJH), затем еще почти в 2 раза в течение 22 ч обработки. При этом значения удельной площади поверхности, определенные методом BET, оказываются несколько заниженными, по сравнению со значениями, определенными BJH-методом.

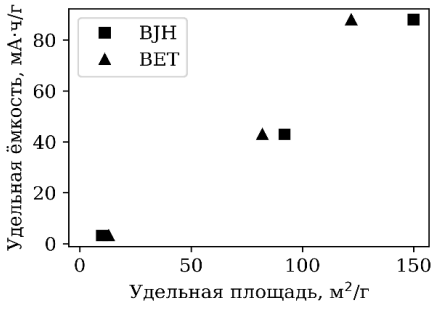


Рис. 4. Зависимость удельной емкости $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ электродов цинк-ионного аккумулятора от удельной площади поверхности, определенной различными методами

Fig. 4. Specific discharge capacity dependence on the specific surface area, determined by various methods, for the $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ electrodes

Анализ данных, представленных на рис. 2 и 3, *c*, позволяет сделать вывод о том, что удельная площадь поверхности и удельная емкость $ZnMn_2O_4$ электродов цинк-ионного аккумулятора изменяются симбатно при кислотном травлении порошков.

На рис. 4 представлены зависимости удельной емкости электродов от удельной поверхности $ZnMn_2O_4$ электродов. Зависимость между этими величинами в значительной степени линейна. Отношение емкости к площади у электродов, содержащих катиондефицитную шпинель, составляет 0,47 мА · ч/м^2 (2 ч кислотной обработки) и 0,59 мА · ч/м^2 (24 ч кислотной обработки). Близкая к линейной зависимость емкости электрода от удельной площади поверхности означает, что глубина слоя, на которую происходит интеркаляция

катионов Zn^{2+} в кристаллиты $Zn_{1-x}Mn_2O_4$, почти постоянна. Оценка толщины этого слоя, исходя из величины протекающего в системе заряда при разряде аккумулятора при одноэлектронном восстановлении $Mn^{+4} + e = Mn^{+3}$, плотности манганита цинка (5,3 г/см^3) и величины удельной поверхности 150 м^2/г, составляет величину порядка 1 нм. Столь малая глубина интеркаляции подтверждает значительную роль поверхностных эффектов в изучаемой электрохимической системе. Как отмечалось выше, малая глубина интеркаляции Zn^{2+} в шпинель может быть связана с высокой плотностью положительного заряда на катионах, вызывающего сильное электростатическое взаимодействие с атомами кислорода в $Zn_{1-x}Mn_2O_4$.

Заключение. Показана возможность существенного (на порядок) увеличения удельной емкости неводных цинк-ионных аккумуляторов путем сернокислотного травления положительных электродов на основе $ZnMn_2O_4$ шпинели. Установлена линейная зависимость между удельной емкостью цинк-ионных аккумуляторов и удельной площадью поверхности электродов. Увеличение удельной площади поверхности за счет наноструктурирования кристаллов электродного материала цинк-ионных аккумуляторов может оказаться решающим фактором в обеспечении их высоких емкостных характеристик.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательские работы 20210562 и 20211465).

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support from the State scientific research program “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry” for 2021–2025. (research papers 20210562 and 20211465).

Список использованных источников

1. 30 years of lithium-ion batteries / M. Li [et al.] // Adv. Mater. – 2018. – Vol. 30, № 33. – P. 1800561.

2. Lithium Metal: The Key to Green Transportation / P. Lindagato [et al.] // Appl. Sci. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 405.

3. Muldoon, J. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond / J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory // Chem. Rev.– 2014. – Vol. 114, № 23. – P. 11683–11720.

4. Emerging non-lithium ion batteries / Y. Wang [et al.] // Energy Storage Mater. – 2016. – Vol. 4. – P. 103–129.

5. Electrochemically induced structural transformation in a γ-MnO_2 cathode of a high capacity zinc-ion battery system / M. H. Alfaruqi [et al.] // Chem. Mater. – 2015. – Vol. 27, № 10. – P. 3609–3620.

6. Recent advances in Zn-ion batteries / M. Song [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2018. – Vol. 28, №. 41. – C. 1802564.

7. Blanc, L. E. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries / L. E. Blanc, D. Kundu, L. F. Nazar // Joule. – 2020. – Vol. 4, № 4. – P. 771–799.

8. Chang, K. In situ synthesis of MoS_2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries / K. Chang, W. Chen // Chem. Commun. – 2011. – Vol. 47, iss. 14. – P. 4252–4254.

9. Self-assembled MoS2–carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance / S. K. Das [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22, № 26. – P. 12988–12992.

10. Ultraporous, Ultrasmall $MgMn_2O_4$ Spinel Cathode for a Room-Temperature Magnesium Rechargeable Battery / H. Kobayashi [et al.] // ACS nano. – 2023. – Vol. 17, № 3. – P. 3135–3142.

11. Cation-deficient spinel $ZnMn_2O_4$ cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery / N. Zhang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – Vol. 138, №39. – P. 12894–12901.

12. Mechanism of Zn insertion into nanostructured δ-MnO_2: a nonaqueous rechargeable Zn metal battery / S. D. Han [et al.] // Chem. Mater. – 2017. – Vol. 29, № 11. – P. 4874–4884.

13. Formation of $Mn_xZn_y(OH)_zSO_4{\cdot}5H_2O$ – not intercalation of Zn – is the basis of the neutral MnO_2/Zn battery first discharge reaction / I. Stoševski [et al.] // Electrochim. Acta. – 2021. – Vol. 390. – P. 138852.

14. MnO_2 electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing Zn^{2+} and Mn^{2+} cations / U. V. Siamionau [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2023. – Vol. 27. – P. 1911–1918.

15. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? / U. Siamionau [et al.] // J. Power Sources. – 2022. – Vol. 523. – P. 231023.

16. Controllable synthesis of spinel nano-$ZnMn_2O_4$ via a single source precursor route and its high capacity retention as anode material for lithium ion batteries / Y. Deng [et al.] // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21, № 32. – P. 11987–11995.

17. Gregg, S.J. Adsorption surface area and porosity / S. Gregg, K. Sing. – London: Academic Press, 1982. – 303 p.

References

1. Li M., Lu J., Chen Z., Amine K. 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials.,* 2018, vol. 30, no. 33, pp. 1800561.

2. Lindagato P., Yang G., Macháček J., Irénée M., Anastase N., Kanimba Ntwali H. P. Lithium Metal: The Key to Green Transportation. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 405.

3. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no. 23, pp.11683–11720.

4. Wang Y., Chen R., Chen T., Lv H., Zhu G., Ma L., Wang C., Jin Z., Liu J. Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 4, pp. 103–129.

5. Alfaruqi M. H., Mathew V., Gim J., Kim S., Song J., Baboo J. P., Choi S. H., Kim J. Electrochemically induced structural transformation in a γ-MnO2 cathode of a high capacity zinc-ion battery system. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, no. 10, pp. 3609–3620.

6. Song, M., Tan H., Chao D., Jin H. FanRecent advances in Zn-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, no. 41, pp. 1802564.

7. Blanc L. E., Kundu D., Nazar L. F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries. *Joule,* 2020, vol. 4, no. 4, pp. 771–799.

8. Chang K., Chen W. In situ synthesis of MoS_2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chemical Communications*. 2011, vol. 47, iss. 14, pp. 4252–4254.

9. Das S. K., Mallavajula R., Jayaprakash N., Archer L. A. Self-assembled MoS_2–carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 26, pp. 12988–12992.

10. Kobayashi H., Fukumi Y., Watanabe H., Iimura R., Nishimura N., Mandai T., Tominaga Y., Nakayama M., Ichitsubo T., Imai H. Ultraporous, Ultrasmall $MgMn_2O_4$ Spinel Cathode for a Room-Temperature Magnesium Rechargeable Battery. *ACS nano*, 2023, vol. 17, no. 3, pp. 3135–3142.

11. Zhang N., Cheng F., Liu Y., Zhao Q., Lei K., Chen C., Liu X., Chen J. Cation-deficient spinel $ZnMn_2O_4$ cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no. 39, pp. 12894–12901.

12. Han S. D., Kim S., Li D., Petkov V., Yoo H. D., Phillips P., Wang H., Kim J., More K., Key B., Klie R. F., Cabana J., Stamenkovic V. R., Fister T. T., Marković N. M., Burrell A. K., Tepavcevic S., Vaughey J. T. Mechanism of Zn insertion into nanostructured δ-MnO2: a nonaqueous rechargeable Zn metal battery. *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, no. 11, pp. 4874–4884.

13. Stoševski, I., Bonakdarpour A., Fang B., Lo P., Wilkinson D. P. Formation of $Mn_xZn_y(OH)_zSO_4{\cdot}5H_2O$ – not intercalation of Zn – is the basis of the neutral MnO_2/Zn battery first discharge reaction. *Electrochimica*, 2021, vol. 390, pp. 138852.

14. Siamionau U. V., Aniskevich Y., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. MnO_2 electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing Zn^{2+} and Mn^{2+} cations. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, vol. 27, pp. 1911–1918.

15. Siamionau U., Aniskevich Y., Mazanik A., Kokits O., Ragoisha G., Jo J. H., Myung S.-T., Streltsov E. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? *Journal of Power Sources*, 2022, vol. 523, pp. 231023.

16. Deng Y., Tang S., Zhang Q., Shi Z., Zhang L., Zhan S.-Z., Chen G. Controllable synthesis of spinel nano-$ZnMn_2O_4$ via a single source precursor route and its high capacity retention as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no. 32, pp. 11987–11995.

17. Gregg S. J., Sing K. *Adsorption surface area and porosity*. London: Academic Press, 1982. 303 p.

Информация об авторах

Семёнов Владислав Вадимович – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: u.v.siamionau@gmail.com.

Анискевич Евгений Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник. Университет Седжон (Гунья-дон, Гванджин-гу, Сеул, Республика Корея). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com.

Иванченко Алексей Романович – студент. Каунасский технологический университет (Радвиленайское шоссе 19, 50299, Каунас, Литовская Республика).

Рагойша Геннадий Антонович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ragoishag@bsu.by.

Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Стрельцов Евгений Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: streltea@bsu.by.

Information about the authors

Siamionau Uladzislau V. – Postgraduate Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: u.v.siamionau@gmail.com.

Aniskevich Yauhen M. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Sejong University (Gunja-Dong, Gwangjin-Gu, 05006, Seoul, Republic of Korea). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com.

Ivanchanka Aliaksei R. – Student. Kaunas University of Technology (19, Radvilėnų pl., 50299, Kaunas, Republic of Lithuania).

Ragoisha Genady A. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Belarus). E-mail: ragoishag@bsu.by

Kulak Anatoly I. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Streltsov Eugene A. – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: streltea@bsu.by.

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 661.635
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-121-128

Поступила в редакцию 22.06.2023
Received 22.06.2023

Л. С. Ещенко, О. В. Понятовский

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ИЗ НИХ ПРОДУКТОВ

Аннотация. Исследованы физико-химические свойства свежеприготовленных алюмофосфатных растворов, полученных в системе $Al(OH)_3$ – H_3PO_4 – H_2O с мольным соотношением $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) = 1{,}0 : 2{,}75$. Изучены плотность, температурная зависимость динамической вязкости исследуемых растворов с концентрацией P_2O_5 300–485 г/л. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации вязкого течения (E_η) алюмофосфатных растворов и установлен интервал концентраций (390–420 г/л P_2O_5), в котором E_η почти постоянная и составляет 15,0 кДж/моль. Высказано предположение, что изменение энергии активации вязкого течения алюмофосфатных растворов обусловлено их структурой, определяемой составом фосфатных комплексов алюминия. Показано влияние вязкостных свойств алюмофосфатных растворов и их концентрации на процесс кристаллизации гидратированного алюмофосфата, в частности продолжительность индукционного периода, скорость фазообразования.

Ключевые слова: алюмофосфатный раствор, энергия активации вязкого течения, вязкостные свойства, фазообразование, алюмофосфатные комплексы, индукционный период

Для цитирования. Ещенко, Л. С. Иследования свойств алюмфосфатных растворов и кристализующихся из них продуктов / Л. С. Ещенко, О. В. Понятовский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 121–128. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-121-128

L. S. Eshchenko, A. V. Paniatouski

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ALUMOPHOSPHATE SOLUTIONS AND PRODUCTS CRYSTALLIZED FROM THEM

Abstract. The physicochemical properties of freshly prepared alumophosphate solutions obtained in the $Al(OH)_3$ – H_3PO_4 – H_2O system with the molar ratio $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) = 1.0 : 2.75$ have been investigated. The density and temperature dependence of the dynamic viscosity of the studied solutions with a concentration of P_2O_5 300–485 g/l were studied. The values of the apparent activation energy of the viscous flow (E_η) of alumophosphate solutions are calculated and the concentration range (390–420 g/l P_2O_5) is established, in which E_η is practically constant and is 15.0 kJ/mol. It is suggested that the change in the activation energy of the viscous flow of alumophosphate solutions is due to their structure determined by the composition of aluminum phosphate complexes. The influence of the viscosity properties of alumophosphate solutions and their concentration on the crystallization process of hydrated alumophosphate, in particular, the duration of the induction period and the rate of phase formation, is shown.

Keywords: alumophosphate solution, activation energy of viscous flow, viscosity properties, phase formation, alumophosphate complexes, induction period

For citation. Eshchenko L. S., Paniatouski A. V. Investigation of the properties of alumophosphate solutions and products crystallized from them. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 121–128 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-121-128

Введение. В качестве дисперсной фазы для разработки составов и создания электрореологических суспензий (ЭРС) широко используются неорганические и полимерные материалы, частицы которых под действием электрического поля способны инициировать большое количество поверхностных зарядов и подвергаться поляризации [1]. Особый интерес представляют высоко-

© Ещенко Л. С., Понятовский О. В., 2024

дисперсные безводные композиции на основе оксидов и солей металлов, например химически и термически стабильный алюмофосфат состава $AlPO_4$, получаемый дегидратацией $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ [2, 3]. Однако отмечено, что электрореологическая активность $AlPO_4$ не всегда воспроизводима. Одной из причин, как показано ранее [3], является влияние свойств и структуры $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ на формирование при термообработке ЭР-активного безводного алюмофосфата.

Несмотря на ряд работ по получению моноклинного, орторомбического, рентгеноаморфного алюмофосфатов состава $AlPO_4 \cdot xH_2O$ [4–9], данные об их фазообразовании в зависимости от условий синтеза ограничены. Нами показано [10, 11], что, варьируя концентрацию алюмофосфатного раствора, полученного растворением $Al(OH)_3$ в H_3PO_4, продолжительность и температуру его старения, можно в результате гидротермальной кристаллизации получить либо суспензию мелкодисперсного $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, либо пастообразную массу, образующуюся во всем объеме алюмофосфатного раствора. В связи с этим высказано предположение, что особенностью формирования твердой фазы в системе $Al_2O_3 – P_2O_5 – H_2O$ является структура и строение насыщенных водных алюмофосфатных растворов, в которых в зависимости от концентрации присутствуют различные по составу метастабильные фосфатные комплексы алюминия. Концентрация и ионный состав растворов, как известно [12], взаимосвязаны с их вязкостью [12], которая может оказывать влияние на кинетику фазообразования и свойства кристаллизующихся продуктов. Так, при исследовании динамической вязкости и определении энергии активации вязкого течения (E_η) пересыщенных растворов фторида алюминия установлены структурные изменения в зависимости от их концентрации и сделан вывод, что E_η может служить косвенной характеристикой прочности структуры насыщенных и пересыщенных растворов [13]. Отмечено, что пересыщенные растворы фторида алюминия являются сильными электролитами, в которых комплексные ионы $Al(H_2O)_5F^{2+}$ и $Al(H_2O)F_5^{2-}$ значительно гидратированы и обладают большой стабильностью, что определяет скорость зародышеобразования при кристаллизации фторида алюминия [13]. Образование различных по составу комплексов характерно и для ионов алюминия в алюмофосфатных растворах. В литературе имеется ряд данных о структурных особенностях водных растворов фосфорной кислоты и алюмофосфатных растворов, получаемых растворением гидроксида алюминия в фосфорной кислоте. В то же время сведения о влиянии концентрации приготовленных таким образом алюмофосфатных растворов, а следовательно, их состава и свойств на фазообразование, как это было отмечено для AlF_3, практически отсутствуют. Исходя из этого в данной работе изучены вязкостные свойства свежеприготовленных алюмофосфатных растворов с содержанием P_2O_5 300–485 г/л и показано их влияние на скорость кристаллизации гидратированного алюмофосфата.

Методология работы. В качестве исходных реагентов для приготовления алюмофосфатных растворов использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ реактивной квалификации (марки «ч. д. а.») с содержанием основного вещества не менее 98,0 мас.% (ГОСТ 11841-76), раствор ортофосфорной кислоты реактивной квалификации (марки «ч. д. а.») с содержанием H_3PO_4 85 мас.% (ГОСТ 6552-80). Алюмофосфатные растворы получали растворением гидроксида алюминия в растворе ортофосфорной кислоты, как описано ранее [10, 11]. В данном случае использовали растворы с массовой долей H_3PO_4 34,2–50,1 %. Кристаллизацию алюмофосфата, его отмывку осуществляли согласно имеющимся методикам [10, 11]. Определение содержания Al_2O_3, P_2O_5, H_2O в продуктах кристаллизации также проводили по известным методикам. Фазовый состав устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия). Размер частиц и распределение их по размерам исследовали на лазерном микроанализаторе FRITSCH ANALYSETTE 22 (Германия).

Динамическую вязкость η [мПа · с] приготовленных растворов определяли ротационным вискозиметром Brookfield RVDV-II+Pro (США). Цикл измерений проводили в сторону повышения температуры алюмофосфатных растворов от 20 до 75 °С с интервалом 5 °С. Растворы для исследований использовали свежеприготовленные. Для измерения плотности ρ [г/см^3] алюмофосфатных растворов использовали набор денсиметров (ГОСТ 1300-57).

Энергию активации вязкого течения рассчитывали по уравнению Френкеля–Эйринга [14]:

$$\eta = A \times \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \qquad (1)$$

где η – динамическая вязкость, Па · с; A – постоянная (предэкспоненциальный множитель), имеющая размерность вязкости, Па · с; E_η – свободная энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; R = 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; e – основание натуральных логарифмов.

Прологарифмировав уравнение (1), получили следующее математическое выражение:

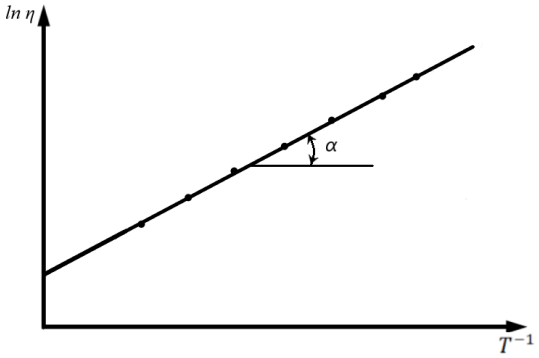


Рис. 1. Графический способ определения кажущейся энергии активации вязкого течения

Fig. 1. Graphical method for determining the apparent activation energy of a viscous flow

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_\eta}{R} \times \frac{1}{T}. \qquad (2)$$

С учетом обозначений: $y = \ln \eta$; $a = \ln A$; $b = E_\eta/R$; $x = 1/T$, линеаризованное уравнение регрессии имеет следующий вид: $y = a + bx$.

Кажущуюся энергию активации вязкого течения для исследуемых растворов определяли графическим методом по температурной зависимости эффективной динамической вязкости алюмофосфатных растворов в аррениусовских координатах (рис. 1). Построение зависимостей и оценку адекватности полученных математических моделей по коэффициентам детерминации (прогнозирования) R^2 осуществляли с использованием программы MS Excel. По углу наклона прямой (tg α) определяли энергию активации вязкого течения согласно выражению:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{d\left(\ln \eta\right)}{d\left(T^{-1}\right)} = \frac{\Delta E_\eta}{R}, \qquad (3)$$

где tg α – тангенс угла наклона прямой температурной зависимости эффективной динамической вязкости в аррениусовских координатах; ΔE_η – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; R = 8,314 Дж/(моль·К).

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлена концентрация исследуемых алюмофосфатных растворов, с увеличением которой заметно изменяются их свойства: существенно возрастают динамическая вязкость и плотность.

Таблица 1. **Состав и характеристики исследуемых алюмофосфатных растворов**

Table 1. **Composition and characteristics of the investigated alumophosphate solutions**

№ исследуемого раствора	Мольное соотношение P_2O_5/Al_2O_3	Массовая доля w(H_3PO_4) в исходной ортофосфорной кислоте, %	Концентрация P_2O_5/Al_2O_3, г/л в алюмофосфатном растворе	Вязкость η при 20 °С, мПа · с	Плотность ρ при 20 °С, г/см^3
1	2,75 : 1	34,2	300,0/78,4	53,8	1,265
2		37,4	335,0/87,5	67,8	1,318
3		41,4	380,0/99,3	99,2	1,352
4		44,4	415,0/108,4	138,2	1,385
5		47,3	450,0/117,5	197,4	1,413
6		50,1	485,0/126,7	260,6	1,472

Температурная зависимость эффективной динамической вязкости исследуемых алюмофосфатных растворов показана в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. **Экспериментальные данные измерения динамической вязкости алюмофосфатных растворов в интервале температур 20–75 °С**

Table 2. **Experimental data for measuring the dynamic viscosity of alumophosphate solutions in the temperature range of 20–75 °C**

T, °C	*T*, K	1000/*T*, K^{-1}	Номер раствора (табл. 1)											
			1		2		3		4		5		6	
			η, мПа·с	ln (η)	η, мПа·с	ln (η)	η, мПа·с	ln (η)	η, мПа·с	ln (η)	η, мПа·с	ln (η)	η, мПа·с	ln (η)
20	293,15	3,411	53,8	3,985	67,8	4,217	99,2	4,597	138,2	4,929	197,4	5,285	260,6	5,563
25	298,15	3,354	48,8	3,888	62,0	4,127	89,4	4,493	122,2	4,806	174,6	5,162	227,6	5,428
30	303,15	3,299	44,6	3,798	57,0	4,043	81,2	4,397	109,8	4,699	156,2	5,051	200,4	5,300
35	308,15	3,245	41,4	3,723	52,6	3,963	74,2	4,307	99,2	4,597	138,2	4,929	177,2	5,177
40	313,15	3,193	38,0	3,638	48,6	3,884	67,0	4,205	89,8	4,498	123,8	4,819	158,6	5,066
45	318,15	3,143	35,2	3,561	45,2	3,811	61,4	4,117	81,6	4,402	112,6	4,724	142,4	4,959
50	323,15	3,095	32,8	3,490	41,8	3,733	55,8	4,022	75,4	4,323	102,8	4,633	130,6	4,872
55	328,15	3,047	30,8	3,428	39,6	3,679	51,2	3,936	69,6	4,243	92,8	4,530	117,2	4,764
60	333,15	3,002	28,8	3,360	36,8	3,605	47,2	3,854	64,2	4,162	84,2	4,433	106,8	4,671
65	338,15	2,957	27,0	3,296	34,6	3,544	44,0	3,784	59,6	4,088	77,6	4,352	96,8	4,573
70	343,15	2,914	25,4	3,235	32,8	3,490	41,2	3,718	55,0	4,007	72,0	4,277	88,6	4,484
75	348,15	2,872	24,0	3,178	31,0	3,434	38,8	3,658	51,0	3,932	67,2	4,208	81,2	4,397

Анализ полученных экспериментальных данных, показанных на рис. 2, указывает на то, что характер кривых для всех исследуемых растворов одинаков. Зависимость $\ln(\eta) = f(T^{-1})$ для алюмофосфатных растворов в области изученных температур и концентраций линейна. Коэффициенты детерминации R^2 для представленных линейных зависимостей близки по величине к 1,0 ($R^2 \geq 0{,}9990$) (табл. 3), что свидетельствует о корректности используемой методики и позволяет определить значения кажущейся энергии активации вязкого течения. Прямолинейный вид зависимостей $\ln(\eta) = f(T^{-1})$ дает основание предположить о наличии в растворах комплексных соединений со связями одного типа, что отмечено и для других объектов исследования [15]. Исходя из данных о характере взаимодействия H_3PO_4 и акваиона алюминия [12, 16], в алюмофосфатных растворах присутствуют комплексные ионы с прочными водородными связями между молекулами воды и фосфатными анионами.

Результаты расчета значений кажущейся энергии активации вязкого течения для исследуемых растворов согласно уравнению (3) представлены в табл. 3.

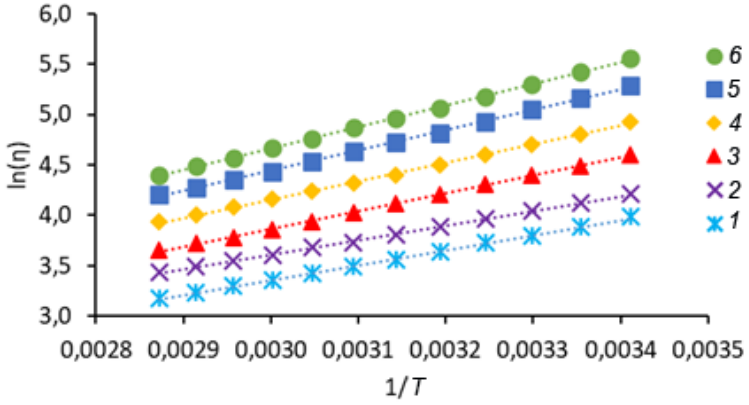


Рис. 2. Температурная зависимость эффективной динамической вязкости алюмофосфатных растворов (номера зависимостей *1–6* соответствуют номерам растворов в таблице)

Fig. 2. Temperature dependence of the effective dynamic viscosity of alumophosphate solutions (The dependency numbers *1–6* correspond to the solution numbers in Table 1)

Таблица 3. **Результаты расчета E_η для алюмофосфатных растворов**

Table 3. **Results of calculation of E_η for alumophosphate solutions**

№	С (P_2O_5), г/л	Уравнение регрессии	Коэффициент прогнозирования R^2	$b = E_\eta/R$	E_η, кДж/моль
1	300	$y = 1488{,}6x - 1{,}1076$	0,9992	1 488,6	12,38
2	335	$y = 1454{,}6x - 0{,}7555$	0,9992	1 454,6	12,09
3	380	$y = 1772{,}1x - 1{,}4521$	0,9991	1 772,1	14,73
4	415	$y = 1822{,}5x - 1{,}3101$	0,9990	1 822,5	15,15
5	450	$y = 2016{,}6x - 1{,}6071$	0,9990	2 016,6	16,77
6	485	$y = 2143{,}1x - 1{,}7654$	0,9994	2 143,1	17,82

Согласно [14] значение E_η для реальных растворов и расплавов представляет собой, по существу, температурный коэффициент вязкости полимерной системы, выраженный в тепловых единицах, и строгого физического смысла не имеет. Это предопределяет возможность описания E_η как кажущейся величины энергии активации процесса течения [14]. Зависимость величины кажущейся энергии активации вязкого течения от концентрации P_2O_5 в алюмофосфатных растворах представлена на рис. 3.

Вид зависимости кажущейся энергии активации вязкого течения алюмофосфатных растворов от концентрации свидетельствует об их различной структуре в связи с тем, что образующиеся при взаимодействии $Al(OH)_3$ и H_3PO_4 аквааалюмофосфатные комплексные ионы отличаются как степенью гидратации, так и устойчивостью. Кривая зависимости $E_\eta = f(C)$ для алюмофосфатных растворов в изученной области концентраций имеет несколько характерных участков. Можно предположить, что некоторое снижение E_η в водных растворах фосфата алюминия с концентрацией 330–340 г/л P_2O_5 связано с преобладанием эффекта структурирования (упорядочивания структуры) воды. Аналогичное снижение E_η отмечено и в растворах AlF_3 [13]. В интервале концентраций от ~ 340 до ~ 380 г/л P_2O_5 наблюдается рост E_η от 12,1 до 14,8 кДж/моль. В этом интервале концентраций растворов исходя из известных данных преобладают мономерные формы алюмофосфатных комплексов с лигандами $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, распределение которых неравновесное и изменяется по мере повышения концентрации. В интервале концентраций ~ 390–420 г/л P_2O_5 E_η составляет ≈ 15,0 кДж/моль. Постоянное значение энергии активации вязкого течения алюмофосфатных растворов в узком интервале концентраций (см. рис. 3) может свидетельствовать об устойчивости ионного состава растворов. Известно [4], что с повышением концентрации алюмофосфатных растворов в них образуются сложные комплексы с двумя и тремя фосфатными группами на один атом алюминия, что может влиять на их устойчивость. Значительный рост E_η до 18,0 кДж/моль в концентрированных алюмофосфатных растворах (см. рис. 3) связан с преобладанием в них агрегированных комплексов [4, 12], которые могут конденсироваться в трехмерные связанные накрест полимеры, что сопровождается значительным увеличением вязкости растворов [4].

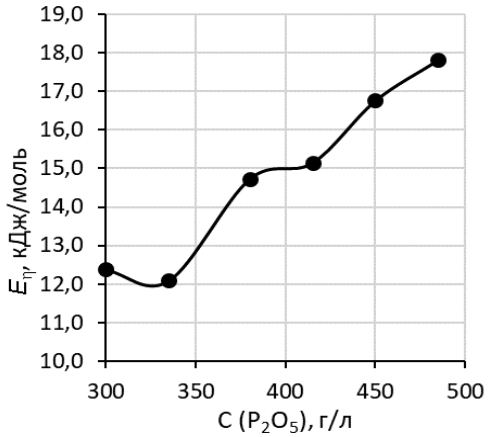


Рис. 3. Зависимость E_η от концентрации алюмофосфатных растворов

Fig. 3. The dependence of E_η on the concentration of alumophosphate solutions

Исследовано влияние вязкостных свойств и концентрации свежеприготовленных алюмофосфатных растворов, полученных растворением $Al(OH)_3$ в фосфорной кислоте заданных концентраций, на процесс кристаллизации гидратированного алюмофосфата. Согласно общим представлениям о кристаллизации образование зародышей новой фазы возможно при определенной критической степени пересыщения, которая зависит как от природы вещества, так и наличия центров конденсации. Для растворов труднорастворимых веществ,

каким является гидратированный ортофосфат алюминия, степень пересыщения в зависимости от концентрации раствора может быть тысячекратной и от нее зависит продолжительность индукционного периода, в течение которого раствор находится в метастабильном состоянии без видимых изменений.

Влияние концентрации свежеприготовленных алюмофосфатных растворов на продолжительность индукционного периода и ход кристаллизации представлено в табл. 4.

Таблица 4. **Влияние концентрации алюмофосфатных растворов на процесс кристаллизации алюмофосфата**

Table 4. **Influence of the concentration of alumophosphate solutions on the crystallization of alumophosphate**

Концентрация свежеприготовленных алюмофосфатных растворов, г/л P_2O_5	Результаты исследования					
	процесса кристаллизации					состава продуктов
	Продолжительность индукционного периода, ч	Внешний вид продукта после кристаллизации	Объем твердой фазы по отношению к жидкой фазе во времени, %			Химический, фазовый состав, дисперсность
			8 ч	10–12 ч	40–44 ч	
340	3,5	рыхлый объемный осадок	50	65	90	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ с моноклинной структурой и преобладающим размером частиц 5–10 мкм
380	5,0		55	75	95	
420	6,0		60	85	95	
420*	3,0	пастообразная масса	90	100	100	

* Раствор подвергался старению в течение шести месяцев.

Из представленных данных вытекает, что различное структурное состояние свежеприготовленных алюмофосфатных растворов и их вязкостные свойства, определяемые концентрацией, существенно влияют на продолжительность индукционного периода и скорость образования кристаллического продукта. В области исследуемых концентраций алюмофосфатных растворов (см. табл. 4) продолжительность индукционного периода, в течение которого происходит формирование групп фазообразующих молекул, предшествующих образованию зародышей, растет. При этом заметно изменяется скорость роста зародышей и массы кристаллизующегося алюмофосфата. В растворах с концентрацией 340 г/л P_2O_5, как уже отмечалось выше, преобладают комплексы алюминия с мономерными фосфатными формами, являющиеся фазообразующими. Появление зародышей в таких растворах в результате их гидротермальной обработки при 95–98 °С наблюдается уже через 3,5 ч (см. табл. 4), после чего образуется тонкий слой частичек алюмофосфата, который постепенно увеличивается за счет образования новых зародышей, их роста и через 10 и 40 ч занимает около 65 и 90 % от объема раствора соответственно. Почти аналогичный ход кристаллизации наблюдается и в более концентрированных алюмофосфатных растворах (380–420 г/л P_2O_5), хотя отличительными особенностями являются увеличение продолжительности индукционного периода, формирования твердой фазы, ее объема по отношению к жидкой фазе (см. табл. 4). Учитывая межмолекулярные взаимодействия и изменение состава водно-солевых растворов с повышением температуры, можно предположить, что продолжительность индукционного периода при фазообразовании в более концентрированных растворах (380–420 г/л P_2O_5) связана с достижением критического пересыщения и образованием при этом зародышей за счет распада сложных алюмофосфатных комплексов и постепенного накопления мономерных форм. Согласно экспериментальным данным в вязких алюмофосфатных растворах с концентрацией выше 465 г/л P_2O_5 и E_η > 17,0 кДж/моль с преобладающей долей сложных полимерных форм комплексных соединений кристаллизация не наблюдается.

Обобщая результаты исследования, следует заметить, что, как известно, пересыщенные системы находятся в метастабильном состоянии. Примером таких систем являются пересыщенные растворы, в данном случае исследуемые алюмофосфатные, в которых равновесие между различными комплексами устанавливается сравнительно медленно. В связи с этим продолжительность индукционного периода и формирования твердой фазы во времени, ее объем не всегда воспроизводимы вследствие изменения условий приготовления алюмофосфатного раствора и продолжительности его старения.

Ранее нами показано влияние продолжительности старения алюмофосфатных растворов на размер частиц кристаллизующегося $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ [10]. В данной работе исследован процесс кристаллизации алюмофосфата из раствора с концентрацией P_2O_5 420 г/л, продолжительность старения которого составила шесть месяцев при комнатной температуре (см. табл. 4). Образование продукта, представляющего собой пастообразную массу без видимой границы раздела между твердой и жидкой фазами, в гидротермальных условиях при 95–98 °С наблюдалось одновременно во всем объеме раствора (см. табл. 4). Продолжительность индукционного периода составляла 3 ч, после чего происходило быстрое увеличение массы твердой фазы и через 10–12 ч она занимала весь объем и больше не изменялась во времени.

Химический состав полученных продуктов (см. табл. 4) отвечает формуле $AlPO_4 \cdot 2H_2O$; структура является моноклинной, аналогичной природному метаварисциту; преобладающий размер частиц – 5–10 мкм.

Заключение. Определена температурная зависимость динамической вязкости свежеприготовленных алюмофосфатных растворов с концентрации P_2O_5 от 300 до 485 г/л и рассчитана энергия активации вязкого течения (E_η), которая составляет от ~ 12,0 до ~ 18,0 кДж/моль. Установлено, что с повышением концентрации P_2O_5 от 340 до 420 г/л и значения E_η алюмофосфатных растворов от ~ 12 до ~ 15 кДж/моль увеличивается продолжительность индукционного периода кристаллизации с 3,5 до 6 ч, а также скорость образования твердой фазы. Отмечено, что при E_η выше 17 кДж/моль (соответствует концентрации $P_2O_5 > 465$ г/л) ввиду образования агрегированных полимерных комплексов кристаллизация не происходит.

Список использованных источников

1. Hao, T. Electrorheological Fluids. The Non-aqueous Suspensions / T. Hao. – 1st ed. – Cambridge, Massachusetts, USA: Elsevier Science, 2005. – Vol. 22. – 578 p. https://doi.org/10.1016/s1383-7303(05)x8015-2

2. Разработка составов дисперсных наполнителей для ЭРС / Л.С. Ещенко [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: материалы XI Междунар. науч. конф, Минск, 24–26 нояб. 2020 г. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2020. – С. 75–81.

3. Eshchenko, L. S. Preparation and electrorheological properties of anhydrous aluminum orthophosphate / L. S. Eshchenko, E. V. Korobko, A. V. Paniatouski // Inorg. Mater. – 2023. – Vol. 59, №1. – P. 75–80. https://doi.org/10.1134/S0020168523010077

4. Kniep, R. Orthophosphates in the ternary system Al_2O_3-P_2O_5-H_2O / R. Kniep // Angew. Chem. Int. Ed. – 1986. – Vol. 25, №. 16. – P. 525−534. https://doi.org/10.1002/anie.198605251

5. Kolb, E. D. Solubility and Growth of $A1PO_4$ in a hydrothermal solvent: HCl / E. D. Kolb, J. C. Grenier, R. A. Laudise // J. Crystal Growth. – 1981. – Vol. 51, iss. 2. – P. 178–182. https://doi.org/10.1016|0022-0248(81)90299-2

6. Solubility, crystal growth and perfection of aluminium orthophosphate / E. D. Kolb [et el.] // J. Crystal Growth. – 1980. – Vol. 50, iss. 2. – P. 83−92. https://doi.org/10.1109/FREQ.1979.200302

7. Bothe, Jr. J. V. Reactivity of alumina toward phosphoric acid / Jr. J. V. Bothe, P. W. Brown // J. Am. Ceram Soc. – 1993. – Vol. 76, iss. 9. – P. 2353–2358. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07776.x

8. Гребенько, Н. В. Влияние условий получения фосфатов алюминия на их физико-химические свойства / Н. В. Гребенько, Л. С. Ещенко, М. И. Кушель // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т. 19, вып. 7. – С. 1070–1073.

9. Гребенько, Н. В. Получение и свойства ортофосфатов алюминия / Н. В. Гребенько, Л. С. Ещенко, В. В. Печковский // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14, вып. 3. – С. 136–140.

10. Ещенко, Л. С. Особенности синтеза высокодисперсных алюмофосфатов состава $AlPO_4 \cdot nH_2O$ / Л. С. Ещенко, О. В. Понятовский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 310–319. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-310-319

11. Eshchenko L. S., Paniatouski A. V. Preparation of microcrystalline hydrated aluminum orthophosphate / L. S. Eshchenko, A.V. Paniatouski // The latest research in modern science: experience, traditions and innovations: Collected scientific articles of the X International scientific conference on February 18–19, Morrisville, NC, USA, 2020. – Lulu Press, Morrisville, NC, USA, 2020. – P. 21–26.

12. Рахеб, И. Синтез микропористых кристаллических фосфатов алюминия / И. Рахеб. – М., 1991. – 205 с.

13. Ширинкин, Н. Г. Физико-химические исследования пересыщенных водных растворов фторида алюминия / Н. Г. Ширинкин, Н. А. Бердышева // Тр. Урал. науч.-исслед. хим. ин-та. – 1978. – № 5. – С. 21–28.

14. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие для вузов / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1996. – 432 с.

15. Лисин, П. А. Структурно-механическая и термодинамическая характеристика биойогурта / П. А. Лисин, О. Н. Мусина, И. В. Кистер // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 1. – С. 54–59.

16. Герасимов, В. В. Неорганические полимерные материалы на основе оксидов кремния и фосфора / В. В. Герасимов. – М.: Стройиздат, 1993. – 295 с.

References

1. Hao T. Electrorheological Fluids. The Non-aqueous Suspensions. 1st ed. Cambridge, Massachusetts, USA, *Elsevier Science*, 2005, vol. 22, 578 p. https://doi.org/10.1016/s1383-7303(05)x8015-2

2. Eshchenko L. S., Ponyatovskii O. V., Korobko E. V., Novikova Z. A. Razrabotka sostavov dispersnykh napolnitelei dlya ERS [Development of compositions of dispersed fillers for ERS]. *Materialy XI Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii «Fullereny i nanostruktury v kondensirovannykh sredakh» [Materials of the international scientific conference "Fullerenes and nanostructures in condensed matte"], 24–26 November, Minsk, 2020.* Minsk, Institut teplo- i massoperenosa imeni natsional'noi akademii nauk Belarusi, 2020, pp. 75–81 (in Russian).

3. Eshchenko L. S., Korobko E. V., Paniatouski A. V. Preparation and electrorheological properties of anhydrous aluminum orthophosphate. *Inorganic Materials*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 75–80. https://doi.org/10.1134/S0020168523010077

4. Kniep R. Orthophosphates in the ternary system Al_2O_3-P_2O_5-H_2O. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1986, vol. 25, no. 6, pp. 525−534. https://doi.org/10.1002/anie.198605251

5. Kolb E. D., Grenier J. C., Laudise R. A. Solubility and Growth of $A1PO_4$ in a hydrothermal solvent: HCl. *Journal of Crystal Growth*, 1981, vol. 51, iss. 2, pp. 178−182. https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90299-2

6. Kolb E. D., Barns R. L., Laudise R. A., Grenier J. C. Solubility, crystal growth and perfection of aluminium orthophosphate. *Journal of Crystal Growth*, 1980, vol. 50, iss. 2, pp. 83−92. https://doi.org/10.1109/FREQ.1979.200302

7. Bothe Jr. J. V., Brown P. W. Reactivity of alumina toward phosphoric acid. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, iss. 9, pp. 2353–2358. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07776.x

8. Greben'ko N. V., Eshchenko L. S., Kushel' M. I. Vliyanie uslovii polucheniya fosfatov alyuminiya na ikh fiziko-khimicheskie svoistva [Influence of conditions for obtaining aluminum phosphates on their physicochemical properties]. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian jornal of chemistry and chemical technology*, 1976, vol. 19, iss. 7, pp. 1070–1073 (in Russian).

9. Greben'ko N. V., Eshchenko L. S., Pechkovskii V. V. Poluchenie i svoistva ortofosfatov alyuminiya [Preparation and properties of aluminum orthophosphates]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy = Proceedings of the NAS of the USSR. Inorganic materials*, 1978, vol. 14, iss. 3, pp. 136–140 (in Russian).

10. Eshchenko L. S., Paniatouski A. V. Features of the synthesis of highly dispersed alumophosphates $AlPO_4 \cdot nH_2O$. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2021, vol. 57, no. 3, pp. 310–319 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-310-319

11. Eshchenko L. S., Paniatouski A. V. Preparation of microcrystalline hydrated aluminum orthophosphate. *In: The latest research in modern science: experience, traditions and innovations: Collected scientific articles of the X International scientific conference on February 18–19, Morrisville, NC, USA, 2020.* Lulu Press, Morrisville, NC, USA, 2020, pp. 21–26.

12. Rakheb I. Sintez mikroporistykh kristallicheskikh fosfatov alyuminiya [Synthesis of microporous crystalline aluminum phosphates]. Ph. D. thesis. Moscow, 1991, 205 p.

13. Shirinkin N. G., Berdysheva N. A. Fiziko-khimicheskie issledovaniya peresyshchennykh vodnykh rastvorov ftorida alyuminiya [Physico-chemical studies of supersaturated aqueous solutions of aluminum fluoride] // *Trudy ural'skogo nauchno-issledovatel'skogo khimicheskogo instituta = Proceedings of the Ural Chemical Research Institute*, 1978, no. 5, pp. 21–28,. (in Russian).

14. Geller B. E., Geller A. A., Chirtulov V. G. Prakticheskoe rukovodstvo po fizikokhimii voloknoobrazuyushchikh polimerov: Uchebnoe posobie dlya vuzov [Practical guide to the physicochemistry of fiber-forming polymers: Textbook for universities]. 2nd ed. Moscow, Khimiya = Chemistry Publ., 1996, 432 p.

15. Lisin P. A., Musina O. N., Kister I. V. Strukturno-mekhanicheskaya i termodinamicheskaya kharakteristika bioiogurta [Structural-mechanical and thermodynamic characteristics of bio-yogurt]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv = Food Processing. Techniques and Technology*, 2014, no. 1, pp. 54–59 (in Russian).

16. Gerasimov V. V. Neorganicheskie polimernye materialy na osnove oksidov kremniya i fosfora [Inorganic polymer materials based on silicon and phosphorus oxides]. Moscow, Stroiizdat Publ., 1993, 295 p. (in Russian).

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Понятовский Олег Витальевич – магистр, аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: oleg.ponyatovskiy@gmail.com

Information about the authors

Eshchenko Lyudmila S. – D. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Paniatouski Aleh V. – M. Sc., Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oleg.ponyatovskiy@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOID CHEMISTRY

УДК 532.61.08
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-129-135

Поступила в редакцию 27.06.2023
Received 27.06.2023

С. В. Буча, Е. В. Воробьёва, Ю. В. Липай, П. Д. Воробьёв, Н. П. Крутько, М. А. Астахова, Г. В. Бондарева

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ЖИДКОСТЬ–ВОЗДУХ

Аннотация. Изучены поверхностные свойства систем на основе аминов и (со)полимеров акриламида в зависимости от молекулярно-структурного строения компонентов в водных и солевых (хлорид натрия) растворах. Для систем аминов с анионным сополимером акриламида обнаружено изменение формы изотермы поверхностного натяжения. Тенденция к изменению поверхностных свойств усиливается в системах с анионным сополимером акриламида, алифатическим амином и в присутствии низкомолекулярного электролита.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амины, сополимеры акриламида, полиакриламид, поверхностное натяжение, адсорбционный слой, низкомолекулярный электролит

Для цитирования. Поверхностные свойства систем на основе аминов и (со)полимеров акриламида на границе раздела фаз жидкость–воздух / С. В. Буча [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 129–135. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-129-135

S. V. Bucha, E. V. Vorobieva, Yu. V. Lipai, P. D. Vorobiev, N. P. Krutko, M. A. Astakhova, H. V. Bondarava

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SURFACE PROPERTIES OF SYSTEMS BASED ON AMINES AND (CO)POLYMERS OF ACRYLAMIDE AT THE LIQUID–AIR INTERFACE

Abstract. Surface properties of the systems based on amines and acrylamide (co)polymers have been studied depending on the molecular structure of the components in aqueous and saline (sodium chloride) solutions. For the systems of amines with an anionic acrylamide copolymer, a change in the shape of the surface tension isotherm was found. The tendency to change the surface properties is enhanced in systems with an anionic acrylamide copolymer, aliphatic amine and in the presence of a low molecular weight electrolyte.

Keywords: surfactants, amines, acrylamide copolymers, polyacrylamide, surface tension, adsorption layer, low molecular weight electrolyte

For citation. Bucha S. V., Vorobieva E. V., Lipai Yu. V., Vorobiev P. D., Krutko N. P., Astakhova M. A., Bondarava H. V. Surface properties of systems based on amines and (co)polymers of acrylamide at the liquid–air interface. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 129–135 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-129-135

Введение. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие в межфазном слое на границах раздела фаз. Поверхностные явления, такие как смачивание, адсорбция, седиментация, коагуляция, флокуляция, широко распространены в химической технологии для получения пенообразующих и эмульгирующих композиций, стабилизации дисперсных систем в биомедицине, биотехнологии, флотационном обогащении руд, а также в пищевой, текстильной промышленности и т. д. Как правило, эффективность гетерогенных процессов возрастает с увеличением

поверхности контакта фаз, в связи с чем системы переводят в состояние суспензий, порошков, эмульсий, аэрозолей. Ряд технологических процессов связан с пенообразованием и формированием пен как лиофобной дисперсии газа в жидкости в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и определяется адсорбцией молекул ПАВ на поверхности раздела фаз жидкость–воздух [1–4].

В технологиях флотационного обогащения полезных ископаемых, в частности полиминеральных руд, наряду с катионными ПАВ (амины различного молекулярного строения) применяются высокомолекулярные (со)полимеры акриламида [5, 6]. При этом не учитывается возможность взаимодействия компонентов по типу комплексообразования, обнаруженного для ряда систем ПАВ–полимер [7], и не рассматривается влияние (со)полимеров акриламида на поверхностные свойства аминосодержащих ПАВ на границе раздела фаз жидкость–воздух. Для решения проблемы повышения эффективности флотационного извлечения калиевых солей из руды важной является оценка возможности направленного регулирования поверхностных свойств аминосодержащих ПАВ, которые зависят от условий формирования поверхностного слоя в присутствии полимеров различной природы и низкомолекулярного электролита.

Несмотря на значительное количество научных публикаций, в которых рассматриваются вопросы влияния полимеров на свойства ПАВ [7–9], и сведений о практическом использовании аминов в процессах обогащения минеральных руд, убедительных экспериментальных данных или теоретических расчетов, объясняющих процессы, происходящие при взаимодействии полимеров с ПАВ в водных и солевых растворах на границе раздела фаз жидкость–воздух, в литературе недостаточно.

В настоящей статье излагаются результаты исследования поверхностных свойств бинарных систем на основе аминов и (со)полимеров акриламида на границе раздела фаз жидкость–воздух в зависимости от молекулярно-структурного строения ПАВ и полимера и состава среды.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали амины с различным молекулярно-структурным строением: алифатический (хлорид алкиламмония, ААл); циклический (алкилморфолин, АЦ) и ароматический (бензетония хлорид, ААр) с углеводородным радикалом, содержащим 14–20 атомов углерода, которые применяются в процессах флотации [6].

В работе использовали сополимеры акриламида – анионный (А), катионный (К) и неиногенный полиакриламид (Н) с молекулярной массой $(12–14) \cdot 10^6$ («Дегусса», РФ). Анионный А представляет собой сополимер акриламида с акрилатом натрия, К – сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида. Содержание ионогенных групп в сополимерах акриламида составляет около 30 % от общего числа функциональных групп.

В качестве систем использовались водный и солевой (хлорид натрия, 4М) растворы с концентрацией ПАВ в диапазоне $2{,}38 \cdot 10^{-7}$ – 2 (%) в присутствии сополимера акриламида с постоянной концентрацией 0,1 %.

Поверхностное натяжение растворов определяли полустатическим методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) на процессорном тензиометре Kruss (Германия) в автоматическом режиме с точностью ± 0,3 мН/м. Расчет данных осуществлялся с использованием программного обеспечения LabDesk™ (Kruss, Германия). Полученные экспериментальные данные применяли для построения изотерм поверхностного натяжения σ (Ln C) и расчета предельной адсорбции (Г), критической концентрации мицеллообразования (ККМ), критической концентрации ассоциации, свободной энергии мицеллообразования (ΔФm), плотности упаковки молекул в поверхностном слое (Sm) на границе раздела фаз жидкость–воздух.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов, содержащих анионный сополимер (концентрация 0,1 %) и амин (алифатический или циклический). В системе на основе полимера и ААр поверхностное натяжение растворов не исследовали, поскольку как в водной, так и в солевой среде происходит образование нерастворимых ассоциатов анионного полиэлектролита с амином.

На изотермах (см. рис. 1) можно выделить участки плато и области понижения поверхностного натяжения. При некоторой концентрации, которую принято называть критической концентрацией ассоциации (агрегации) [10, 11], вследствие взаимодействия молекул ПАВ и поли-

мера, поверхностная активность ПАВ не увеличивается, и поверхностное натяжение остается постоянным. При насыщении полимерной цепи молекулами ПАВ и увеличении концентрации ПАВ поверхностное натяжение уменьшается до достижения ККМ, после чего в растворе начинают формироваться мицеллы ПАВ. Для таких систем ККМ определяется интенсивностью образования не только мицелл ПАВ, но и мицеллярных ассоциатов «ПАВ – полимер».

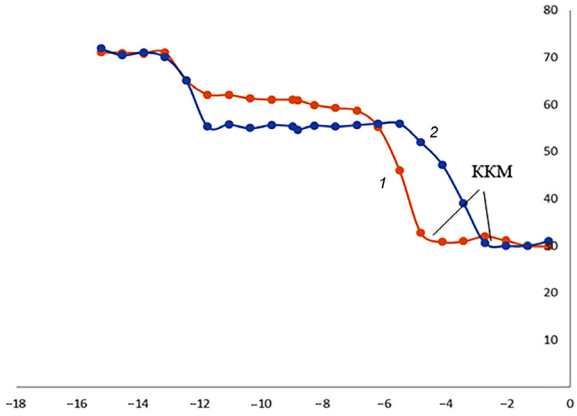


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водного раствора системы на основе анионного сополимера и аминов: АЦ (*1*) и ААл (*2*)

Fig. 1. Surface tension isotherms of an aqueous solution system based on anionic copolymer and amines: CA (*1*) and AlA (*2*)

Мицеллообразование ПАВ в присутствии полимера характеризуется рядом особенностей. Подобно адсорбции процесс мицеллообразования протекает самопроизвольно, то есть с уменьшением энергии Гиббса. Силы когезии между полярными молекулами воды значительно выше, чем силы взаимодействия между углеводородными цепями ПАВ и водой. В связи с этим процессы, связанные с переходом углеводородных радикалов из воды в близкую по полярности фазу, энергетически выгодны [1]. В растворах с концентрацией ПАВ ниже ККМ стремление системы к убыли свободной энергии удовлетворяется за счет перехода молекул ПАВ в поверхностный слой и перехода углеводородных радикалов из воды в неполярную фазу. При полном насыщении адсорбционного слоя такая возможность исчерпывается. С дальнейшим повышением концентрации ПАВ минимизация энергии Гиббса может быть реализована лишь за счет структурных изменений в объеме раствора, то есть путем образования мицелл ПАВ и ассоциатов «ПАВ – полимер» [12, 13].

Наличие на изотермах области понижения поверхностного натяжения после перегиба, соответствующего критической концентрации ассоциации (агрегации), и плато (см. рис. 1) определяется тем, что на поверхности раздела фаз жидкость–воздух адсорбируются не только молекулы ПАВ, но и ассоциаты «ПАВ–полимер», гидрофобность которых возрастает вследствие нейтрализации заряженных групп ионогенных компонентов. В этом случае на межфазной границе образуется смешанный адсорбционный слой из ассоциатов и молекул ПАВ [9, 14].

Как следует из табл. 1, формирование смешанного адсорбционного слоя и поверхностные характеристики водных систем зависят от молекулярно-структурного строения аминов. ККА для системы «полимер–АЦ» выше в 1,2 раза, поверхностная активность и предельная адсорбция – в 1,4 и 1,8 раза соответственно по сравнению с системой «полимер–ААл», что способствует увеличению плотности упаковки в поверхностном слое. Исходя из полученных данных можно предположить, что ассоциаты анионного сополимера с АЦ в большей степени формируются на границе раздела фаз, тогда как с ААл – в объеме раствора.

Таблица 1. **Поверхностные характеристики систем на основе аминов и анионного сополимера в водном и солевом (NaCl) растворах**

Table 1. **Surface characteristics of systems based on amines and anionic copolymer in aqueous and saline (NaCl) solutions**

Параметры системы	Система «ПАВ–А»			
	Водный раствор		Раствор NaCl	
	Вид амина			
	АЦ	ААл	АЦ	ААл
ККА · 10^5, %	1,55	1,31	0,76	0,72
ККМ · 10^3, %	2,9	10,1	15,1	62,5
Поверхностная активность G · 10^7, Дж·м/моль	1,9	1,4	5,4	3,9
Предельная адсорбция Г · 10^4, моль/м^2	5,86	3,21	9,47	5,24
Плотность упаковки, Sm · 10^{21}, м^2	5,16	6,84	3,17	3,75

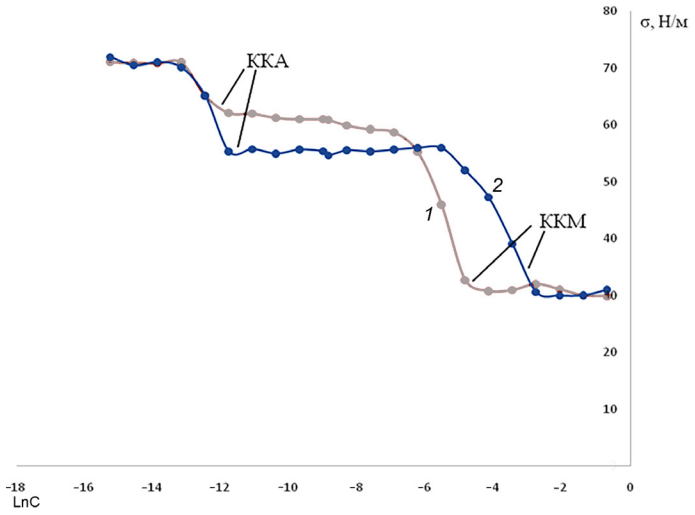


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения солевого раствора системы на основе анионного сополимера и аминов: АЦ (*1*) и ААл (*2*)

Fig. 2. Surface tension isotherms of a salt solution of a system based on an anionic copolymer and amines: CA (*1*) and AlA (*2*)

Форма изотерм поверхностного натяжения системы на основе аминов и анионного сополимера в растворе хлорида натрия (рис. 2) в целом аналогична форме кривых, полученных в водном растворе. Это свидетельствует о том, что в солевом растворе ПАВ и полимер образуют ассоциаты, как и в водном растворе. Вследствие экранирования заряженных групп ионами электролита и компактизации полимерных цепей вероятность электростатического притяжения катионного ПАВ и анионного полиэлектролита уменьшается, однако вклад дисперсионных сил и гидрофобных связей между углеводородными группами ПАВ и неполярными сегментами полимера остается высоким.

Существует модель структуры адсорбционного слоя на межфазной границе, состоящего из монослоя ПАВ со связанными растянутыми, а в солевом растворе – «скрученными» цепями полиэлектролита [14, 15]. Учитывая обнаруженное сходство формы изотерм в водном и солевом растворах, можно предположить, что образование ассоциатов между катионным ПАВ и анионным полиэлектролитом происходит как в объеме раствора, так и на поверхности раздела фаз, при этом поверхностное натяжение мало зависит от конформационных изменений в поверхностном слое.

В солевом растворе по сравнению с водным ККА уменьшается в 1,8–2,0 раза (табл. 1), то есть образование ассоциатов «ПАВ–полимер» начинается при более низкой концентрации ПАВ. Присутствие неорганического электролита приводит к повышению поверхностной активности ассоциатов в среднем в 2,8 раза, предельной адсорбции – в 1,6 раза. ККМ солевого раствора увеличивается в 5–6 раз по сравнению с водным.

Изменение параметров адсорбционного слоя можно объяснить тем, что в солевом растворе возрастает тенденция образования ассоциатов «ПАВ–полимер» в поверхностном слое. Уменьшение плотности упаковки ассоциатов в поверхностном слое в среднем в 1,6 раза в солевом растворе по сравнению с водным обусловлено изменением структуры ассоциатов. Повышение поверхностной активности для системы, содержащей полимер и АЦ, по сравнению с АЛ указывает на рост концентрации ассоциатов на межфазной границе или на увеличение их размеров.

В отличие от системы с анионным сополимером изотермы поверхностного натяжения смеси аминов с неионогенным или катионным полимером по форме близки к изотермам ПАВ. Рассчитанные поверхностные характеристики водных растворов ПАВ и систем на основе ПАВ и полимеров (табл. 2) свидетельствуют о том, что поверхностная активность ПАВ уменьшается в ряду ААр → АЦ → ААл при переходе от ААр к АЦ в 1,8 раза, от АЦ к ААл – в 4,4 раза. Для бинарных систем G мало зависит от природы полимера и уменьшается в том же ряду при переходе от систем «ПАВ–полимер» с ААр к АЦ в среднем в 3 раза и к ААл – в 2,4 раза.

Предельная адсорбция в водных растворах ПАВ уменьшается в ряду аминов ААр → АЦ → ААл при переходе от ААр к АЦ в 1,1 раза, от АЦ к ААл – в 1,3 раза. В системе с сополимером адсорбция мало зависит от природы полимера и уменьшается при переходе от ААр к АЦ и ААл в 1,1–1,2 раза.

Значения ККМ, ΔФm и Sm водных растворов ПАВ увеличиваются при переходе от ААр к АЦ и ААл.

По сравнению с аминами поверхностная активность бинарных систем уменьшается в среднем в 2,8 раза для водных и в 3,1 раза для солевых растворов. Адсорбция бинарных систем снижается в 1,2–1,6 раза. Уменьшение ККМ бинарных систем в 1,6–2 раза по сравнению с аминами может быть обусловлено образованием молекулами ПАВ мицеллоподобных кластеров вдоль полимерной цепи за счет гидрофобных взаимодействий алкильных цепей с неполярными группами полимера [7, 13].

Таблица 2. **Поверхностные характеристики водных растворов ПАВ и систем на основе ПАВ и полимеров**

Table 2. **Surface characteristics of aqueous solutions of surfactants and systems based on surfactants and polymers**

Исследуемая система	ПАВ	ККМ · 10^5, %	G · 10^5 Дж · м/моль	Г · 10^4 моль/м^2	ΔФm · 10^4	Sm · 10^{21}, м^2
ПАВ без полимера	АР	4,15	9,39	9,03	–2,29	1,84
	АЦ	7,47	4,84	8,27	–2,16	2,0
	АЛ	32,8	1,09	6,24	–1,82	2,17
ПАВ–Н	АР	3,89	2,34	7,04	–2,47	2,35
	АЦ	4,99	1,90	6,78	–2,06	2,45
	АЛ	12,40	1,27	5,89	–2,04	2,82
ПАВ–К	АР	2,92	2,36	6,96	–2,47	2,39
	АЦ	6,42	1,91	6,12	–2,32	2,71
	АЛ	14,50	1,32	5,72	–2,01	2,91

Отсутствие ККА на изотермах поверхностного натяжения систем на основе аминов и неионогенного или катионного полимеров в отличие от анионного сополимера, с одной стороны, может свидетельствовать о том, что в системе не образуются ассоциаты. С другой стороны, изменение поверхностных свойств бинарной системы по сравнению с ПАВ (уменьшение поверхностной активности, адсорбции ПАВ, ККМ) показывает возможность взаимодействия молекул ПАВ и полимера, а также формирования смешанного адсорбционного слоя из молекул ПАВ и полимера на поверхности раздела фаз.

Как видно из табл. 3, в присутствии неорганического электролита поверхностная активность и адсорбция бинарных систем «ПАВ–Н» и «ПАВ–К» возрастают, следовательно, увеличивается плотность упаковки молекул в поверхностном слое Sm.

Таблица 3. **Поверхностные характеристики солевых (NaCl) растворов ПАВ и систем на основе ПАВ и полимеров**

Table 3. **Surface characteristics of salt (NaCl) solutions of surfactants and systems based on surfactants and polymers**

Исследуемая система	ПАВ	ККМ · 10^5 %	G · 10^5 Дж·м/моль	Г · 10^4 моль/м^2	ΔФm · 10^4	Sm · 10^{21}, м^2
ПАВ без полимера	АР	3,63	12,65	14,31	–2,32	1,16
	АЦ	4,53	5,17	13,22	–2,27	1,25
	АЛ	15,30	1,19	10,39	–1,99	1,59
ПАВ–Н	АР	2,82	2,47	10,32	–2,21	3,01
	АЦ	3,09	2,08	8,95	–1,92	3,17
	АЛ	9,41	1,64	7,51	–1,84	4,65
ПАВ–КС	АР	1,95	2,59	8,32	–2,16	4,72
	АЦ	3,89	1,99	7,05	–1,88	5,14
	АЛ	8,91	1,52	6,51	–1,79	9,29

В солевой среде значения ККМ, ΔФm уменьшаются, то есть влияние неорганического электролита равноценно повышению олеофильности молекул ПАВ и их ассоциатов с полимером. Изменение поверхностных характеристик больше выражено для систем с алифатическим амином, что может быть связано с большей степенью его взаимодействия с полимером вследствие линейного строения молекул алифатического амина.

Заключение. В растворах аминосодержащих ПАВ на границе раздела жидкость–воздух поверхностная активность и адсорбция уменьшаются, а значения ККМ, ΔФm и Sm увеличиваются при переходе от ароматического (бензетония хлорид) к циклическому (алкилморфолин) и алифатическому (хлорид алкиламмония) ПАВ и в солевых растворах (NaCl) по сравнению с водными.

Для систем аминов с анионным сополимером акриламида обнаружено изменение формы изотермы поверхностного натяжения и появление на ней излома и участка плато, что свидетельствует о взаимодействии ПАВ и полиэлектролита и образовании на межфазной границе смешанного адсорбционного слоя из молекул ПАВ и ассоциатов ПАВ с полимером.

Уменьшение поверхностной активности, адсорбции и ККМ бинарных систем аминосодержащих ПАВ с неионогенным полиакриламидом и катионным сополимером акриламида по сравнению с ПАВ в 1,2–2,8 раза для водных и 1,6–3,1 раза для солевых растворов одновременно с увеличением плотности упаковки в поверхностном слое указывает на взаимодействие ПАВ с полимером и образование ассоциатов на межфазной границе.

Список использованных источников

1. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учеб. для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2023. – 444 с.

2. Можейко, Ф. Ф. Регулирование пенообразования поверхностно-активных веществ в растворах неорганических электролитов / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 37–45.

3. Ramos, J. Cationic polymer nanoparticles and nanogels: From synthesis to biotechnological applications / J. Ramos, J. Forcada, R. Hidalgo-Alvarez // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 367–428.

4. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей / В. А. Волков [и др.] // Хим. волокна. – 2008. – № 2. – С. 34–40.

5. Авдохин, В. М. Основы обогащения полезных ископаемых: в 2 т. / В. М. Авдохин – М.: Изд-во Моск. гос. горного ун-та: Горная кн., 2008. – Т. 1: Обогатительные процессы. – 417 с.

6. Титков, С. Н. Технология и физико-химические особенности флотации водорастворимых минералов / С. Н. Титков // Обогащение руд. – 2002. – № 1. – С. 10–15.

7. Kronberg, B. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers / B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman. – Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 496 p.

8. Ritacco, H. Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge: Surface Tension, Surface Rheology, and Electrical Birefringence Studies / H. Ritacco, D. Kurlat, D. Langevin // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, № 34. – P. 9146–9158.

9. Taylor, D. J. F. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface / D. J. F.Taylor, R. K. Thomas, J. Penfold // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 132, № 2. – P. 69–110.

10. Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants / N. Jain [et al.] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – P. 8496–8503.

11. Polymer-surfactant systems in bulk and at fluid interfaces / E. Guzmán [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – Vol. 233. – P. 38–64.

12. Noskov, B. A., Kinetics of adsorption from micellar solutions / B. A. Noskov // Adv. Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 95, № 1. – P. 237–293.

13. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

14. Jain, N. J. Study of Adsorbed Monolayers of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte at the Air-Water Interface / N. J. Jain, P.-A. Albouy, D. Langevin // Langmuir. – 2003. – Vol. 19, № 14. – P. 5680–5690.

15. Pojjaźk, K. Effect of salt on the equilibrium and nonequilibrium features of polyelectrolyte/surfactant association / K. Pojjaźk, E. Bertalanits, R. Meźszaźros // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, № 15. – P. 9139–9147.

References

1. Schukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. *Colloid chemistry: a textbook for universities.* 7th ed., rev. and exp. Moscow, Yurayt Publ., 2023. 444 p. (in Russian).

2. Mozheyko F. F., Dikhtievskaya L. V., Gancharik I. I., Shevchuk V. V. Regulation of surfactant foaming in solutions of inorganic electrolytes. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 1, pp. 37–45 (in Russian).

3. Ramos J., Forcada J., Hidalgo-Alvarez R. Cationic polymer nanoparticles and nanogels: From synthesis to biotechnological applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 367–428.

4. Volkov V. A., Schukina E. L., Amarlui A., Ageev A. A., Kukleva K. K., Eleev A. F. Molecular stratification nanotechnology in antiadhesive modification of fabric fibers. *Himicheskie volokna = FibRE Chemistry*, 2008, no. 2, pp. 34–40. (in Russian)

5. Avdokhin V. M. *Fundamentals of mineral processing*: in 2 volumes. Moscow: Publishing house of the Moscow State Mining University, publishing house "Gornaya kniga", 2008, vol. 1: Enrichment processes. 417 p. (in Russian)

6. Titkov S. N. Technology and physical and chemical features of flotation of water-soluble minerals. *Obogashhenie rud = Enrichment of ores*, 2002, no. 1, pp. 10–15 (in Russian)

7. Kronberg B., Holmberg K., Lindman B. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers.* Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons, Inc., 2014. 496 p.

8. Ritacco H., Kurlat D., Langevin D. Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge: Surface Tension, Surface Rheology, and Electrical Birefringence Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 34, pp. 9146–9158.

9. Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 132, no. 2, pp. 69–110.

10. Jain N., Trabelsi S., Guillot S., McLoughlin D., Langevin D., Letellier P., Turmine M. Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 8496–8503.

11. Guzmán E., Llamas S., Maestro A., Fernández-Peña L., Akanno A., Miller R., Ortega F., Rubio R. G. Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 233, pp. 38–64.

12. Noskov B. A., Kinetics of adsorption from micellar solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 95, no. 1, pp. 237–293.

13. Holmberg K., Kronberg B., Jönsson B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions.* Moscow, BINOM. Knowledge Laboratory, 2007. 28 p. (in Russian)

14. Jain N. J., Albouy P.-A., Langevin D. Study of Adsorbed Monolayers of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte at the Air−Water Interface. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 14, pp. 5680–5690.

15. Pojjaźk K., Bertalanits E., Meźszaźros R. Effect of salt on the equilibrium and nonequilibrium features of polyelectrolyte/surfactant association. *Langmuir*, 2011, vol. 27, no. 15, pp. 9139–9147.

Информация об авторах

Буча Светлана Васильевна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Воробьёва Елена Викторовна – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Липай Юлия Владимировна – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Воробьев Павел Дмитриевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Крутько Николай Павлович – академик, доктор химических наук, профессор, генеральный директор. ГНПО «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@ igic.bas-net.by

Астахова Марина Александровна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marina88ama@gmail.com

Бондарева Галина Валерьевна – кандидат химических наук, ученый секретарь. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1, Республика Беларусь). E-mail: secretar@ igic.bus-net.by

Information about the authors

Bucha Sviatlana V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com

Vorobieva Elena V. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Lipai Yuliya V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Vorobiev Pavel D. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Krutko Nikolay P. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General. State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Astakhova Marina A. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marina88ama@gmail.com

Bondarava Halina V. – Ph. D. (Chemistry), Scientific Secretary. Institute of General and of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: secretar@ igic.bus-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.773.13; 544.722
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-136-144

Поступила в редакцию 20.06.2023
Received 20.06.2023

А. С. Письменская, В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, В. Г. Шкадрецова

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ АЭРОСИЛА, ДИОКСИДА ТИТАНА И КИЗЕЛЬГУРА МЕТОДОМ СМАЧИВАНИЯ АГЕНТОМ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Аннотация. Исследованы условия функционализации микро-, нанопорошков аэросила, диоксида титана и кизельгура путем смачивания их жидким гидрофобизирующим агентом (тетраэтоксисилан) и придания им фобно/фильных свойств. С применением ИК-спектроскопии, дериватографии, сканирующей электронной микроскопии и ξ-метрии исследован механизм взаимодействия тетраэтоксисилана с поверхностью указанных порошков и их морфология. Для всех модифицированных таким образом порошков характерно негомогенное распределение частиц с различными уровнями агрегации: преимущественно микрометрическая популяция частиц (кизельгур), образование микрометрического размера в сочетании с нанокластерами (аэросил, диоксид титана). Разбавленные суспензии функционализированных порошков во фторированном лаке были использованы для гидрофобизации поверхностей стекла, алюминия и стали. Наиболее высокое значение краевого угла смачивания водой (156°) наблюдалось для покрытий по алюминию, полученных с использованием композиции, содержащей функционализированный аэросил.

Ключевые слова: функционализация, гидрофобные свойства, аэросил, диоксид титана, кизельгур, тетраэтоксисилан, смачивание, морфология, краевой угол смачивания

Для цитирования. Функционализация порошков аэросила, диоксида титана и кизельгура методом смачивания агентом с низкой поверхностной энергией и исследование их свойств) / А. С. Письменская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 136–144. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-136-144

A. S. Pismenskaya, V. D. Koshevar, I. P. Kajuro, V. G. Shkadretsova

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

FUNCTIONALIZATION OF AEROSIL, TITANIUM DIOXIDE AND DIATOMACEOUS EARTH POWDERS BY WETTING WITH A LOW SURFACE ENERGY AGENT, AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Abstract. The conditions for functionalization of micro- and nanopowders of aerosil, titanium dioxide and diatomaceous earth by wetting them with a liquid hydrophobic agent (tetraethoxysilane) and giving them fobno/philic properties are investigated. Using infrared spectroscopy, derivatography, scanning electron microscopy, and ξ-metry, the mechanism of tetraethoxysilane interaction with the surface of these powders and their morphology were studied. All powders thus modified are characterized by a non-homogeneous distribution of particles with different aggregation levels: predominantly micrometer-sized particle population (diatomaceous earth), micrometer-sized formation combined with nanoclusters (aerosil, titanium dioxide). Diluted suspensions of functionalized powders in fluorinated varnish were used for hydrophobization of glass, aluminum, and steel surfaces. The highest value of the water wetting edge angle (156°) was observed for aluminum coatings obtained using a composition containing functionalized aerosil.

Keywords: functionalization, hydrophobic properties, aerosil, titanium dioxide, diatomaceous earth, tetraethoxysilane, wetting, morphology, edge wetting angle

For citation. Pismenskaya A. C., Koshevar V. D., Kajuro I. P., Shkadretsova V. G. Functionalization of aerosil, titanium dioxide and diatomaceous earth powders by wetting with a low surface energy agent, and study of their properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 136–144 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-136-144

Введение. Создание и использование объемных супергидрофобных покрытий представляют собой новый (третий) этап супергидрофобных технологий. Успешное развитие исследований в данном направлении не только сделает супергидрофобные покрытия гораздо более долговечными, но и расширит область их применения в совершенно новых сферах практики. В этом плане привлекают значительное внимание гибридные системы, например, на основе силоксанов/

оксидов, фторсиланов/оксидов [1–4] благодаря хорошей способности их влиять на поверхностную энергию и смачиваемость материалов и покрытий. Так, диоксид кремния (SiO_2) ввиду особой химии поверхности является гидрофильным, а его нано- и микротекстурированная поверхность, вероятно, будет супергидрофильной и будет прекрасно смачиваться водой. Краевой угол смачивания будет равен 0°. Если частицы SiO_2 полностью функционализировать воздействием на них гидрофобных соединений с малой поверхностной энергией, то они могут стать супергидрофобными и не будут вообще смачиваться водой. Если же их функционализировать только частично, то каждая частица SiO_2 может одновременно иметь как супергидрофобную, так и супергидрофильную часть поверхности. При взаимодействии капель воды с этими частицами формируется своего рода водный мрамор – такое состояние, когда капли воды смачивают супергидрофильные поверхности частиц и не смачивают супергидрофобные части. Сам «водный мрамор», в котором частицы SiO_2 взаимодействуют между собой по гидрофильным участкам поверхности, не будет смачиваться другими каплями воды по супергидрофобной поверхности, образуя после испарения воды супергидрофобную пористость по всему объему.

Для того чтобы создать такую же фобную/фильную систему, но с эффектом «мраморной смолы» (рис. 1), в обычной лакокрасочной системе нужно воссоздать ту же самую двойственную природу притяжения и отталкивания супергидрофобного и одновременно супергидрофильного SiO_2. Одним из путей достижения эффекта отталкивания и эффекта адгезии частиц является применение инертных растворителей, например флоуринерта 3M [5]. Если SiO_2 сначала смочить с использованием инертного растворителя с низкой поверхностной энергией, то растворитель может эффективно защитить его от полного обволакивания краской, при этом сохраняя поры и некоторые участки свободными. Когда инертный растворитель полностью испаряется и такие особые краски затвердевают, то получается объемная супергидрофобная краска, обладающая как микропористостью, так и нанопористостью по всему объему (рис. 2).

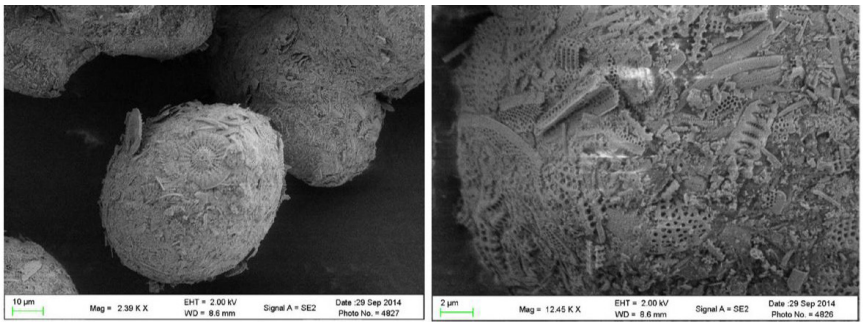
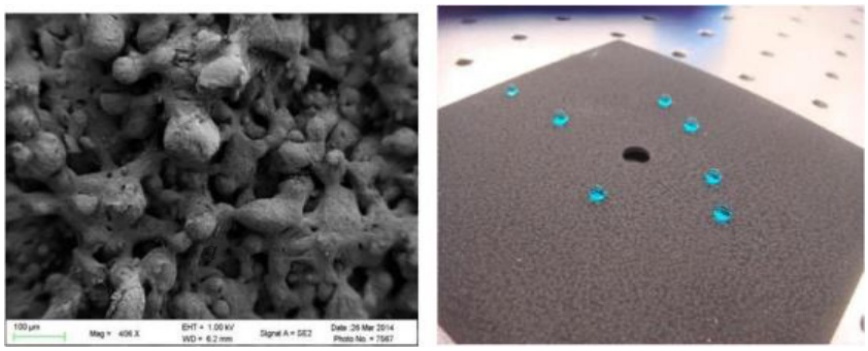


Рис. 1. «Мраморные смолы» и изображение их крупным планом [5]

Fig. 1. «Resin marbles» and their close-up image [5]



a *b*

Рис. 2. Объемная микропористая структура порошкового покрытия (*a*) и вид капель воды на поверхности такого покрытия (*b*) [5]

Fig. 2. Volumetric microporous structure of the powder coating (*a*) and the view of water droplets on the surface of such a coating (*b*) [5]

Цель настоящего исследования – функционализация неорганических микро-, нанопорошков методом смачивания пропиткой с использованием агентов с низкой поверхностной энергией для придания им мозаичной фобно/фильной поверхности и изучение их свойств.

Материалы и методы исследования. Три вида микро- и наночастиц (аэросил 380 HL (Китай, содержание SiO_2 – 99,8 %, удельная поверхность – 380 м^2/г, средний размер частиц – 0,05 мкм, насыпная плотность 60 г/л); диоксид титана рутильной формы (TiO_2) (Precheza, Чехия, средний размер частиц – 0,2 мкм, удельная поверхность – 110 м^2/г); кизельгур (ООО «Диамкс», средний размер частиц – 2 мкм, удельная поверхность – 30 м^2/г, насыпная плотность – 300 кг/м^3)) были подвержены функционализации путем смачивания пропиткой гидрофобным агентом тетраэтоксисиланом с химической формулой $C_2H_5O_4$ (ТУ 6-09-3687-79, ООО «Силоксан», марка «ч. д. а.», плотность – 0,9350 г/см^3, температура кипения – 169 °С, рис. 3).

В процессе смачивания используемые порошки были функционализированы молекулами тетраэтоксисилана следующим образом: 1 г порошков был продиспергирован в течение 2 ч при 700 об/мин и 20 °С в 10–20 мл ТЭС с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 10 (IKA-Werke GmbH). Затем порошки были отделены от жидкой среды методом фильтрования на синем фильтре и высушены до постоянного веса при температуре 80 °С. Суспензии порошков методом полива наносили на различные поверхности. Для этого использовали пластины из покрывного стекла размером 26 × 76 × 1 мм, алюминия (деформирующийся сплав марки АД-1Н) и стали (марка Ст 08кп). Все металлические подложки проходили предварительную подготовку: обезжиривание ацетоном, грубая и тонкая шлифовка до зеркального блеска, травление. Для образцов алюминия химическое травление происходило в 1,2 М растворе NaOH при температуре 18 °С в течение 5 мин. Поверхности из стали подвергали химическому травлению в 10%-м растворе HCl при температуре 18 °С в течение 8 мин. Стеклянные пластинки обрабатывали в 30%-м растворе лимонной кислоты в течение 30 мин. Окончательная стадия подготовки всех подложек включала их промывку дистиллированной водой и сушку при температуре 80 °С в течение 60 мин. Для определения углов смачивания функционализированных порошков готовили их 2%-е дисперсии в 5%-м растворе фторированного лака ЛФ-32ЛН (ООО «Спец ЛКМ»). Для этого использовали фукционализированные порошки аэросила, кизельгура и диоксида титана, имеющие максимальную потерю массы при температуре 400 °С (показание дериватографических кривых). Приготовление раствора лака и суспензий порошков производили с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 10 (IKA-Werke GmbH) при скорости вращения 500 об/мин в течение 15 мин (при получении раствора лака) и 4 ч (при получении суспензии). Суспензии наносили методом полива на подготовленные поверхности, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и подвергали термической обработке в течении 30 мин при 250 °С.

Изменения, происходившие в результате функционализации порошков, исследовали с применением инфракрасного спектрометра M 2000 Series фирмы MTDAC (США) с Фурье-преобразованием в области 400–4000 см$^{-1}$ и с разрешением 4 см$^{-1}$. Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США). Образцы для исследования готовили таблетированием с KBr. Дериватограммы образцов получали на дериватографе Q 1500D (фирма МОМ, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 293–1 173 К в воздушной атмосфере. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия марки «х. ч.». Определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц порошков (ξ-потенциала) проводили на приборе Zetaphoremeter IV (Франция). Диапазон измерения ξ-потенциала – ± 5–80 мВ, погрешность измерений – ± 5 %, длительность измерений – до 300 с, разрешающая способность в светлом поле – 3–50 мкм, объем пробы – 5–50 мл. Значение ξ-потенциала рассчитывали по формуле Гельмгольца–Смолуховского [6]. Для определения краевого угла смачивания использовали гониометр KRUSS DSA 25B (Германия) с диапазоном измерения от 1 до 180°

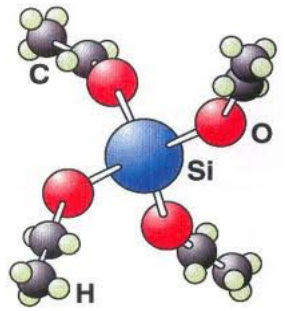


Рис. 3. Структурная формула тетраэтоксисилана

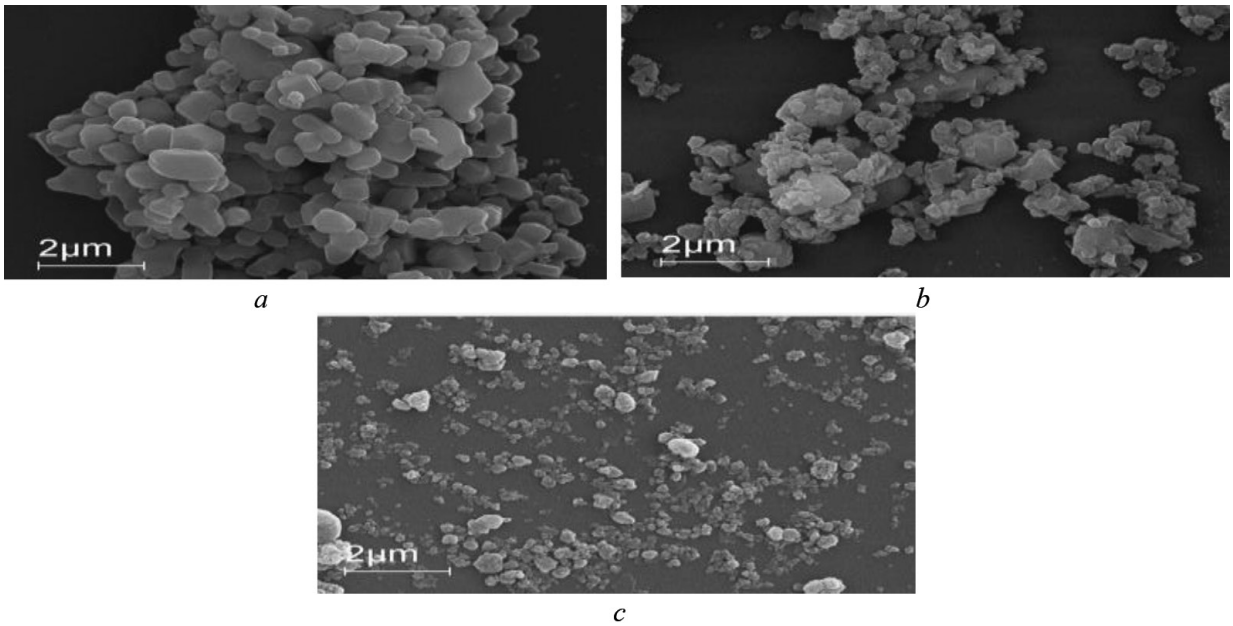
Fig. 3. Structural formula of tetraethoxysilane

и точностью ± 0,1°. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность образца. На каждом образце проводилось не менее пяти измерений на разных участках его поверхности и рассчитывалось среднее арифметическое значение КУС. Размеры частиц и агрегатов определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Результаты и их обсуждение. Перед функционализацией аэросил, диоксид титана и кизельгур проявляли гидрофильные свойства из-за множества гидроксильных групп, существующих на их поверхности. Все функционализированные порошки демонстрировали гидрофобное поведение, разные в значительной степени смачивающие свойства в зависимости от вида порошка и его структурных особенностей (рис. 4).

СЭМ-изображения (см. рис. 4) всех порошков характеризуются негомогенным распределением частиц с разными уровнями их агрегации. Все порошки в основном имеют микрометрические размеры. Кизельгур – наиболее полидисперсный из них. Он состоит из отчетливой популяции частиц микропорядка (рис. 4, *a*). Для диоксида титана (рис. 4, *b*) и особенно для аэросила (рис. 4, *c*) заметно наличие нанокластеров. Размеры частиц и агрегатов, отображенных на СЭМ-микрофотографиях, хорошо коррелируют с распределением размеров частиц в суспензиях, полученных с помощью лазерного фотоседиментометра Nanosizer N4 и Zetaiser Nano S ZEN1600. Агломераты (микрометрических размеров) образуются в результате испарения растворителя. Образец аэросила показывает значительно более низкую тенденцию к формированию агломератов при испарении растворителя и меньший разброс частиц по размерам.

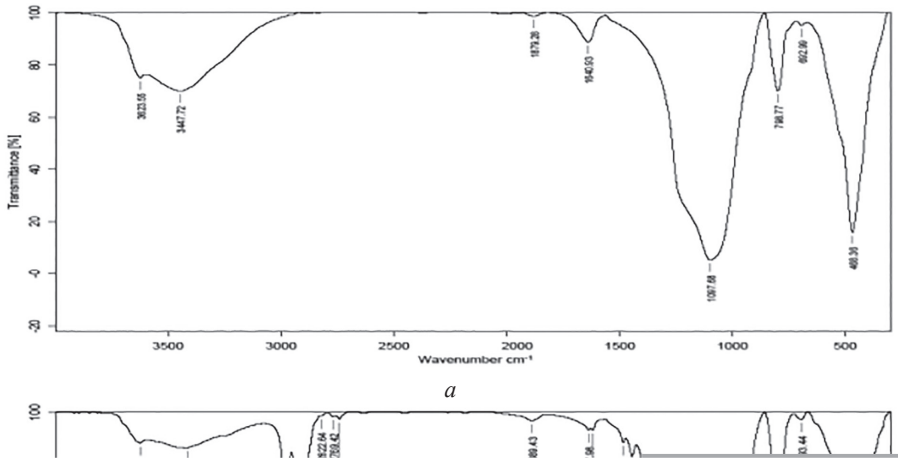
Появление поглощения в области 2 978–2 822 см$^{-1}$ для всех спектров порошков, характерного для валентных колебаний С–Н-связей несимметричных и симметричных групп CH_2,CH_3 тетраэтоксисилана [7] (рис. 5, 6, *b, c*), а также снижение интенсивности поглощения в области колебаний ОН-групп порошков (3 625–2 450 см$^{-1}$), свидетельствуют о взаимодействии гидрофобного агента с их поверхностью. Возможное приобретение исследуемыми порошками гидрофобных свойств объясняется на основе данных ИК-спектроскопии также возникновением хемосорбционных связей между органическими фрагментами и ОН-группами порошков. Более высокая интенсивность пиков, принадлежащих С–Н-связям CH_2,CH_3-групп, взаимодействующим посредством водородных связей с порошками, свидетельствует о достаточно высокой функционализации всех порошков.



a *b* *c*

Рис. 4. Морфология поверхности порошков после функционализации: кизельгур (*a*), диоксид титана (*b*) и аэросил (*c*)

Fig. 4. Surface morphology of powders after functionalization: diatomaceous earth (*a*), titanium dioxide (*b*) and aerosil (*c*)



a

b

c

Рис. 6. ИК-спектры диоксида титана (*a*) и диоксида титана, функционализированного тетраэтоксисиланом в различных условиях: диспергирование 1 г аэросила в 15 мл ТЭС (*b*), 1 г в 20 мл (*c*). Время диспергирования 120 мин при 20 °С

Fig. 6. IR spectra of titanium dioxide (*a*) and titanium dioxide functionalized with tetraethoxysilane in different conditions: dispersion of 1 g of aerosil in 15 ml TES (*b*), 1 g in 20 ml (*c*). Dispersion time was 120 min at 20 °C

Установлено также, что функционализация порошков тетраэтоксисиланом приводит к снижению по абсолютной величине их ξ-потенциала (табл. 1), а это, в свою очередь, свидетельствует о снижении их гидрофильных свойств. Краевые углы смачивания функционализированных тетраэтоксисиланом порошков пропиткой, нанесенных на различные субстраты с использованием данных [8], приведены в табл. 2, а на рис. 8 демонстрируется вид капель воды на поверхности алюминия (*a*), покрытого пленкой из раствора фторированного лака (*b*) и алюминия с пленкой, образующейся после нанесения на него суспензии функционализированного аэросила во фторированном лаке (*c*).

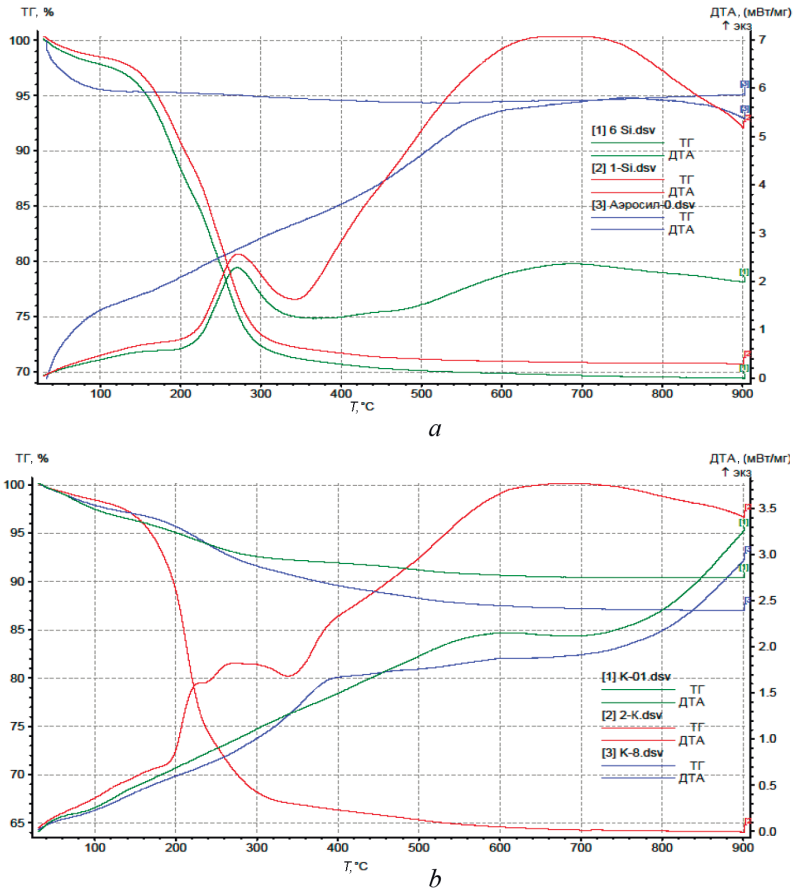


Рис. 7. Дериватограммы аэросила (*a*) и кизельгура (*b*), функционализированных тетраэтоксисиланом в различных условиях: (*a*) 3 – исходный аэросил, 2 – аэросил (1 г диспергирован в 15 мл тетраэтоксисилана), 3 – аэросил (1 г диспергирован в 20 мл тетраэтоксисилана); (*b*) 1 – исходный кизельгур, 2 – кизельгур (1 г диспергировали в 15 мл тетраэтоксисилана), 3 – кизельгур (1 г диспергировали в 10 мл тетраэтоксисилана)

Fig. 7. Derivatograms of aerosil (*a*) and diatomaceous earth (*b*) functionalized with tetraethoxysilane in different conditions: *a*) 3 – initial aerosil, 2 – aerosil (1 g dispersed in 15 ml tetraethoxysilane), 3 – aerosil (1 g dispersed in 20 ml tetraethoxysilane); *b*) 1 – initial diatomaceous earth, 2 – diatomaceous earth (1 g dispersed in 15 ml tetraethoxysilane), 3 – diatomaceous earth (1 g dispersed in 10 ml tetraethoxysilane)

Таблица 1. **Изменение ξ-потенциала порошков при их фукционализации методом пропитки тетраэтоксисиланом**

Table 1. **Variation of ξ-potential of powders during their fuctionalization by tetraethoxysilane impregnation**

№ п/п	Порошки	ξ-потенциал, мВ
1	Аэросил исходный	–22,93
2	Аэросил-тетраэтоксисилан	–16,74
3	Кизельгур исходный	–19,32
4	Кизельгур-тетраэтоксисилан	–17,66
5	Диоксид титана исходный	–55,49
6	Диоксид титана – тетраэтоксисилан	–36,00

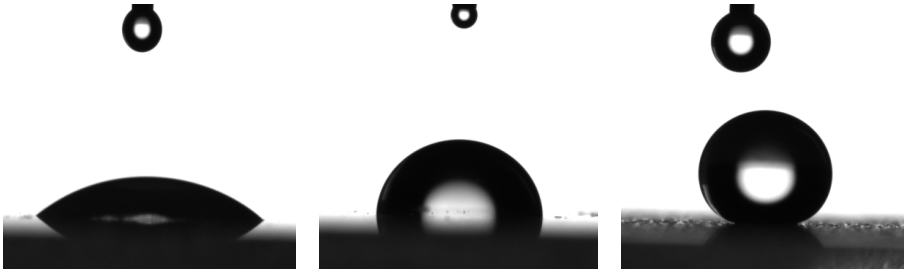
Таблица 2. **Краевые углы смачивания фукционализированных порошков, нанесенных на различные субстраты с использованием в качестве пленкообразователя фторированного лака**

Table 2. **Wetting edge angles of fuctionalized powders applied to various substrates using fluorinated varnish as a film forming agent**

№ образца	Описание составов	Вид подложки	Краевой угол смачивания
1	Аэросил исходный	Стекло	63,8
		Алюминий	118,7
		Сталь	111,8

Окончание табл. 2

№ образца	Описание составов	Вид подложки	Краевой угол смачивания
2	Кизельгур исходный	Стекло	89,5
		Алюминий	106,1
		Сталь	95,2
3	Диоксид титана	Стекло	83,8
		Алюминий	99,9
		Сталь	98,3
4	Аэросил, обработанный жидким тэтраэтоксисиланом в массовом соотношении 1 : 20 в течение 2 ч	Стекло	109,3
		Алюминий	156,1
		Сталь	147,7
5	Кизельгур, обработанный жидким тэтраэтоксисиланом в соотношении 1 : 15 в течение 2 ч	Стекло	92,8
		Алюминий	110,1
		Сталь	97,1
6	Диоксид титана, обработанный жидким тэтраэтоксисиланом в соотношении 1 : 10 в течение 2 ч	Стекло	88,8
		Алюминий	137,7
		Сталь	110,9



a *b* *c*

Рис. 8. Вид капель воды на поверхности стекла: *a* – необработанного стекла (33°); *b* – с покрытием из фторопластового лака (98°); *c* – из фторопластового лака с 2 % аэросила (156°)

Fig. 8. View of water drops on the glass surfaces: *a* – untreated glass (33°); *b* – coated with fluoroplastic varnish (98°); *c* – fluoroplastic varnish with 2 % aerosil (156°)

Из табл. 2 следует, что наивысшей гидрофобизации удается достигнуть для аэросила. Краевые углы смачивания пленок, содержащих порошки, при этом зависят также от вида подложки, на которую они были нанесены, что объясняется, по-видимому, неодинаковой адгезией покрытий к различным по природе подложкам. Наиболее высокое значение краевого угла смачивания наблюдали для покрытий на алюминии.

Заключение. Разработана методика фунционализации порошков аэросила, кизельгура и диоксида титана с целью придания им лиофобно/лиофильно мозаичности путем смачивания и пропитки гидрофобным агентом тетраэтоксисиланом.

Методами ИК-спектроскопии, дериватографии, сканирующей электронной микроскопии и дзето-метрии исследован механизм взаимодействия тетраэтоксисилана с поверхностью указанных порошков и их морфология. Все покрытия из фукционализированных таким методом порошков демонстрировали гидрофобное поведение, хотя в значительной степени различающееся по смачиванию водой, что обусловлено их разными химическим составом и морфологией.

Наивысшая степень гидрофобизации поверхностей стекла, алюминия и стали достигнута с применением фукционализированного аэросила. Краевые углы смачивания при этом зависят от вида подложки, на которую были нанесены пленки порошков, что объясняется, по нашему мнению, различной адгезией этих пленок к подложкам. Наиболее высокое значение краевых углов смачивания (156°) наблюдалось для покрытий по алюминию.

Модифицированные порошки будут использованы для создания покрытий с объемными супергидрофобными свойствами.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Х22-018. № государственной регистрации 20221090).

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Basic Research (project № Х22-018, grant № 20221090).

Список использованных источников

1. Superliquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups / M. Hikita [et al.] // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, № 16. – P. 7299. https://doi.org/10.1021/la05090r

2. Engineered organic/inorganic hybrids for superhydrophobic coatings by wet and vapour procedures / G. Soliveri [et al.] // J. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 49. – P. 2734–2744.

3. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles / J. Bravo [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, № 13. – P. 7293–7298.

4. Qing1, Yong-Quan. Facile approach in fabricating hybrid superhydrophobic fluorinated polymethylhydrosiloxane/TiO_2 nanocomposite coatings / Yong-Quan Qing1, Chuan-Ning Yang1, Yan Shang // Colloid. Polym. Sci. – 2015. – Vol. 293. – P. 1809–1816, https://doi.org/10.1007/s00396-015-3570-3

5. Superhydrophobic powder coatings: pat. US 20140094540 / J. T. Simpson. – Publ. date 03.04.2014.

6. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 508 с.

7. Беков, У. С. Спектральный анализ кремнийорганических соединений на основе фенола / У. С. Беков, Ф. Ф. Рахимов // Universum: химия и биология. – 2021. – Т. 83, № 5. – С. 27–30.

8. Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия / В. Д. Кошевар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 309–317. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317

References

1. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A. Superliquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups. *Langmuir,* 2005, vol. 21, no. 16, p. 7299. https://doi.org/10.1021/la05090r

2. Soliveri G., Meroni D., Cappelletti G., Annunziata R., Aina V., Cerrato G., Ardizzone I. Engineered organic/inorganic hybrids for superhydrophobic coatings by wet and vapor procedures. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, pp. 2734–2744.

3. Bravo J., Zhai L., Wu Z., Cohen R., Rubner M. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 13, pp. 7293–7298.

4. Yong-Quan Qing1 & Chuan-Ning Yang1 & Yan Shang. Facile approach in fabricating hybrid superhydrophobic fluorinated polymethylhydrosiloxane/TiO2 nanocomposite coatings. *Colloid and Polymer Science*, 2015, vol. 293, pp. 1809–1816. https://doi.org/10.1007/s00396-015-3570-3

5. Simpson J. T. Superhydrophobic powder coatings. US Patent 20140094540 (filed Sebtemder 28. 2012, pub Apr 3, 2014 ORNL).

6. Friedrichsberg D. A. *A course in colloidal chemistry*. Leningrad: Chemistry Publ., 1984. 508 p. (in Russian).

7. Bekov U. S., Rakhimov F. F. Spectral analysis of organosilicon compounds based on phenol. *Universum: khimiya i biologiya = Universum: chimistry and biology*, 2021, vol. 83, no. 5, pp. 27–30 (in Russian).

8. Koshevar V. D., Kajuro I. P., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Wetting of isotropic microtextures formed on the surface of glass and aluminum. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 3, pp. 309–317 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-309-317

Информация об авторах

Кошевар Василий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Шкадрецова Валентина Георгиевна – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

Письменская Александра Сергеевна – научный сотрудник. Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Кажура Ирина Павловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: kair_770@mail.ru

Information about the authors

Koshevar Vasily D. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Shkadretsova Valentina G. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail shgv@igic.bas-net.by

Pismenskaya Alexandra S. – Research. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail as.pismenskaya@mail.ru

Kajura Irina P. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kair_770@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.112.342
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-145-152

Поступила в редакцию 12.07.2023
Received 12.07.2023

Е. А. Акишина, В. А. Книжников, Л. А. Попова, Е. Г. Каранкевич

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ N-АРИЛ- И ПИРИДИНЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВАЛИНА, ЛЕЙЦИНА И ИЗОЛЕЙЦИНА

Аннотация. Разработан препаративный метод синтеза N-арил- и пиридинзамещенных производных валина, лейцина, изолейцина посредством конденсации натриевых солей аминокислот с бензальдегидом, салициловым альдегидом, *п*-хлорбензальдегидом, 3-пиридинкарбальдегидом, ванилином и последующим восстановлением боргидридом натрия.

Ключевые слова: валин, лейцин, изолейцин, основания Шиффа, гидроксибензальдегиды, 3-пиридинкарбальдегид, п-хлорбензальдегид

Для цитирования. Синтез N-арил- и пиридинзамещенных производных валина, лейцина и изолейцина / Е. А. Акишина [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 145–152. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-145-152

E. A. Akishina, V. A. Knizhnikov, L. A. Popova, E. G. Karankevich

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF N-ARYL AND PYRIDINE-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF VALINE, LEUCINE AND ISOLEUCINE

Abstract. A preparative method for the synthesis of N-aryl- and pyridine-substituted valine, leucine, isoleucine derivatives by condensation of amino acids sodium salts with benzaldehyde, salicylaldehyde, vanillin, *p*-chlorobenzaldehyde, 3-pyridinecarbaldehyde and subsequent reduction with sodium borohydride has been developed.

Key words: valine, leucine, isoleucine, Schiff bases, hydroxybenzaldehydes, 3-pyridinecarbaldehyde, *p*-chlorobenzaldehyde

For citation. Akishina E. A., Knizhnikov V. A., Popova L. A., Karankevich E.G. Synthesis of N-aryl and pyridine-substituted derivatives of valine, leucine and isoleucine *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 145–152 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-145-152

Введение. Ввиду наличия в структуре аминокислот разных по функциональности групп аминокислоты обладают плейотропностью, что обусловливает их использование в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия [1]. Кроме того, особенности строения аминокислот позволяют получать разнообразные производные по имеющимся функциональным группам, которые могут проявлять биологическую активность и быть использованы для получения лекарственных препаратов различных терапевтических групп или синтеза пептидов на их основе [2, 3]. В ряде работ отмечено, что биологическая активность аминокислот существенно изменяется при получении их N-замещенных производных [4, 5], среди которых особое место занимают основания Шиффа (азометины, имины), поскольку их синтез проходит в достаточно мягких условиях и включает ряд последовательных равновесных стадий. В целом процесс получения оснований Шиффа является обратимым [6, 7], что очень важно для протекания биохимических процессов. Так, основания Шиффа участвуют в гликолизе (действие альдолазы), биосинтезе триптофана из индола и серина, реакциях трансаминирования, а также процессе связывании ретинола с опсином, отвечающим за механизм зрительного восприятия. Кроме того, сообщается, что азометины аминокислот в составе комплексов с переходными металлами обладают высокой антибактериальной и противоопухолевой активностью [8–12].

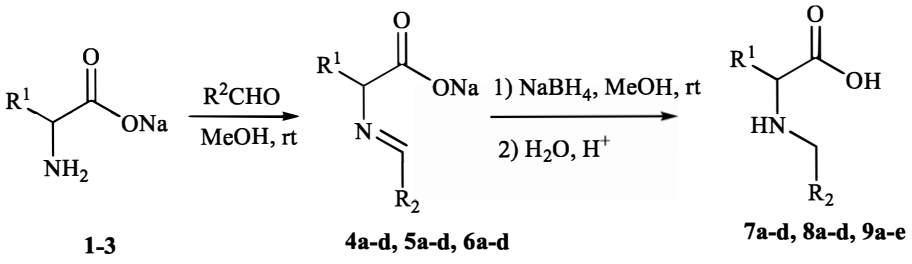
Существенный интерес к синтезу азометинов (иминов, оснований Шиффа) вызван не только их использованием в качестве промежуточных соединений для получения N-производных амино-

кислот [13, 14], но и возможностью получения на их основе соединений пептидной природы, обладающих биологической активностью.

Ранее нами были получены азометины натриевых солей валина и лейцина с различными ароматическими альдегидами (бензальдегид, салициловый альдегид, *n*-хлорбензальдегид) [15]. В настоящее время ряд азометинов дополнен производными на основе изолейцина, получены новые, ранее неописанные азометины с 3-пиридинильным фрагментом, отработана препаративная методика их восстановления. Полученные N-арил и N-пиридинзамещенные аминокислоты будут использованы для последующего синтеза на их основе ди- и трипептидов.

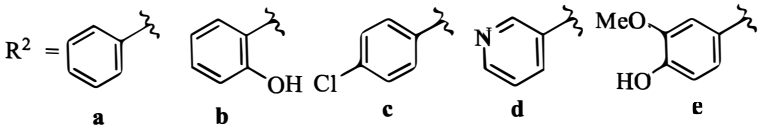
Результаты и их обсуждение. Взаимодействием натриевых солей валина **1**, лейцина **2**, изолейцина **3** с различными ароматическими альдегидами (бензальдегидом, салициловым альдегидом, *n*-хлорбензальдегидом, 3-пиридинкарбальдегидом, ванилином) получены азометины **4a–d, 5a–d, 6a–d** с выходом 78–95 %. Конденсацию проводили при комнатной температуре в среде сухого метанола. Последующим восстановлением азометинов боргидридом натрия в метаноле синтезированы соответствующие N-замещенные аминокислоты **7a–c, 8a–d, 9a–e** с выходом 71–96 %.

Обнаружено, что основания Шиффа с фрагментами **b, e** очень неустойчивы и подвергаются гидролизу при воздействии влаги воздуха, что в особенности характерно для азометина с ванилиновым фрагментом, поэтому его не выделяли из реакционной среды, а сразу проводили дальнейшее восстановление до соединения **9e** (схема).



1-3 **4a-d, 5a-d, 6a-d** **7a-d, 8a-d, 9a-e**

$R^1 = (CH_3)_2CH$ **1, 4a-d, 7a-d**; $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2$ **2, 5a-d, 8a-d;** $R^1 = C_2H_5CH(CH_3)$ **3, 6a-d, 9a-e**



a **b** **c** **d** **e**

Состав и строение всех полученных соединений установлены на основании данных ИК-, ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах азометинов **4–6** наряду с полосами поглощения, характерными для алкильных, арильных и карбоксильных групп, появляется полоса поглощения связи C=N в области 1 635–1 644 см$^{-1}$, которая исчезает при восстановлении до аминов **7–9**. В ^{1}H ЯМР-спектрах азометинов протон CH=N-группы проявляется в виде синглета в области 8,15–8,91 м. д., а в спектрах аминов **7–9** два протона C$\underline{H}_2$-NH-группы – в виде двух дублетов в области 4,12–4,70 м. д.

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nikolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C соединений сняты на спектрометре Avance-500 Bruker. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных сигналов растворителей [CD_3OD , δ_H 3,30, δ_C 49,0 м. д.; CDCl_3, δ_H 7,26, δ_C 77,2 м. д.; D_2O, δ_H 4,79; ДМСО-*d6*, δ_H 2,50, δ_C 40,1 м. д.; CF_3CO_2D, δ_H 11,5, δ_C 114,5 м. д.]. Элементный анализ C-,H-,N-,S-содержащих соединений выполнялся на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube V1.9.7, а для галогенсодержащих соединений – методом стандартного микроанализа. Оптическая активность соединений измерена на поляриметре ATAGO AP-300.

Азометины (4a–c, 5a–d, 6a–d). Общая методика. 0,23 г (15 ммоль) металлического натрия добавляли к 50 мл безводного метанола. После растворения всего натрия к раствору добавляли 15 ммоль аминокислоты (валина, лейцина, изолейцина). Реакционную смесь перемешивали 20 мин и добавляли раствор 16 ммоль альдегида в 20 мл метанола, перемешивали 24 ч. Полученный раствор концентрировали отгонкой растворителя в вакууме до начала выпадения осадка

и обрабатывали 50 мл безводного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме.

2-(Бензилиденамино)-3-метилбутаноат натрия (4a) [15]. $[\alpha]_D^{20} = -64{,}27°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

2-((2-Гидроксибензилиден)амино)-3-метилбутаноат натрия (4b) [15]. $[\alpha]_D^{20} = +37{,}19°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

2-((4-Хлорбензилиден)амино)-4-метилбутаноат натрия (4c) [15]. $[\alpha]_D^{20} = -64{,}21°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

3-Метил-2-((пиридин-3-илметилен)амино)бутаноат натрия (4d). Выход 78 %, т. пл. > 300 °C, $[\alpha]_D^{20} = -40{,}26°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 040, 2 999, 2 964, 2 953, 2 906, 2 867, 1 640 (C=N), 1 627, 1 604 (C=O), 1 574, 1 425, 1 398, 1 375, 1 335, 1 289, 1 244, 1 192, 1 039, 924, 832, 747, 711, 631, 555. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,97 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 1,02 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 2,33–2,42 м (1H, CH), 3,71 д (1H, CH, *J* 6,9 Гц), 7,54 дд (1H$_{Py}$, *J* 8,0, 5,0 Гц), 8,30–8,35 м (1H$_{Py}$), 8,39 с (1H, CH=N), 8,62 дд (1H$_{Py}$, *J* 5,0, 1,5 Гц), 8,95 д (1H$_{Py}$, *J* 1,6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 18,98 (CH_3), 20,05 (CH_3), 32,92 (CH), 82,85 (CH), 125,43 (1CH$_{Py}$), 137,24 (1CH$_{Py}$), 149,55 (1CH$_{Py}$), 151,92 (1CH$_{Py}$), 155,11 (CH=N), 133,58, 177,08 (C=O) (2C$_{четв}$). Найдено, %: C 57,37; H 5,64; N 11,91. $C_{11}H_{13}N_2NaO_2$. Вычислено, %: C 57,89; H 5,74; N 12,27. *M* 228,23.

2-(Бензилиденамино)-4-метилпентаноат натрия (5a) [15]. $[\alpha]_D^{20} = -50{,}67°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

2-((2-Гидроксибензилиден)амино)-4-метилпентаноат натрия (5b) [15]. $[\alpha]_D^{20} = -65{,}79°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

2-((4-Хлорбензилиден)амино)-4-метилпентаноат натрия (5c) [15]. $[\alpha]_D^{20} = -51{,}10°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH).

4-Метил-2-((пиридин-3-илметилен)амино)пентаноат натрия (5d). Выход 89 %, т. пл. 270–271 °C, $[\alpha]_D^{20} = +1{,}78°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 039, 3 000, 2 951, 2 923, 2 886, 2 867, 1 640 (C=N), 1 626, 1 609 (C=O), 1 574, 1 480, 1 463, 1 424, 1 394, 1 373, 1 336, 1 296, 1 190, 1 028, 830, 735, 709, 630, 588, 459. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,92 д (3H, CH_3, *J* 6,6 Гц), 0,93 д (3H, CH_3, *J* 6,6 Гц), 1,48–1,59 м (1H, CH), 1,80–1,85 м (2H, CH_2), 3,99 дд (1H, CH, *J* 8,1, 6,1 Гц), 7,49 ддд (1H$_{Py}$, *J* 7,9, 4,9, 0,5 Гц), 8,19 дт (1H$_{Py}$, *J* 7,9, 1,8 Гц), 8,37 с (1H, CH=N), 8,57 дд (1H$_{Py}$, *J* 5,0, 1,6 Гц), 8,91 дд (1H$_{Py}$, *J* 2,0, 0,5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 21,94 (CH_3), 23,82 (CH_3), 25,95 (CH), 44,36 (CH_2), 76,71 (CH), 125,34 (1CH$_{Py}$), 137,15 (1CH$_{Py}$), 150,51 (1CH$_{Py}$), 151,63 (1CH$_{Py}$), 159,74 (CH=N), 133,87, 180,14 (C=O) (2C$_{четв}$). Найдено, %: C 59,67; H 6,38; N 11,41. $C_{12}H_{15}N_2NaO_2$. Вычислено, %: C 59,50; H 6,24; N 11,56; Na 9,49. *M* 242,25.

2-(Бензилиденамино)-3-метилпентаноат (6a) (Tetrahydroisoquinoline derivatives as β-secretase inhibitors and their preparation, pharmaceutical compositions and use in the treatment of neurological diseases: Pat. US20080153868 / L. A. Thompson, R. M. Boy, J. Shi, J. E. Macor, A. C. Good, L. R. Marcin. – Publ. 26.06.2008). Выход 91 %, т. пл. 293–295 °C, $[\alpha]_D^{20} = -86{,}78°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 061, 3 026, 2 961, 2 928, 2 872, 2 854, 1 642 (C=N), 1 590 (C=O), 1 451, 1 409, 1 375, 1 331, 1 308, 1 283, 1 216, 1 118, 1 050, 1 025, 763, 691, 506. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,88 т (3H, CH_3, *J* 7,5 Гц), 0,96 д (3H, CH_3, *J* 5,8 Гц), 1,00–1,12 м (1H, CH_2), 1,47–1,59 м (1H, CH_2), 2,06–2,17 м (1H, CH), 3,55 д (1H, CH, *J* 8,2 Гц), 7,36–7,44 м (3H$_{Ar}$), 7,73–7,82 м (2H$_{Ar}$), 8,26 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 11,41 (CH_3), 16,49 (CH_3), 26,32 (CH_2), 39,07 (CH), 85,18 (CH), 129,47 (2CH$_{Ar}$), 129,57 (2CH$_{Ar}$), 131,67 (1CH$_{Ar}$), 163,08 (CH=N), 137,62, 179,99 (C=O) (2C$_{четв}$). Найдено, %: C 64,90; H 6,75; N 5,67. $C_{13}H_{16}NNaO_2$. Вычислено, %: C 64,72; H 6,68; N 5,81; Na 9,53. *M* 241,27.

2-((2-Гидроксибензилиден)амино)-3-метилпентаноат (6b). Выход 91 %, т. пл. 220–222 °C, $[\alpha]_D^{20} = -63{,}25°$ ($c = 4 \times 10^{-2}$ M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 056, 2 963, 2 930, 2 874, 1 635 (C=N), 1 613 (C=O), 1 524, 1 496, 1 461, 1 413, 1 379, 1 313, 1 279, 1 221, 1 194, 1 150, 1 041, 1 017, 884, 852, 756, 737. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,93 т (3H, CH_3, *J* 7,5 Гц), 0,98 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 1,11–1,23 м (1H, CH_2), 1,55–1,67 м (1H, CH_2), 2,05–2,18 м (1H, CH), 3,76 д (1H, CH, *J* 6,1 Гц), 6,66–6,72 м (1H$_{Ar}$), 6,76–6,81 м (1H$_{Ar}$), 7,25–7,31 м (2H$_{Ar}$), 8,31 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 11,81 (CH_3), 16,60 (CH_3), 25,95 (CH_2), 39,35 (CH), 78,68 (CH), 117,63 (1CH$_{Ar}$), 120,12 (1CH$_{Ar}$), 133,64 (1CH$_{Ar}$), 135,05 (1CH$_{Ar}$), 166,27 (CH=N), 118,83, 168,75, 177,58 (C=O) (3C$_{четв}$). Найдено, %: C 60,83; H 63,4; N 5,33. $C_{13}H_{16}NNaO_3$. Вычислено, %: C 60,69; H 6,27; N 5,44; Na 8,94. *M* 257,26.

2-((4-Хлорбензилиден)амино)-3-метилпентаноат натрия (6c). Выход 88 %, т. пл. 260–262 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = –64,21° (c = 4 × 10^{-2} M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 086, 3 050, 2 964, 2 932, 2 874, 1 638 (C=N), 1 591 (C=O), 1 491, 1 461, 1 406, 1 375, 1 280, 1 216, 1 088, 1 039, 1 012, 989, 818, 742, 709, 515, 503. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,88 т (3H, CH_3, *J* 7,5 Гц), 0,97 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 1,00–1,10 м (1H, CH_2), 1,49–1,60 м (1H, CH_2), 2,08–2,18 м (1H, CH), 3,56 д (1H, CH, *J* 6,1 Гц), 7,38–7,42 м (2H_{Ar}), 7,76–7,81 м (2H_{Ar}), 8,24 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 11,51 (CH_3), 16,53 (CH_3), 26,33 (CH_2), 39,22 (CH), 85,10 (CH), 129,81 (2CH_{Ar}), 130,91 (2CH_{Ar}), 161,68 (CH=N), 136,29, 137,55, 179,91 (C=O) (3$C_{четв}$). Найдено, %: C 56,75; H 5,54; Cl 12,74; N 4,98. $C_{13}H_{15}ClNNaO_2$. Вычислено, %: C 56,63; H 5,48; Cl 12,86; N 5,08; Na 8,34. *M* 275,71.

3-Метил-2-((пиридин-3-илметилен)амино)пентаноат (6d). Выход 85 %, т. пл. > 300 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = –38,32° (c = 4 × 10^{-2} M, MeOH). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 063, 3 040, 3 001, 2 960, 2 929, 2 859, 1 641 (C=N), 1 625, 1 605 (C=O), 1 574, 1 482, 1 462, 1 424, 1 394, 1 371, 1 337, 1 285, 1 230, 1 191, 1 039, 1 028, 967, 927, 831, 739, 710, 632, 576, 447. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 0,92 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 1,00 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 1,06–1,23 м (1H, CH_2), 1,51–1,64 м (1H, CH_2), 2,08–2,26 м (1H, CH), 3,65 д (1H, CH, *J* 7,7 Гц), 7,52 ддд (1H_{Py}, *J* 7,9, 4,9, 0,5 Гц), 8,32 дт (1H_{Py}, *J* 8,0, 1,9 Гц), 8,36 с (1H, CH=N), 8,60 дд (1H_{Py}, *J* 5,0, 1,6 Гц), 8,94 дд (1H_{Py}, *J* 2,0, 0,6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 11,54 (CH_3), 16,54 (CH_3), 26,33 (CH_2), 39,28 (CH), 85,02 (CH), 125,34 (1CH_{Py}), 137,16 (1CH_{Py}), 150,47 (1CH_{Py}), 151,54 (1CH_{Py}), 159,57 (CH=N), 133,95, 179,60 (C=O) (2$C_{четв}$). Найдено, %: C 59,61; H 6,35; N 11,46. $C_{12}H_{15}N_2NaO_2$. Вычислено, %: C 59,50; H 6,24; N 11,56; Na 9,49. *M* 242,25.

Амины (7a–c, 8a–d, 9a–c). Общая методика. К раствору 10 ммоль азометина **4a–d, 5a–d, 6a–d** в 50 мл сухого метанола, охлажденному до 0 °C, при перемешивании порциями добавляли 0,76 г боргидрида натрия. После 2 ч перемешивания растворитель удаляли в вакууме. К остатку добавляли 150 мл воды и подкисляли 2M HCl до pH 5–6. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и промывали водой (3 × 50 мл), сушили при температуре 50 °C до постоянного веса.

Бензилвалин (7a) [16]. Выход 81 %, т. пл. 239–240 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +10,42° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 059, 2 962, 2 876, 1 607 (C=O), 1 579, 1 531, 1 472, 1 459, 1 445, 1 402, 1 387, 1 322, 1 263, 1 222, 1 211, 1 145, 1 084, 1 058, 1 026, 982, 969, 869, 838, 800, 772, 751, 700, 642, 611, 540, 479. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 1,01 д (3H, CH_3, *J* 7,0 Гц), 1,12 д (3H, CH_3, *J* 7,0 Гц), 2,28–2,37 м (1H, C<u>H</u>$(CH_3)_2$), 3,78 д (1H, CH, *J* 3,7 Гц), 4,22 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,0 Гц), 4,27 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,0 Гц), 7,41–7,47 м (3H_{Ar}), 7,48–7,53 м (2H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ_C, м. д.: 17,36 (CH_3), 19,73 (CH_3), 30,51 (<u>C</u>H$(CH_3)_2$), 52,26 (<u>C</u>H$_2$NH), 66,10 (CH), 130,23 (2CH_{Ar}), 130,87 (1CH_{Ar}), 131,58 (2CH_{Ar}), 131,77, 170,10 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 69,65; H 8,36; N 6,61. $C_{12}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: C 69,54; H 8,27; N 6,76. *M* 207,27.

(2-Гидроксибензил)валин (7b) [16]. Выход 75 %, т. пл. 250–252 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = –3,47° (c = = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 192 (OH), 3 064, 2 966, 2 936, 2 878, 2 733, 2 564, 1 644 (C=O), 1 598, 1 491, 1 465, 1 399, 1 363, 1 318, 1 294, 1 265, 1 209, 1 154, 1 099, 1 062, 1 033, 998, 888, 863, 754, 677, 625, 574, 546, 464. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ, м. д.: 1.02 д (3H, CH_3, *J* 7,0 Гц), 1,09 д (3H, CH_3, *J* 7,0 Гц), 2,28–2,39 м (1H, C<u>H</u>$(CH_3)_2$), 3,73 д (1H, CH, *J* 3,7 Гц), 4,27 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,3 Гц), 4,30 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,3 Гц), 6,88 тд (1H_{Ar}, *J* 7,5, 1,0 Гц), 6,91 дд (1H_{Ar}, *J* 8,6, 1,0 Гц), 7,25–7,30 м (2H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, C*D*$_3$O*D*), δ_C, м. д.: 17,60 (CH_3), 19,13 (CH_3), 30,43 (<u>C</u>H$(CH_3)_2$), 47,97 (<u>C</u>H$_2$NH), 65,40 (CH), 116,39 (1CH_{Ar}), 121,12 (1CH_{Ar}), 132,58 (1CH_{Ar}), 132,99 (1CH_{Ar}), 117,89, 157,73, 170,20 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 65,69; H 7,81; N 6,16. $C_{12}H_{17}NO_3$. Вычислено, %: C 64,55; H 7,67; N 6,27. *M* 223,27.

(4-Хлорбензил)валин (7c) (Process for obtaining valine derivatives useful for obtaining a pharmaceutically active compound: Pat. WO2007045675 / P. Dalmases Barjoan, J. Huguet Clotet. – Publ. 26.04.2007). Выход 82 %, т. пл. 230–231 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +11,10° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н HCl). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 033, 2 959, 2 858, 2 510, 2 366, 1 610 (C=O), 1 493, 1 459, 1 402, 1 388, 1 350, 1 287, 1 210, 1 108, 1 091, 1 017, 872, 835, 799, 657, 579, 561, 510. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, D_2O), δ_C, м. д.: 15,97 (CH_3), 17,64 (CH_3), 28,62 (<u>C</u>H$(CH_3)_2$), 49,83 (<u>C</u>H$_2$NH), 64,05 (CH), 128,86 (2CH_{Ar}), 131,63 (2CH_{Ar}), 127,81, 134,99, 169,63 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 59,75; H 6,73; Cl 14,58; N 5,63. $C_{12}H_{16}ClNO_2$. Вычислено, %: C 59,63; H 6,67; Cl 14,67; N 5,79. *M* 241,71.

Бензиллейцин (8a) [17]. Выход 92 %, т. пл. 229–230 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +11.12° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 093, 3 069, 3 037, 2 952, 2 866, 1 560 (C=O), 1 499, 1 470, 1 452, 1 398,

1 369, 1 355, 1 337, 1 279, 1 221, 1 126, 1 020, 821, 751, 739, 697, 681, 487. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, CF_3CO_2D), δ, м. д.: 0,67–0,78 м (3H, CH_3), 0,79–0,89 м (3H, CH_3), 1,58–1,69 м (1H, C<u>H</u>$(CH_3)_2$), 1,70–1,88 м (2H, CH_2), 3,99–4,08 м (1H, CH), 4,22–4,30 м (1H, C<u>H</u>$_2$NH), 4,30–4,38 м (1H, C<u>H</u>$_2$NH), 7,23–7,39 м (5H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CF_3CO_2D), δ_C, м. д.: 20,06 (CH_3), 20,49 (CH_3), 24,60 (<u>C</u>H$(CH_3)_2$), 38,85 (CH_2), 52,43 (<u>C</u>H$_2$NH), 58,45 (CH), 129,67 (2CH_{Ar}), 129,74 (2CH_{Ar}), 131,04 (1CH_{Ar}), 127,88, 173,32 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 70,61; H 8,73; N 6,18. $C_{13}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 70,56; H 8,65; N 6,33. *M* 221,30.

(2-Гидроксибензил)лейцин (8b) [18]. Выход 96 %, т. пл. 248–249 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = –1,95° (c = = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 220 (OH), 2 954, 2 928, 2 869, 2 738, 1 617 (C=O), 1 595, 1 568, 1 489, 1 460, 1 395, 1 384, 1 354, 1 274, 1 257, 1 189, 1 107, 753, 671, 536, 463. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, CF_3CO_2D), δ, м. д.: 1,02 д (3H, CH_3, *J* 6,2 Гц), 1,11 д (3H, CH_3, *J* 6,2 Гц), 1,88–2,00 м (1H, C<u>H</u>$(CH_3)_2$), 2,00–2,16 м (2H, CH_2), 4,19–4,29 м (1H, CH), 4,54 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,1 Гц), 4,70 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,1 Гц), 7,05–7,17 м (2H_{Ar}), 7,31–7,38 м (1H_{Ar}), 7,46–7,53 м (1H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CF_3CO_2D), δ_C, м. д.: 20,04 (CH_3), 20,37 (CH_3), 24,63 ($CH(CH_3)_2$), 38,85 (CH_2), 49,59 (CH_2NH), 58,31 (CH), 115,69 (1CH_{Ar}), 122,05 (1CH_{Ar}), 131,10 (1CH_{Ar}), 132,75 (1CH_{Ar}), 114,49, 154,25, 173,32 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 65,89; H 8,15; N 5,81. $C_{13}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: C 65,80; H 8,07; N 5,90. *M* 237,30.

(4-Хлорбензил)лейцин (8c). Выход 82 %, т. пл. 215–216°C, $[\alpha]_D^{20}$ = +13,19° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н HCl). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 047, 2 958, 2 930, 2 859, 2 663, 2 551, 1 573 (C=O), 1 496, 1 452, 1 415, 1 376, 1 350, 1 335, 1 279, 1 107, 1 094, 1 020, 829, 808, 672, 501, 501, 488. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, ДМСО-*d6*), δ, м. д.: 0,87–0,92 м (6H, 2CH_3), 1,40–1,80 м (3H, CH+CH_2), 3,81 т (1H, CH), 4,13 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH), 4,21 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH), 7,20–7,30 м (4H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО-*d6*), δ_C, м. д.: 21,30 (CH_3), 22,80 (CH_3), 24,22 (C<u>H</u>$(CH_3)_2$), 38,02 (CH_2), 48,24 (C<u>H</u>$_2$NH), 57,70 (CH), 128,58 (2CH_{Ar}), 132,08 (2CH_{Ar}), 130,74, 133,81, 170,51 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 61,29; H 7,22; Cl 13,69; N 5,31. $C_{13}H_{18}ClNO_2$. Вычислено, %: C 61,05; H 7,09; Cl 13,86; N 5,48. *M* 255,74.

Бензилизолейцин (9a) (Composition for the treatment of IGF-1R expressing cancer: Pat. WO2017072196 / A. Jouhanneaud, L. Goetsch, M. Broussas, C. Beau-Larvor; T. Champion, A. Robert, J.-F. Haeuw, I. Rilatt, M. Perez. – Publ. 04.05.2017). Выход 71 %, т. пл. 248–249 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +15,62° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 085, 3 065, 3 027, 2 968, 2 934, 2 876, 2 734, 2 510, 1 610 (C=O), 1 579, 1 497, 1 446, 1 402, 1 331, 1 298, 1 250, 1 224, 1 211, 1 085, 1 059, 1 028, 862, 799, 750, 699, 610, 536, 485. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, CD_3OD), δ, м. д.: 0,94 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 0,99 д (3H, CH_3 , *J* 6,9 Гц), 1,36–1,48 м (1H, C<u>H</u>$_2$$CH_3$), 1,54–1,66 м (1H, C<u>H</u>$_2$$CH_3$), 1,97–2,09 м (1H, CH), 3,87 д (1H, CH, *J* 3,3 Гц), 4,23 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,0 Гц), 4,28 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,0 Гц), 7,42–7,47 м (3H_{Ar}), 7,47–7,52 м (2H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CD_3OD), δ_C, м. д.: 12,05 (CH_3), 14,60 (CH_3), 27,76 (<u>C</u>H$_2$$CH_3$), 37,26 (CH), 52,21 (<u>C</u>H$_2$NH), 64,60 (CH), 130,24 (2CH_{Ar}), 130,86 (1CH_{Ar}), 131,57 (2CH_{Ar}), 131,81, 170,02 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 70,65; H 8,76; N 6,15. $C_{13}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 70,56; H 8,65; N 6,33. *M* 221,30.

(2-Гидроксибензил)изолейцин (9b). Выход 98 %, т. пл. 243–244 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +8,82° (c = = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 213 (OH), 3 061, 2 969, 2 934, 2 885, 2 740, 2 629, 2 525, 1 642 (C=O), 1 610, 1 598, 1 499, 1 465, 1 389, 1 365, 1 314, 1 302, 1 261, 1 207, 1 099, 1 059, 890, 755, 743, 688, 623, 547, 472. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, CF_3CO_2D), δ, м. д.: 0,97 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 1,10 д (3H, CH_3 , *J* 6,9 Гц), 1,37–1,51 м (1H, C<u>H</u>$_2$$CH_3$), 1,54–1,68 м (1H, C<u>H</u>$_2$$CH_3$), 2,15–2,25 м (1H, CH), 4,09 д (1H, CH, *J* 3,6 Гц), 4,43 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,2 Гц), 4,57 д (1H, C<u>H</u>$_2$NH, *J* 13,2 Гц), 6,96 д (1H_{Ar}, *J* 8,1 Гц), 7,00 т (1H_{Ar}, *J* 7,5 Гц), 7,21 д (1H_{Ar}, *J* 7,5 Гц), 7,37 т (1H_{Ar}, *J* 7,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CF_3CO_2D), δ_C, м. д.: 9,72 (CH_3), 13,07 (CH_3), 25,09 (<u>C</u>H$_2$$CH_3$), 36,73 (CH), 50,13 (<u>C</u>H$_2$NH), 63,99 (CH), 115,63 (1CH_{Ar}), 121,99 (1CH_{Ar}), 131,07 (1CH_{Ar}), 132,68 (1CH_{Ar}), 114,42, 154,21, 172,05 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 65,92; H 8,18; N 5,76. $C_{13}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: C 65,80; H 8,07; N 5,90. *M* 237,30.

(4-Хлорбензил)изолейцин (9c). Выход 92 %, т. пл. 208–210 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +20,74° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н HCl). ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 063, 2 965, 2 938, 2 876, 2 740, 2 598, 2 510, 1 606 (C=O), 1 570, 1 495, 1 449, 1 410, 1 334, 1 299, 1 220, 1 108, 1 094, 1 062, 1 018, 864, 825, 796, 761, 660, 561, 538. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, CF_3CO_2D), δ, м. д.: 0,87 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 0,91 д (3H, CH_3, *J* 6,9 Гц), 1,25–1,60 м (2H, C<u>H</u>$_2$$CH_3$), 1,95–2,10 м (1H, CH), 3,83 д (1H, CH, *J* 3,6 Гц), 4,15–4,24 м (2H, C<u>H</u>$_2$NH), 7,47–7,49 м

($2H_{Ar}$), 7,53 м ($2H_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CF_3CO_2D), δ_C, м. д.: 11,60 (CH_3), 14,14 (CH_3), 26,39 ($\underline{C}H_2CH_3$), 35,02 (CH), 49,26 ($\underline{C}H_2NH$), 62,86 (CH), 128,60 ($2CH_{Ar}$), 132,51 ($2CH_{Ar}$), 130,33, 134,06, 169,02 (C=O) (3 $C_{четв}$). Найдено, %: C 61,25; H 7,19; Cl 13,65; N 5,39. $C_{13}H_{18}ClNO_2$. Вычислено, %: C 61,05; H 7,09; Cl 13,86; N 5,48. *M* 255,74.

(4-Гидрокси-3-метоксибензил)изолейцин (9e). Выход 80 %, т. пл. 234–235 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = = +14,03° (c = 4 × 10^{-2} M, 1н H_2SO_4). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 200 (OH), 3 090, 2 961, 2 932, 2 875, 2 835, 2 526, 1 616 (C=O), 1 594, 1 527, 1 446, 1 407, 1 382, 1 339, 1 312, 1 289, 1 263, 1 217, 1 160, 1 129, 1 033, 865, 818, 793, 776, 574, 530. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CD_3OD), δ, м. д.: 0,94 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 0,99 д (3H, CH_3 , *J* 6,9 Гц), 1,35–1,46 м (1H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1,51–1,64 м (1H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1,96–2,07 м (1H, CH), 3,83 д (1H, CH, *J* 3,3 Гц), 3,87 с (3H, OCH_3), 4,12 д (1H, $C\underline{H}_2NH$, *J* 13,0 Гц), 4,19 д (1H, $C\underline{H}_2NH$, *J* 13,0 Гц), 6,83 д ($1H_{Ar}$, *J* 8,0 Гц), 6,90 дд ($1H_{Ar}$, *J* 8,0, 2,0 Гц), 7,06 д ($1H_{Ar}$, *J* 2,0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CD_3OD), δ_C, м. д.: 12,06 (CH_3), 14,63 (CH_3), 27,69 (CH_2CH_3), 37,31 (CH), 52,22 (CH_2NH), 56,39 (OCH_3), 63,96 (CH), 114,75 ($1CH_{Ar}$), 116,56 ($1CH_{Ar}$), 124,83 ($1CH_{Ar}$), 122,53, 149,17, 149,35, 170,06 (C=O) (4 $C_{четв}$). Найдено, %: C 63,09; H 8,06; N 5,11. $C_{14}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 62,90; H 7,92; N 5,24. *M* 267,33.

Амины (7d, 8d, 9d). Общая методика синтеза. К раствору 10 ммоль азометина **4d, 5d, 6d** в 50 мл сухого метанола, охлажденному до 0 °C, при перемешивании порциями добавляли 0,76 г боргидрида натрия. После 2 ч перемешивания растворитель удаляли в вакууме. К остатку добавляли 150 мл воды и подкисляли 2M HCl до pH 5–6. Раствор упаривали досуха, продукт экстрагировали из твердого остатка метанолом. Растворитель упаривали, продукт сушили при пониженном давлении до постоянного веса.

(Пиридин-3-илметил)валин гидрохлорид (7d). Выход 74 %, т. пл. 199–200 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = = +11,26° (c = 4 × 10^{-2} M, H_2O). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 049, 3 035, 2 989, 2 944, 2 901, 2 855, 1 619 (C=O), 1 582, 1 544, 1 469, 1 434, 1 387, 1 369, 1 315, 1 265, 1 188, 1 029, 1 013, 829, 799, 774, 714, 642, 539, 492, 474. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CD_3OD), δ, м. д.: 0,99 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 1,05 д (3H, CH_3, *J* 6,8 Гц), 2,03–2,17 м (1H, $CH(CH_3)_2$), 3,19 д (1H, CH, *J* 4,2 Гц), 4,02 д (1H, $C\underline{H}_2NH$, *J* 13,2 Гц), 4,15 д (1H, $C\underline{H}_2NH$, *J* 13,2 Гц), 7,46 дд ($1H_{Py}$, *J* 7,8, 5,0 Гц), 7,98 дт ($1H_{Py}$, *J* 7,9, 1,7 Гц), 8,52 дд ($1H_{Py}$, *J* 4,9, 1,4 Гц), 8,64 д ($1H_{Py}$, *J* 1,5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CD_3OD), δ_C, м. д.: 19,03 (CH_3), 19,57 (CH_3), 31,46 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 50,06 ($\underline{C}H_2NH$), 69,88 (CH), 125,29 ($1CH_{Py}$), 139,75 ($1CH_{Py}$), 150,15 ($1CH_{Py}$), 151,42 ($1CH_{Py}$), 132,29, 175,25 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 54,15; H 7,18; Cl 14,11; N 11,29. $C_{11}H_{17}ClN_2O_2$. Вычислено, %: C 53,99; H 7,00; Cl 14,49; N 11,45. *M* 244,72.

(Пиридин-3-илметил)лейцин гидрохлорид (8d). Выход 71 %, т. пл. 270–271 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = = +1,78° (c = 4 × 10^{-2} M, H_2O). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 058, 2 953, 2 933, 2 867, 2 669, 2 519, 1 618, 1 582, 1 549, 1 468, 1 428, 1 389, 1 352, 1 278, 1 223, 1 123, 1 022, 960, 881, 826, 797, 713, 684, 639, 619, 543, 483, 470. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, D_2O), δ, м. д.: 0,91 д (3H, CH_3, *J* 6,1 Гц), 0,95 д (3H, CH_3, *J* 6,1 Гц), 1,65–1,81 м (3H, $C\underline{H}(CH_3)_2$+CH_2), 3,62–3,68 м (1H, CH), 4,33 д (1H, $C\underline{H}_2NH$, *J* 13,4 Гц), 4,36 д (1H, CH_2NH, *J* 13,4 Гц), 7,62 дд ($1H_{Py}$, *J* 7,7, 5,0 Гц), 8,09 дт ($1H_{Py}$, *J* 8,0, 1,8 Гц), 8,64 дд ($1H_{Py}$, *J* 5,0, 1,4 Гц), 8,67 д ($1H_{Py}$, *J* 1,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, D_2O), δ_C, м. д.: 21,26 (CH_3), 21,97 (CH_3), 24,49 ($CH(CH_3)_2$), 39,22 (CH_2), 47,46 (CH_2NH), 61,13 (CH), 124,96 ($1CH_{Py}$), 140,10 ($1CH_{Py}$), 149,25 ($1CH_{Py}$), 149,37 ($1CH_{Py}$), 127,64, 173,96 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 56,10; H 7,55; Cl 13,54; N 10,69. $C_{12}H_{19}ClN_2O_2$. Вычислено, %: C 55,70; H 7,40; Cl 13,70; N 10,83. *M* 258,75.

(Пиридин-3-илметил)изолейцин гидрохлорид (9d). Выход 75 %, т. пл. > 300 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = = +11,28° (c = 4 × 10^{-2} M, H_2O). ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 055, 2 961, 2 931, 2 875, 2 359, 1 617 (C=O), 1 582, 1 545, 1 480, 1 389, 1 345, 1 320, 1 298, 1 266, 1 188, 1 109, 1 094, 1 007, 830, 796, 771, 714, 691, 642, 481. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CD_3OD), δ, м. д.: 0,92 т (3H, CH_3, *J* 7,4 Гц), 0,97 д (3H, CH_3, *J* 6,9 Гц), 1,27–1,38 м (1H, CH_2CH_3), 1,58–1,70 м (1H, CH_2CH_3), 1,83–1,94 м (1H, CH), 3,77 д (1H, CH, *J* 3,9 Гц), 4,13 д (1H, CH_2NH, *J* 13,3 Гц), 4,21 д (1H, CH_2NH, *J* 13,3 Гц), 7,49 ддд ($1H_{Py}$, *J* 7,9, 5,0, 0,8 Гц), 8,02 дт ($1H_{Py}$, *J* 8,0, 1,9 Гц), 8,55 дд ($1H_{Py}$, *J* 5,0, 1,5 Гц), 8.67 дд ($1H_{Py}$, *J* 2,2, 0,5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CD_3OD), δ_C, м. д.: 12.24 (CH_3), 15.44 (CH_3), 27.30 (CH_2CH_3), 37.94 (CH), 49,78 (CH_2NH), 68,32 (CH), 125,34 ($1CH_{Py}$), 140,08 ($1CH_{Py}$), 150,52 ($1CH_{Py}$), 151,67 ($1CH_{Py}$), 130,99, 173,60 (C=O) (2 $C_{четв}$). Найдено, %: C 56,18; H 7,61; Cl 13,50; N 10,65. $C_{12}H_{19}ClN_2O_2$. Вычислено, %: C 55,70; H 7,40; Cl 13,70; N 10,83. *M* 258,75.

Заключение. Разработан препаративный способ получения N-замещенных производных аминокислот (валина, лейцина, изолейцина) для дальнейшего их использования в целенаправленном синтезе пептидов.

Список использованных источников

1. Бизунок, Н. А. Фармакодинамические взаимодействия N-замещенных производных L-пролина и клеточных модуляторов разного типа действия на модели Fc-гамма-R-зависимого фагоцитоза / Н. А. Бизунок // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. мед. навук. – 2012. – № 1. – С. 53–62.

2. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer / A. Ganguly [et al.] // Eur. J. Pharm. Sci. – 2014. – Vol. 51. – P. 96–109. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2013.09.003

3. Amino Acids in the Development of Prodrugs / N. Vale [et al.] // Molecules. – 2018. – Vol. 23, № 9. – P. 2318. https://doi.org/10.3390/molecules23092318

4. Al-Garawi, Z. S. M. Synthesis and Characterization of New Amino Acid-Schiff Bases and Studies their Effects on the Activity of ACP, PAP and NPA Enzymes *(in vitro)* / Z. S. M. Al-Garawi, I. H. R. Tomi, A. H. R. Al-Daraji // E-J. Chem. – 2012. – Vol. 9, № 2. – P. 962–969. https://doi.org/10.1155/2012/218675

5. Arunadevi, A. Biological response of Schiff base metal complexes incorporating amino acids – a short review / A. Arunadevi, N. Raman // J. Coord. Chem. – 2020. – Vol. 73, № 15. – P. 2095–2116. https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1824293

6. NMR studies of solvent-assisted proton transfer in a biologically relevant Schiff base: Toward a distinction of geometric and equilibrium H-bond isotope effects / S. Sharif [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128, № 10. – P. 3375–3387. https://doi.org/10.1021/ja056251v

7. Бензоидно-хиноидная таутомерия азометинов и их структурных аналогов. LIII. Имины 5-гидрокси- и 5-гидрокси-6-нитро-2,3-дифенилбензо[b]фуран-4-карбальдегидов / Е. Н. Шепеленко [и др.] // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 561–565. https://doi.org/10.1134/S1070428007040124

8. Synthesis, Identification and Antibacterial Activities of Amino Acid Schiff Base Cu(II) Complexes with Chlorinated Aromatic Moieties / N. Otani [et al.] // Appl. Microbiol. – 2022. – Vol. 2, № 2. – P. 438–448. https://doi.org/10.3390/applmicrobiol2020032.

9. Saikumari, N. Synthesis and characterization of amino acid Schiff base and its copper (II) complex and its antimicrobial studies / N. Saikumari // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 47, № 9. – P. 1777–1781. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.607.

10. Synthesis of Amino Acid Schiff Base Nickel (II) Complexes as Potential Anticancer Drugs In Vitro / Y. Li [et al.] // Bioinorg. Chem. Appl. – 2020. – Vol. 2020. https://doi.org/10.1155/2020/8834859

11. Water-soluble platinum(II) complexes of reduced amino acid Schiff bases: synthesis, characterization, and antitumor activity / L.–j. Li [et al.] // Res. Chem. Intermed. – 2012. – Vol. 39, № 2. – P. 733–746. https://doi.org/10.1007/s11164-012-0593-y

12. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes. / M. Pervaiz [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A. – 2019. – Vol. 206. – P. 642–649. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.057

13. Schiff base and reductive amination reactions of α-amino acids: a facile route toward N-alkylated amino acids and peptoid synthesis / X. Fu [et al.] // Polym. Chem. – 2018. – Vol. 9. – P. 4617–4624. https://doi.org/10.1039/c8py00924d

14. Ternary copper(II) complexes with amino acid chains and heterocyclic bases: DNA binding, cytotoxic and cell apoptosis induction properties / T. Ma [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2015. – Vol. 144. – P. 38–46. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.12.011

15. Книжников, В. А. Азометины на основе натриевых солей валина и лейцина / В. А. Книжников, О. П. Азизбекян, В. М. Прищепенко // ЖОрХ. – 2003. – Т. 73, № 9. – С. 1529–1531. https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000015996.53534.48

16. Discovery of Novel N-(4-Hydroxybenzyl)valine Hemoglobin Adducts in Human Blood / A. Degner [et al.] // Chem. Res. Toxicol. – 2018. – Vol. 31. – P. 1305–1314. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00173

17. Resolution of RacemicN-Benzyl α-Amino Acids by Liquid-Liquid Extraction: A Practical Method Using a Lipophilic Chiral Cobalt(III) Salen Complex and Mechanistic Studies / P. Dzygiel [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 2008, iss. 7. – P. 1253–1264. https://doi.org/10.1002/ejoc.200701101

18. Dubey, M. Sodium and Potassium Ion Directed Self-Assembled Multinuclear Assembly of Divalent Nickel or Copper andl-Leucine Derived Ligand / M. Dubey, R. R. Koner, M. Ray // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48, № 19. – P. 9294–9302. https://doi.org/10.1021/ic9011444

References

1. Bizunok N. A. Pharmacodynamic interactions of N-substituted derivatives of L-proline and cellular modulators of various types of action on the model of Fc-gamma-R-dependent phagocytosis. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya medytsynskikh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Medical series*, 2012, no 1, pp. 53–62 (in Russian).

2. Ganguly A., Chakraborty P., Banerjee K., Choudhuri S. K. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2014, vol. 51, pp. 96–109. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2013.09.003

3. Vale N., Ferreira A., Matos J., Fresco P., Gouveia M. J. Amino Acids in the Development of Prodrugs. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 9, pp. 2318. https://doi.org/10.3390/molecules23092318

4. Al-Garawi Z. S. M., Tomi I. H. R., Al-Daraji A. H. R. Synthesis and Characterization of New Amino Acid-Schiff Bases and Studies their Effects on the Activity of ACP, PAP and NPA Enzymes *(in vitro). E-Journal of Chemistry*, 2012, vol. 9, no. 2, pp. 962–969. https://doi.org/10.1155/2012/218675

5. Arunadevi A., Raman N. Biological response of Schiff base metal complexes incorporating amino acids – a short review. *Journal of Coordination Chemistry*, 2020, vol. 73, no. 15, pp. 2095–2116. https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1824293.

6. Sharif S., Denisov G. S., Toney M. D., Limbach H. H. NMR studies of solventassisted proton transfer in a biologically relevant Schiff base: Toward a distinction of geometric and equilibrium H-bond isotope effects. *Journal of the American Chemical Society,* 2006, vol. 128, no. 10, pp. 3375–3387. https://doi.org/10.1021/ja056251v

7. Shepelenko E. N., Tsukanov A. V., Revinskii Yu. V., Dubonosov A. D., Bren' V. A., Minkin V. I. Benzoid-quinoid tautomerism of Schiff bases and their structural analogs: LIII. Schiff bases derived from 5-hydroxy- and 5-hydroxy-6-nitro-2,3-diphenyl-1-benzofuran-4-carbaldehydes. *Russian Journal of Organic Chemistry,* 2007, vol. 43, no. 4, pp. 559–563 (in Russian). https://doi.org/10.1134/S1070428007040124

8. Otani N., Fayeulle A., Nakane D., Léonard E., Akitsu T. Synthesis, Identification and Antibacterial Activities of Amino Acid Schiff Base Cu(II) Complexes with Chlorinated Aromatic Moieties. *Appl. Microbiol.,* 2022, vol. 2, no. 2, pp. 438-448. https://doi.org/10.3390/applmicrobiol2020032

9. Li L.–J., Wang C., Tian C.,Yang X.-Y., Hua X.-X., Du J.-L. Water-soluble platinum(II) complexes of reduced amino acid Schiff bases: synthesis, characterization, and antitumor activity. *Research on Chemical Intermediates*, 2012, vol. 39, no. 2, pp. 733–746. https://doi.org/10.1007/s11164-012-0593-y

10. Pervaiz M., Ahmad I., Yousaf M., Kirn S., Munawar A., Saeed Z., Adnan A., Gulzar T., Kamal T., Ahmad A., Rashid A. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes. *Spectrochimica Acta, Part A,* 2019, vol. 206, pp. 642–649. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.057

11. Li L.-J., Wang C., Tian C., Yang X.-Y., Hua X.-X., Du J.-L. Water-soluble platinum(II) complexes of reduced amino acid Schiff bases: synthesis, characterization, and antitumor activity. *Res. Chem. Intermed.*, 2012, vol. 39, no. 2, pp. 733–746. https://doi.org/10.1007/s11164-012-0593-y

12. Pervaiz M., Yousaf M., Ahmad I., Munawar A., Saeed Z., Adnan A., Gulzar T., Kirn S., Kamal T., Ahmad A. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes. *Spectrochim. Acta, Part A*., 2019, vol. 206, pp. 642–649. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.057

13. Fu X., Li Z., Wei J., Sun J., Li Z. Schiff base and reductive amination reactions of α-amino acids: a facile route toward N-alkylated amino acids and peptoid synthesis. *Polymer Chemistry*, 2018, vol. 9, pp. 4617–4624. https://doi.org/10.1039/c8py00924d

14. Ma T., Xu J., Wang Y., Yu H., Yang Y., Liu Y., Ding W., Zhu W., Chen R., Ge Zh., Tan Y., Jia L., Zhu T. Ternary copper(II) complexes with amino acid chains and heterocyclic bases: DNA binding, cytotoxic and cell apoptosis induction properties. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, vol. 144, pp. 38–46. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.12.011

15. Knizhnikov V. A., Azizbekyan O. P., Prishchepenko V. M. Azomethines on the basis of sodium salts of valine and leucine. *Russian Journal of General Chemistry,* 2003, vol. 73, no. 9, pp. 1445–1447 (in Russian). https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000015996.53534.48

16. Degner A., Carlsson H., Karlsson I., Eriksson J., Pujari S. S., Tretyakova N. Y., Törnqvist M. Å. Discovery of Novel N-(4-Hydroxybenzyl)valine Hemoglobin Adducts in Human Blood. *Chemical Research in Toxicology,* 2018, vol. 31, pp. 1305–1314. https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00173

17. Dzygiel P., Reeve T. B., Piarulli U., Krupicka M., Tvaroska I., Gennari C. Resolution of RacemicN-Benzyl α-Amino Acids by Liquid-Liquid Extraction: A Practical Method Using a Lipophilic Chiral Cobalt(III) Salen Complex and Mechanistic Studies. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol. 2008, iss. 7, pp. 1253–1264. doi:10.1002/ejoc.200701101

18. Dubey M., Koner R. R., Ray M. Sodium and Potassium Ion Directed Self-Assembled Multinuclear Assembly of Divalent Nickel or Copper andl-Leucine Derived Ligand. *Inorganic Chemistry,* 2009, vol. 48, no. 19, pp. 9294–9302. https://doi.org/10.1021/ic9011444

Информация об авторах

Акишина Екатерина Александровна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Книжников Валерий Алексеевич – доктор химических наук.

Попова Людмила Александровна – старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Каранкевич Елена Григорьевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Akishina Ekaterina A. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Knizhnikov Valeriy A. – D. Sc. (Chemistry).

Popova Ludmila A. – Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Karankevich Elena G. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.85
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-153-161

Поступила в редакцию 12.07.2023
Received 12.07.2023

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МАРОККАНСКИХ ФОСФОРИТОВ

Аннотация. Представлены результаты исследований по установлению физико-химических особенностей кислотной переработки североафриканских (марокканских) фосфоритов, а также их влияния на технологический процесс получения экстракционной фосфатной кислоты (ЭФК). Установлены значительные различия в характере протекания и количественных показателях процесса кислотного разложения, сингонии и размеров образующихся кристаллов сульфата кальция для различных марок фосфоритов, что обусловлено существенным влиянием на процесс разложения не только технологического режима проведения процесса, но и в значительной степени различиями в минералогическом составе фосфатных руд. Повышенное содержание в фосфоритах марки К-9 и К-10 карбонатапатитов обусловило более высокую реакционную способность в области низких концентраций серной кислоты. В то же время высокая реакционная способность карбонатапатитов приводит к ряду негативных процессов, в частности обильному пенообразованию и пассивации зерен фосфатного сырья мелкокристаллическим осадком сульфата кальция, образующимся за счет быстрого пересыщения системы, что, в свою очередь, приводит к резкому снижению степени разложения. Установлено значительное отличие характера кристаллизации сульфата кальция для условий получения ЭФК от известных данных, что позволило сделать вывод о том, что скорость и характер процесса перекристаллизации сульфата кальция в системе CaO-P_2O_5-H_2O определяются не только температурой, сульфатным режимом и содержанием P_2O_5 в жидкой фазе, но также природой и составом фосфатного сырья. На основании экспериментальных данных сделаны выводы о снижении мощности производства ЭФК при переходе с апатитов на североафриканские фосфориты от 21,89 до 24,23 % (в зависимости от марки марокканского фосфорита), увеличении нагрузки на фильтры и уменьшении количества выделяющихся в газовую фазу соединений фтора.

Ключевые слова: фосфатное сырье, кислотная переработка, минералогический состав, серная кислота, кинетика, экстракционная фосфорная кислота, фтор, фосфогипс, оптимальные условия, технико-экономические показатели

Для цитирования. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 153–161. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-153-161

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, M. S. Mokhart, A. A. Byshyk

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF ACID DECOMPOSITION AND PRODUCTION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID BASED ON MOROCCAN PHOSPHORITES

Abstract. The results of research on the establishment of physicochemical features of acid processing of North African (Moroccan) phosphorites, as well as their influence on the technological process and technical and economic indicators of extraction phosphate acid (EPA) production are presented. Significant differences have been established in the nature of the acid decomposition process, syngony and the size of the formed calcium sulfate crystals for different grades of phosphorites, which is due to a significant influence on the decomposition process not only of the technological mode of the process, but to a large extent differences in the mineralogical composition of phosphate ores. Thus, the increased content of carbonate apatites in phosphorites of the K-9 and K-10 grades led to a higher reactivity in the region of low concentrations. At the same time, the high reactivity of carbonateapatites leads to a number of negative processes, in particular, abundant foaming and passivation of grains of phosphate raw materials with fine-crystalline calcium sulfate precipitate, formed due to the rapid supersaturation of the system, which in turn leads to a sharp decrease in the degree of decomposition. A significant difference

in the nature of calcium sulfate crystallization for the conditions for obtaining EPA from the known data was established, which made it possible to conclude that the rate and nature of the process of calcium sulfate recrystallization in the CaO-P_2O_5-H_2O system is determined not only by temperature, sulfate regime and P_2O_5 content in the liquid phase, but also by the nature and composition of phosphate raw materials. Based on experimental data, conclusions were drawn about a decrease in power during the transition from apatite to phosphorites from 21.89 to 24.23% (depending on the brand of Moroccan phosphorite), a significant increase in the load on filters and a decrease of 1.5–2 times in the amount of fluorine compounds released into the gas phase during decomposition.

Keywords: phosphate raw materials, acid processing, sulphuric and phosphoric acid, mineralogical composition, fluorine, optimal conditions, phosphogypsum, technical and economic indicators

For citation. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and production of extraction phosphoric acid based on moroccan phosphorites. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 153–161 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-153-161

Введение. Одной из наиболее актуальных задач предприятий по производству минеральных удобрений Республики Беларусь и других стран, производящих фосфорсодержащие удобрения, но не имеющих собственной сырьевой базы, на современном этапе является расширение фосфатно-сырьевой базы и вовлечение в переработку фосфатов новых месторождений.

Однако, как показал опыт, переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения технологического режима, в отдельных случаях технологического процесса в целом, а также существенно влияет на ключевые технико-экономические показатели. Среди наиболее перспективных видов фосфатного сырья с учетом транспортной логистики и конъюнктуры цен являются североафриканские фосфориты, в частности фосфориты Марокко.

Исследования минералогического и фазового состава североафриканских фосфоритов из Марокко, выполненные ранее [1], показали, что, несмотря на близость их химического состава, имеются значимые различия в содержании и соотношении отдельных фаз, позволяющие предположить наличие возможных особенностей в характере протекания процесса кислотного разложения в производстве ЭФК и удобрений. В частности, установлено увеличение удельной доли фосфора, присутствующего в форме карбонатапатита для марки К-10. Так, если для марки К-20 соотношение карбонатапатита к фторапатиту составляет 1,3, то для марки К-10 это соотношение возрастает до 2,28. Существенные различия в реакционной способности и характере протекания процесса разложения фторапатитов и карбанатапатитов позволяют предположить, что в процессе разложения исследуемых марок фосфоритов существуют отличия. Кроме того, отмечено повышенное содержание силикатов кальция в марке К-20, которые, как установлено ранее [2], препятствуют росту кристаллов сульфата кальция и способствуют уменьшению их размера за счет образования гелеобразных кремниевых кислот, обволакивающих кристаллы сульфата кальция.

Авторами выполнен комплекс исследований, целью которых явилось установление физико-химических особенностей серно- и фосфорнокислотной переработки североафриканских (марокканских) фосфоритов с учетом различий в их фазовом и минералогическом составах, влияния новых видов фосфатного сырья на технологический процесс и количественные показатели получения ЭФК.

Методика эксперимента и методы исследования. Объектами исследования являлись образцы марокканских фосфоритов различных марок, поставляемые в настоящее время на отечественные предприятия, химический состав которых приведен в табл. 1.

При проведении исследований использовались следующие технические продукты и полупродукты промышленного производства, химические реактивы: серная кислота техническая производства Гомельского химического завода (ГХЗ), первого сорта (ГОСТ 2184-77) с массовой долей H_2SO_4 93,7 %; упаренная экстракционная фосфорная кислота (УЭФК) производства ГХЗ с массовой долей P_2O_5 48,02 %.

Исследование процесса кислотного разложения североафриканских фосфоритов различных марок и получения ЭФК проводили в термостатируемом химическом реакторе фирмы Lenz (Германия) с перемешивающим устройством. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США).

Таблица 1. **Химический состав фосфоритов из Марокко различных марок**

Table 1. **Chemical composition of phosphorites from Morocco of various grades**

Компоненты	Содержание в зависимости от марки, мас.%		
	К-9	К-10	К-20
$P_2O_{5\ общ.}$	31,23	31,64	32,42
$P_2O_{5\ вод.}$	0,62	0,41	0,52
$P_2O_{5\ усв.}$	13,64	12,98	12,10
CaO	49,17	50,19	51,43
MgO	0,59	0,62	0,73
Al_2O_3	1,95	2,35	2,38
Fe_2O_3	0,28	0,42	0,40
Na_2O	0,48	0,60	0,62
K_2O	0,11	0,10	0,10
CO_2	3,86	3,75	3,80
SO_3	0,95	0,72	1,19
F	3,73	3,37	3,42
Cl	0,0057	0,0061	0,0059
H_2O	1,76	1,63	1,36
SiO_2	4,16	3,96	3,42
н. о. в HCl	3,07	2,64	2,10
Cd	0,00123 (или 12,3 ppm)	0,0016 (или 16,0 ppm)	0,00115 (или 11,5 ppm)
Pb	0,00042 (или 4,2 ppm)	0,000424 (или 4,24 ppm)	0,000413 (или 4,13 ppm)
As	0,00183 (или 18,3 ppm)	0,002084 (или 20,84 ppm)	0,00169 (или 16,9 ppm)
Hg	< 0,000125 (или 1,25 ppm)	< 0,000125 (или 1,25 ppm)	< 0,000125 (или 1,25 ppm)

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследований изучен процесс кислотного разложения фосфатного сырья различных марок с учетом особенностей их минералогического состава.

Характер зависимости коэффициента разложения исследуемых марок фосфоритов от содержания серной кислоты в жидкой фазе подтверждает сделанное выше предположение (рис. 1). Так, если для образцов К-9 и К-10 характерны два экстремума в интервале 20–25 и 50–53 %, что близко к характеру протекания процесса сернокислотного разложения для иных видов фосфатного сырья, в частности сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау [3], то для образца К-20 свойственно наличие только одного максимума в интервале 40–45 %, тогда как для иных образцов в этом интервале наблюдается минимум. Необходимо отметить, что вид изохроны зависимости коэффициента разложения от концентрации кислоты для образца К-20 близок к аналогичной кривой, характерной для другой группы фосфатного сырья – ковдорского апатита [3, 4]. Существенным отличием, определяющим характер зависимости степени разложения от концентрации кислоты и показатели стадии разложения фосфоритов от апатитов, является присутствие основного количества фосфора в составе более легкоразлагаемых минералов – карбонатапатитов и гидроксилапатитов. Присутствие значительной части фосфора в образцах К-9 и К-10 в составе карбонатапатитов является одной из основных причин наличия существенных различий в характере кривых (см. рис. 1). Более высокая реакционная способность карбонатапатитов в области концентраций 20–25 % обусловливает наличие максимума в этом интервале. Поскольку разложение данного вида минералов сопровождается значительным пенообразованием за счет выделения в газовую фазу диоксида углерода, то имеющее место обильное пенообразование для образца К-10 является косвенным подтверждением более высокой интенсивности процесса кислотного разложения карбанатапатитов в этом интервале.

Таблица 2. **Результаты исследования кислотного разложения фосфатного сырья при оптимальных параметрах процесса**

Table 2. **Results of the acid decomposition of phosphate raw materials at optimal parameters**

Коэффициент разложения сырья			Показатели качества ЭФК, мас.%							
K_1	K_2	$K_{ср}$	P_2O_5	F	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O
Марокканский фосфорит марки К-9										
0,9653	0,9655	0,9654	24,88	0,969	6,91	0,205	0,146	0,129	0,015	0,086
Марокканский фосфорит марки К-10										
0,9686	0,9688	0,9687	24,13	0,775	7,85	0,193	0,135	0,116	0,017	0,088
Марокканский фосфорит марки К-20										
0,9717	0,9730	0,9724	24,03	0,984	7,23	0,176	0,122	0,129	0,015	0,083

Для определения норм расхода сырья и мощности производства в зависимости от вида фосфатного сырья были выполнены расчеты технологических балансов согласно имеющейся методике [9]. Сводные данные по основным количественным показателям производства ЭФК и изменению мощности производства при переходе на новые виды фосфатного сырья приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. **Количественные показатели производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья (в расчете на 1 000 кг фосфатного сырья в натуре)**

Table 3. **Quantitative indicators of EPA production on the base of alternative types of phosphate raw materials (per 1 000 kg of phosphate raw materials)**

и позволили сделать вывод о существенном влиянии на процесс разложения минералогического состава фосфатных руд. Так, повышенное содержание в фосфоритах марки К-9 и К-10 карбонатапатитов обусловило более высокую реакционную способность в области низких концентраций. В то же время высокая реакционная способность карбонатапатитов приводит к ряду негативных процессов, в частности обильному пенообразованию и пассивации зерен фосфатного сырья мелкокристаллическим осадком сульфата кальция, образующимся за счет быстрого пересыщения системы, что, в свою очередь, приводит к резкому снижению степени разложения.

Установлено значительное отличие характера кристаллизации сульфата кальция для условий получения ЭФК от известных данных [4, 5], что позволяет сделать вывод о том, что скорость и характер процесса перекристаллизации сульфата кальция в системе CaO-P_2O_5-H_2O определяются не только температурой, сульфатным режимом и содержанием P_2O_5 в жидкой фазе, но и природой и минералогическим составом фосфатного сырья.

На основании экспериментальных данных по получению ЭФК при использовании различных видов сырья и расчетов технологических балансов сделаны следующие выводы:

расчетное снижение мощности по продукционной кислоте составило от 21,89 до 24,23 % (в зависимости от марки марокканского фосфорита), что, в свою очередь, приводит к снижению количества получаемой ЭФК до 27 тыс. т P_2O_5 в расчете на одну типовую технологическую нитку при одинаковом количестве перерабатываемого фосфатного сырья;

переход на марокканские фосфориты приводит к возрастанию количества пульпы, направляемой на стадию фильтрации (до 200 кг пульпы на тонну фосфатного сырья) и увеличению нагрузки на фильтры (увеличение количества оборотной суспензии, рециркулируемой в экстрактор для обеспечения оптимального соотношения Т : Ж, потребует увеличения номинального объема экстрактора либо приведет к дополнительному снижению мощности по целевому продукту);

уменьшение количества выделяющихся в газовую фазу при разложении соединений фтора приводит к снижению съема фтора и, как следствие, уменьшению количества получаемых в виде товарной продукции фторсолей (недостаток фтора приводит к дебалансу соотношения F/SiO_2 в экстракционной пульпе);

снижение концентрации продукционной кислоты с 27 до 23–25 % приводит к возрастанию энергозатрат при последующей переработке продукционной кислоты в производстве комплексных удобрений на основе фосфатов аммония.

Список использованных источников

1. Гаврилюк, А. Н. Исследование особенностей сернокислотного разложения различных марок марокканских фосфоритов / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин, И. А. Русак // Тр. БГТУ. Сер. 2. Хим. технология неорган. веществ. – 2022. – № 2. – С. 115–126.

2. Физико-химические особенности кислотного разложения сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин [и др.] // Тр. БГТУ. Сер. 3. Хим. технология неорган. веществ. – 2009. – № 3. – С. 98–102.

3. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия 1997. – 174 с.

5. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.

6. Дормешкин, О. Б. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплекных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес // Тр. БГТУ. Химия и технология неорган. веществ. – 2013. – № 3. – С. 71–77.

7. Непряхин, А. Е. Фосфатно-сырьевая база России: новые технологии и перспективы освоения / А. Е. Непряхин, П. П. Сенаторов, М. И. Карпова // Горная техника. Дробильно-размольное, сортировочное и обогатительное оборудование. – 2009. – № 4. – С. 136–144.

8. Пагалешкин, Д. А. Пути реализации принципов наилучших доступных технологий применительно к производству сложных сульфатсодержащих NPK/NPKS-удобрений / Д. А. Пагалешкин // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания ин-та: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 277–284.

9. Дыбина, П. В. Расчеты по технологии неорганических веществ / П. В. Дыбина, А. С. Соловьева, Ю. И. Вишняк. – М.: Высшая школа, 1967. – 524 с.

References

1. Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the characteristics of sulfuric acid decomposition of various grades of Moroccan phosphorites. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya = Proceedings of BSTU, series 2, Chemistry, Chemical technology of inorganic substances*, 2022, no. 2, pp. 115–126 (in Russian).

2. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. H., Hauryliuk A. N. Physicochemical features of acid decomposition of Syrian phosphorites and Karatau phosphorites. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of BSTU, series 3, Chemistry, Chemical technology of inorganic substances*, 2009, iss. 3, pp. 98–102 (in Russian).

3. Kononov A. V., Sterlin V. N., Evdokimova L. I. *Fundamentals of complex fertilizer technology*. Moscow, Khimiya = Chemistry Publ., 1988. 320 p. (in Russian).

4. Evenchik S. D., Andreev M. V., Brodskiy A. A., Zabeleshinskiy U. A. *Technology of phosphate and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya = Chemistry Publ., 1987. 464 p. (in Russian).

5. Kopylev B. A. *Technology of extraction phosphoric acid*. Leningrad, Khimiya = Chemistry Publ., 1981. 224 p. (in Russian).

6. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Cherches G. H. Influence of types of phosphate raw materials on the technological process of production of extractive phosphoric acid and complex fertilizers. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of BSTU], Chemistry, Chemical technology of inorganic substances*, 2013, iss. 3, pp. 71–77 (in Russian).

7. Nepryakhin, A. E., Senatorov P. P., Karpova M. I. Phosphate resource base of Russia: new technologies and development prospects. *Gornaya tekhnika. Drobil'no-razmol'noye, sortirovochnoye i obogatitel'noye oborudovaniye = Mining technology. Crushing and grinding, sorting and processing equipment*, 2009, no. 4, pp. 136–144 (in Russian).

8. Pagaleshkin D. A. Ways to implement the principles of best available technologies for the production of complex sulfate-containing NPK/NPKS fertilizers. *Trudy NIUIF. 1919–2019: k 100-letiyu osnowaniya instityta. T. 2 = Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation*. Vologda, 2019, vol. 2, pp. 277–284 (in Russian).

9. Dybina P. V., Solovyova A. S., Vishnyak Y. I. *Calculations on the Technology of Inorganic Substances*. Moscow, Vysshaya shkola = High School Publ., 1967. 524 p. (in Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович − доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Мохорт Марк Сергеевич − аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Бышик Александр Александрович – инженер. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com

Information about the authors

Dormeshkin Oleg B. – D. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrei N. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Mokhart Mark S. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Byshyk Alexander A. – Engineer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.847.321.1
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-162-169

Поступила в редакцию 02.12.2022
Received 02.12.2022

Д. И. Рамазонова, М. А. Самадий, И. И. Усманов

Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института, Янгиер, Узбекистан

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА ИЗ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация. Представлены данные получения хлорида цинка автоклавным выщелачиванием цинка (Zn) из цинкового концентрата соляной кислотой (HCl). Изучено влияние соотношения Zn : HCl на химический состав жидкой и твердой фаз, степень извлечения цинка 28%-й соляной кислотой при продолжительности процесса 10 ч. Жидкая фаза содержит в основном хлористый цинк, примеси концентрата, из которых кальций, железо, медь, кадмий, свинец преобладают (кальций – 0,181–0,314 %, железо – 0,011–0,687 %, медь –0,0008–0,326 %, кадмий – 0,0004–0,167, калий – 0,0004–0,389 и свинец – 0,951–1,654 %). Температура процесса выщелачивания при этом – 65–75 °С, давление – 1,72 Мпа. Степень извлечения при этих параметрах составляет 71,22–90,10 % в зависимости от соотношения Zn : HCl. Оптимальное соотношение – 1 : 1,1. Установлено, что взаимодействие цинкового концентрата происходит в кинетической области и продолжается в диффузионной, где значительное влияние оказывает продолжительность процесса. Константа скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, а средняя энергия активации составляет 4,05 кДж/моль.

Ключевые слова: цинковый концентрат, соляная кислота, выщелачивание, автоклав, хлорид цинка

Для цитирования. Рамазонова, Д. И. Исследование процесса получения хлористого цинка из цинксодержащего концентрата / Д. И. Рамазонова, М. А. Самадий, И. И. Усманов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 162–169. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-162-169

D. I. Ramazonova, M. A. Samadiy, I. I. Usmanov

Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute, Yangiyer, Uzbekistan

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING ZINC CHLORIDE FROM ZINC-CONTAINING CONCENTRATE

Abstract. The article presents data on the production of zinc chloride by autoclave leaching of zinc from zinc concentrate with hydrochloric acid. The influence of the Zn : HCl ratio on the chemical composition of the liquid and solid phases, and the degree of zinc extraction by 28 % hydrochloric acid at a process duration of 10 hours was studied. The liquid phase contains mainly zinc chloride, concentrate impurities, of which calcium, iron, copper, cadmium, and lead predominate, with the their contents of 0.181–0.314 % for calcium and 0.951–1.654 % for lead. The temperature of the leaching process in this case is 65-75°C, the pressure is 1.72 MPa. The recovery rate at these parameters is 71.22–90.10 % depending on the Zn:HCI ratio. The optimal ratio is 1 : 1.1. It has been established that the interaction of zinc concentrate occurs in the kinetic region and continues in the diffusion region, where the duration of the process has a significant effect. The reaction rate constant versus temperature obeys the Arrhenius equation and the average activation energy is 4.05 kJ/mol.

Keywords: zinc concentrate, hydrochloric acid, leaching, autoclave, zinc chloride

For citation. Ramazonova D. I., Samadiy M. A., Usmanov I. I. Study of the process of obtaining zinc chloride from zinc-containing concentrate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 2, pp. 162–169 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-162-169

Введение. В настоящее время большое внимание уделяется получению соединений цинка высших марок с полным использованием цинксодержащего сырья, внедрением безотходных технологий. Общий объем производства цинка в мире составляет 8 млн т в год. В этом отношении соединения цинка, в частности хлористый цинк, приобретает особое значение. Хлористый цинк применятся в качестве антисептика для пропитки тканей, картона, шпал, является компонентом зубных цементов, используется в гальванических батарейках, для повышения качества паяльных работ [1, 2].

Узбекистан располагает крупными запасами полезных ископаемых, содержащих цинк. Одним из таких месторождений полиметаллических руд является месторождение «Хандиза» [3], особенность которого выражается в тонкозернистом строении, колчеданно-полиметаллическом и существенно полиметаллическом составе [4]. Основными промышленными минералами яв-

© Рамазонова Д. И., Самадий М. А., Усманов И. И., 2024

ляются халькопирит, сфалерит и галенит. Кроме вышеперечисленных минералов в значимых количествах присутствуют блеклые руды. В рудах месторождения «Хандиза» наряду с промышленным содержанием свинца, меди, цинка установлены и сопутствующие элементы, которые в той или иной степени имеют практическое значение в связи с их попутным извлечением: золото, серебро, висмут, кадмий, селен, теллур, галлий, германий, таллий [5]. Месторождение является кладовой полиметаллов. Его общие разведанные запасы составляют: около 1,5 млн т цинка, 700 тыс. т свинца, 180 тыс. т меди и 2,3 тыс. т серебра.

На современном этапе развития экономики повышение эффективности использования природных ресурсов – одна из наиболее актуальных научно-технических и хозяйственных проблем. Особый научный и практический интерес представляет проблема экономической эффективности комплексного использования цинкового сырья. Стоимостное отношение металлов в цинковом концентрате составляет: Zn – 66,8 %, Ag + Au – 9,7 %, Cd – 8,9 %, S – 7,6 %, Pb – 2,9 %, Cu – 2,6 %, In – 1,8 %. Эти данные показывают, что в цинковом концентрате цинка находится около 67 %, второе место занимают благородные металлы и далее кадмий, сера, свинец, медь и индий [6–8].

Для повышения комплексности использования ценных компонентов цинкового сырья следует улучшать существующие технологии переработки руд и концентратов, а также находить новые способы и технологические схемы выделения ценных компонентов для получения товарной продукции. В связи с этим переработка полупродуктов основного производства с целью полноты и комплексности использования ценного сырья имеет огромное экономическое значение.

Гидрометаллургические методы извлечения металлов из сульфидов являются простыми, экономичными и экологически приемлемыми. В основном используются такие методы, как выщелачивание под давлением [9, 10], химическое выщелачивание [11–15] и биовыщелачивание [16]. Промышленное производство хлорида цинка осуществляется двумя способами. В ходе первого цинк растворяют в соляной кислоте (подходит как чистый цинк, так и его окись), а также цинксодержащее вторичное сырье. После растворения раствор выпаривают [17]. Второй способ подразумевает использование цинка в жидкой или (реже) гранулированной форме. К цинку подают хлор, одновременно нагревая цинк до температуры в 420 °C.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования является цинковый концентрат, полученный из полиметаллических руд месторождения «Хандиза», и хлорид цинка на его основе. Использовали цинксодержащий концентрат следующего состава (мас.%): Zn – 39,45–40,50; Si – 13,00–13,50; K – 0,95–0,96; Ca – 0,58–0,57; Fe – 1,60–1,60; Cu – 0,78–0,80; Cd – 0,40–0,41 и Pb – 3,00–3,06.

Для проведения исследований по отработке технологии переработки цинксодержащего концентрата месторождения «Хандиза» в хлорид цинка были отобраны образцы в количестве по 25 кг с различным содержанием химических элементов. В табл. 1 приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа исходной руды и концентрата. Анализы исходных руд и цинковых концентратов проводили следующим образом. 200 мг концентрата взвешивали на аналитических весах (FA220 4N). Для минерализации использовали устройство MILESTONE Ethos Easy (Италия). Для этого пробирку прибора заполняли пробой (200 мг), добавляли 6 мл перегнанной, очищенной азотной кислоты (HNO_3) методом дистилляции, т. е. в инфракрасном очистителе кислоты (Distillacid BSB-939-IR) и 2 мл перекиси водорода (H_2O_2) в качестве окислителя. Вся смесь превращалась в минерал в течение 40 мин.

По окончании процесса минерализации смесь переносили в отдельную коническую колбу и разбавляли дистиллированной водой до объема 40 мл (BIOSAN, Латвия). Затем раствор из колбы помещали в специальные пробирки и анализировали на оптико-эмиссионном спектрометре Avio200 ISP – OES Inductively-connected Plasma (Perkin Elmer, США).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu), для качественного и количественного анализа использовали ИК-спектроскопию (IRAffinity-1, Shimadzu). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре Zetium (Нидерланды). Для определения содержания металлов в растворах использовали атомно-абсорбционную спектрометрию. Электронную микроскопию проводили с использованием прибора Leica DM500 (Германия); в отдельных случаях – атомно-эмиссионную спектрометрию (Plasma Atomic Emission Spectrometer ICPE-9000).

Таблица 1. **Химический состав цинксодержащей руды и концентрата месторождения «Хандиза»**

Table 1. **Chemical composition of zinc-containing ore and concentrate from «Khandiza» deposit**

Химический состав, мас.%													
Номер опыта	Сырье	Zn	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Mo	Cd	Pb
1	Исходная руда	5,03	25,0	3,40	1,10	0,08	0,03	3,39	0,01	0,70	< 0,003	0,08	2,27
2	Концентрат	39,45	13,0	0,95	0,58	< 0,01	< 0,01	1,60	< 0,01	0,78	0,034	0,40	3,00
3	Концентрат	40,50	13,50	0,96	0,57	< 0,01	< 0,01	1,60	< 0,01	0,80	0,033	0,41	3,06

Хлорид цинка из цинкового концентрата получали следующим образом. В автоклав, снабженный термометром, манометром и электрической мешалкой объемом 100 мл, помещали навеску цинкового концентрата, приливали соляную кислоту и выдерживали 10 ч при температуре опыта. Температура повышалась до 80 °С в зависимости от концентрации кислоты, а давление – до 1,72 Мпа. После завершения процесса выщелачивания цинка массу разделяли на жидкую и твердую фазы фильтрацией и анализировали содержание основных компонентов.

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты изучения влияния соотношения Zn : HCl на химический состав жидкой и твердой фаз при использовании 28%-й соляной кислоты и продолжительности процесса выщелачивания 10 ч показали, что при снижении соотношения Zn : HCl с 1 : 0,8 до 1 : 1,5 содержание всех компонентов в жидкой фазе уменьшается (табл. 2). Так, содержание цинка снижается с 15,592 до 11,348 %, кальция – с 0,314 до 0,181 %, железа – с 0,637 до 0,3657 %, то же происходит и для остальных компонентов. При этом содержание хлора незначительно повышается от 22,21 до 23,72 %, свободной соляной кислоты – от 2,19 до 9,84 %, степень извлечения цинка – от 71,22 до 90,10 %.

Таблица 2. **Влияние соотношения Zn : HCl на химический состав жидкой и твердой фаз процесса получения хлористого цинка при продолжительности процесса 10 ч**

Table 2. **Influence of the Zn : HCl ratio on the chemical composition of the liquid and solid phases of the process of obtaining zinc chloride at the duration of the process is 10 hours**

№	Zn : HCl	Химический состав жидкой фазы, мас.%										Свободный HCl, %	Степень перехода Zn в раствор, %
		Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl^-	H_2O		
1	1 : 0,8	15,592	0,314	0,637	0,437	0,224	1,654	0,521	0,018	22,21	57,48	2,19	71,22
2	1 : 1,0	15,009	0,256	0,520	0,356	0,182	1,348	0,425	0,015	22,24	58,57	3,45	84,10
3	1 : 1,1	14,716	0,234	0,476	0,326	0,167	1,235	0,389	0,013	22,32	59,03	4,08	90,00
4	1 : 1,2	13,700	0,218	0,443	0,303	0,156	1,149	0,362	0,013	22,48	59,93	5,55	90,04
5	1 : 1,3	12,818	0,204	0,414	0,284	0,145	1,075	0,339	0,012	22,74	60,71	6,94	90,08
6	1 : 1,4	12,040	0,192	0,389	0,266	0,137	1,009	0,318	0,011	23,15	61,39	8,36	90,10
7	1 : 1,5	11,348	0,181	0,367	0,251	0,129	0,951	0,300	0,010	23,72	62,00	9,84	90,10

№	Zn:HCl	Химический состав твердой фазы, мас.%									
		Si	Zn	Ca	Fe	Cu	Cd	Pb	K	Mo	Cl^-
1	1 : 0,8	27,903	25,979	0,030	0,061	0,042	0,021	0,157	0,050	0,0017	1,91
2	1 : 1,0	33,708	17,780	0,024	0,050	0,034	0,017	0,129	0,041	0,0014	1,80
3	1 : 1,1	37,241	12,765	0,022	0,045	0,031	0,016	0,118	0,037	0,0013	1,75
4	1 : 1,2	37,363	12,663	0,021	0,042	0,029	0,015	0,110	0,035	0,0012	1,63
5	1 : 1,3	37,464	12,558	0,020	0,040	0,027	0,014	0,103	0,032	0,0011	1,53
6	1 : 1,4	37,545	12,487	0,018	0,037	0,026	0,013	0,097	0,031	0,0011	1,44
7	1 : 1,5	37,607	12,441	0,017	0,035	0,024	0,012	0,092	0,029	0,0010	1,36

Твердая фаза обогащается кремнием. При соотношении 1 : 0,8 содержание Si составляет 27,903 %, при соотношении 1 : 1,5 – достигает 37,607 %. Остальные компоненты в составе твердой фазы монотонно снижаются, включая хлор. Установлено значительное изменение роста степени конверсии хлорида цинка при соотношении Zn : HC1 = 1 : 1,1, продолжительности процесса 10 ч и давлении 1,72 Мпа, которое составляет 90 %.

Для научного обоснования процесса получения хлористого цинка из цинкового концентрата месторождения «Хандиза» определены кинетические параметры процесса выщелачивания. Изучено влияние температуры и продолжительности процесса автоклавного извлечения цинка в 28%-й раствор соляной кислоты при соотношении Zn : HCI = 1 : 1,1.

Переменными параметрами были температура 70, 80 и 90 °С и продолжительность процесса выщелачивания 6, 8 и 10 ч. Степень извлечения цинка в раствор определяли по содержанию цинка в жидкой фазе по формуле:

$$K_{извл.} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100,$$

где C_0 – количество цинка в пробе цинкового концентрата; C_t – количество цинка, перешедшего в жидкую фазу за время t.

Полученные результаты приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что повышение температуры процесса извлечения цинка в солянокислый раствор не оказывает существенного влияния на степень извлечения. Так, при продолжительности процесса 6 ч при температуре 70 °С степень извлечения цинка в раствор составляет 66,23 %, при температуре 80 °С – 68,20 % и при температуре 90 °С – 68,78 %. Это указывает на то, что повышение температуры выше 80 °С существенно не влияет на степень извлечения цинка.

Более существенно на степень извлечения цинка в солянокислый раствор оказывает продолжительность процесса. При увеличении продолжительности процесса выщелачивания от 6 до 8 и 10 ч при температуре 70 °С степень извлечения повышается от 66,23 до 80,43 и 88,33 % соответственно. При температуре 80 °С эти показатели равны 68,20, 82,30 и 90,01 %, при температуре 90 °С – 68,72, 82,88 и 90,48 % соответственно.

Таблица 3. **Влияние температуры и продолжительности процесса выщелачивания цинка из цинкового концентрата**

Table 3. **Effect of temperature and duration of zinc leaching from zinc concentrate**

Время, ч	Степень извлечения, %		
	70 °С	80 °С	90 °С
1	14,37	14,80	14,94
2	27,18	28,00	28,28
3	38,45	39,60	39,99
4	48,55	50,00	50,50
5	57,87	59,60	60,18
6	66,23	68,20	68,78
7	74,00	75,80	76,40
8	80,43	82,30	82,88
9	85,00	87,5	87,80
10	88,33	90,01	90,48

На основе полученных результатов рассчитаны константа скорости реакции и энергия активации процесса извлечения цинка из цинкового концентрата соляной кислотой. В табл. 4 приведены данные влияния температуры и продолжительности процесса на константу скорости реакции взаимодействия цинка из концентрата с соляной кислотой. Из таблицы следует, что с повышением температуры увеличивается и константа скорости реакции взаимодействия цинкового концентрата с соляной кислотой. Особенно это видно в кинетической области, где температура 343 и 353 К играет доминирующую роль, а далее в диффузионной области от 363 К и более температура почти не влияет на константу скорости реакции.

На рис. 1 и 2 приведены графики изменения $\lg\frac{1}{1-K_{извл.}}$ и $\lg K$ от продолжительности процесса выщелачивания цинка. Прямолинейная зависимость $\ln(1/1–K_{извл})$ от t говорит о протекании процесса извлечения цинка из цинкового концентрата по первому порядку, о чем свидетельствуют корреляционные коэффициенты (R^2).

Определение порядка реакции процесса извлечения цинка проводили по кинетическому уравнению первого порядка [18]:

$$\text{K} = 2,303 / \tau \lg C / (C_0 - C_\tau),$$

где K – константа скорости разложения (извлечения). В нашем случае формулу можно представить в виде:

$$K = 2,303 / t \cdot \ln(1 / (1 - K_{извл.}).$$

Константа скорости реакции извлечения цинка из концентрата подчиняется уравнению Аррениуса и выражается следующим эмпирическим уравнением [19]:

$$\text{K} = 3,08546e^{-5} \cdot \exp(4134,64 / T),$$

или

$$\text{K} = 3,08546e^{-\frac{4134,64}{T}}.$$

На рис. 3 приведен график зависимости констант скорости реакции от температуры, которая выражается прямой линией и уменьшается с увеличением значений $1/\text{T} \cdot 10^3$. Установленные значения константы скорости реакции извлечения цинка из концентрата использовали для определения кажущейся энергии активации (E_a) (табл. 4).

Среднее значение кажущейся энергии активации (E_a) процесса вычисляется по формуле [20]:

$$E_a = b\ 4,576.$$

Таблица 4. **Влияние температуры и продолжительности процесса на константу скорости реакции взаимодействия цинка с соляной кислотой**

Table 4. **Influence of temperature and duration of the process on the rate constant of the reaction of zinc interaction with hydrochloric acid**

Температура, К	Время (t), мин	Константа скорости, $K \cdot 10^{-2}$, t^{-1}	lgK	n1 / (1 – $K_{извл.}$)
343	360	0,003016	–2,52057	1,52057
	480	0,003581	–2,46866	1,29159
	600	0,003953	–2,44599	1,06707
	Среднее	0,003217	–2,47841	1,29573
353	360	0,003183	–2,50716	1,50243
	480	0,003608	–2,45273	1,24797
	600	0,003838	–2,425891	1,00000
	Среднее	0,003543	–2,461927	1,25013
363	360	0,003234	–2,49026	1,49443
	480	0,003678	–2,43439	1,23350
	600	0,003920	–2,40671	0,97864
	Среднее	0,003611	–2,44379	1,23552

В зависимости от температуры в пределах 343–363 К значение кажущейся энергии активации E_a цинкового концентрата составляет 0,48 и 1,45 ккал/моль, или 2,01 и 6,09 кДж/моль соответственно, а среднее значение $E_{a.ср}$ составляет 0,97 ккал/моль, или 4,05 кДж/моль (табл. 5).

Таблица 5. **Энергии активации реакции взаимодействия цинкового концентрата с соляной кислотой**

Table 5. **Activation energies of the interaction reaction of zinc concentrate with hydrochloric acid**

T, К	$1/T \cdot 10^{-3}$	Энергия активации		Среднее значение энергии активации	
		E_a, ккал/моль	E_a, кДж/моль	$E_{a.ср}$, ккал/моль	$E_{a.ср}$, кДж/моль
343	2,9	1,45	6,09	0,97	4,05
353	2,8				
353	2,8	0,48	2,01		
363	2,7				

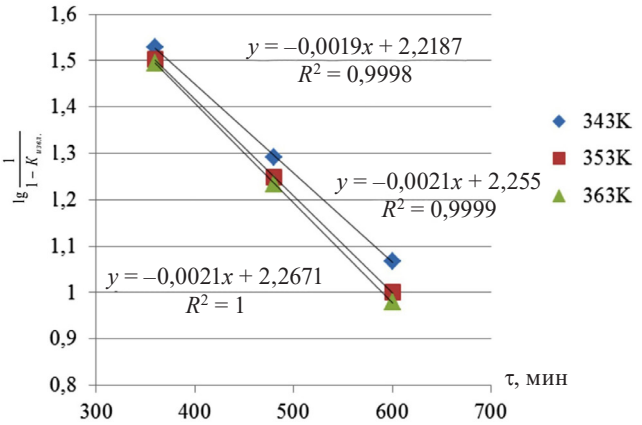


Рис. 1. Зависимость $\ln(1/1 - K_{извл})$ от продолжительности процесса и температуры

Fig. 1. Dependence of $\ln(1/1 - K_{ext})$ on the duration of the process and temperature

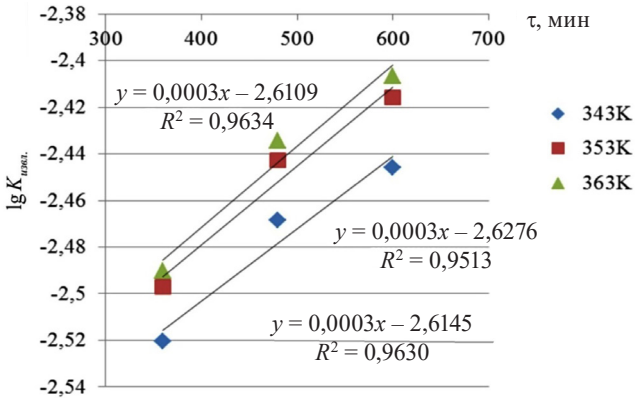


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от продолжительности процесса и температуры

Fig. 2. Dependence of $\lg K$ on the duration of the process and temperature

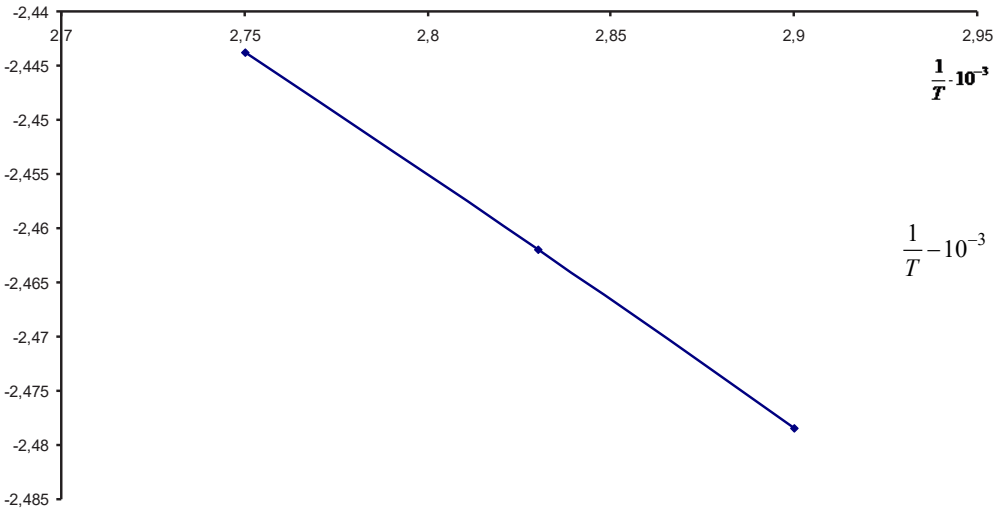


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры

Fig. 3. Temperature dependence of the rate constant

Показатели энергии активации свидетельствуют о достаточной реакционной способности цинкового концентрата.

Заключение. Автоклавным выщелачиванием цинка из цинкового концентрата месторождения «Хандиза» (Узбекистан) 28%-й серной кислотой получен хлорид цинка. Изучено влияние

соотношения Zn : HCl от 1 : 0,8 до 1 : 1,5 при постоянных значениях концентрации кислоты и продолжительности процесса. Приведены результаты анализов жидкой и твердой фаз. Жидкая фаза содержит хлорид цинка с примесями компонентов концентрата и свободную соляную кислоту от 2,19 до 9,84 % в зависимости от соотношения Zn : HCl. Степень извлечения цинка в растворе не превышает 90,10 %. Твердая фаза обогащена кремнием, содержит цинк от 25,979 до 12,441 % и сопутствующие примеси концентрата.

Кинетическими исследованиями при температурах 343, 353 и 363 К установлено, что константа скорости реакции взаимодействия цинкового концентрата с соляной кислотой подчиняется уравнению Аррениуса. Среднее значение энергии активации составляет 0,48 и 1,45 ккал/моль, или 2,01 и 6,09 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о высокой реакционной способности цинкового концентрата, а среднее значение $E_{а.ср}$ составляет 0,97 ккал/моль, или 4,05 кДж/моль. Полученные кинетические данные по выщелачиванию цинка из цинкового концентрата позволили установить оптимальные технологические параметры процесса: температура 80–90 °С, продолжительность автоклавного выщелачивания – 10 ч, при которых степень извлечения превышает 90,0 %. В дальнейшем необходимо определить условия выщелачивания, при которых можно сократить продолжительность процесса, сохранив высокую степень извлечения цинка из концентрата.

Список использованных источников

1. Росилов, М. С. Изучение степени осветления и фильтруемости суспензии при получении хлористого цинка [Элетронный ресурс] / М. С. Росилов, Ж. Б. Махмаёров, М. А. Самадий // Universum: Технические науки. – 2019. – № 12 (69). URL: http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8459

2. Получение хлористого цинка из цинксодержащих сырьевых ресурсов / М. С. Росилов [и др.] // Инновационные технологии в химической промышленности и перспективы их развития: в 2 т.: Респ. науч.-практ. конф., 20–21 апр. 2017 г. – Урганч, 2017. – Т. 1. – С. 220–221.

3. Проценко, В. Ф. Гипотезы и фактография рудогенеза в черносланцевых толщах / В. Ф. Проценко. – Ташкент: НИИ минеральных ресурсов, 2012. – С. 13–19.

4. Панкратьев, П. В. Колчеданно-полиметаллическое оруденение Южного Узбекистана / П. В. Панкратьев, Ю. В. Михайлова. – Ташкент: Фан, 1971. – 187с.

5. О типах руд и некоторых особенностях их размещения и переработки на колчеданно-полиметаллическом месторождении «Хандиза» / Ю. М. Парамонов [и др.] // Актуальные задачи обеспечения достоверности результатов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых: материалы Респ. науч.-техн. сем.-совещ. – Ташкент: НИИ минер. ресурсов, 2010. – С. 94–101.

6. Зайцев, В. Я. Металлургия свинца и цинка / В. Я. Зайцев, Е. В. Маргулис. – М.: Металлургия, 1985. – С. 146–171.

7. Шиврин, Г. Н. Металлургия свинца и цинка / Г. Н. Шиврин. – М.: Металлургия, 1982. – С. 57–83.

8. Лакерник, М. М. Металлургия цинка и кадмия / М. М. Лакерник, Г. Н. Пахомова. – М.: Металлургия, 1972. – С. 193–211.

9. Jena, P. K. Studies on the kinetics of slurry chlorination of a sphalerite concentrate by chlorine gas // P. K. Jena, O. Barbosa-Filho, I. C. Vasconcelos // Hydrometallurgy. – 1999. – Vol. 52, № 1. – P. 111–122.

10. Harvey, T. J. The influence of chalcopyrite, galena and pyrite on the selective extraction of zinc from base metal sulfide concentrates / T. J. Harvey, W. T. Yen // Miner.Eng. – 1998. – Vol. 11, № 1. – P. 1–21.

11. Reductive decomposition of galena (PbS) using Cr(II) ionic species in an aqueous chloride medium for silver (Ag) recovery / F. P. Gudyanga [et al.] // Miner. Eng. – 1999. – Vol. 12, № 7. – P. 787–797.

12. Zhao, Y. C. Productions of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores / Y. C. Zhao, R. Stanforth // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 56, № 2. – P. 237–249.

13. Sandberg, R. G. Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulfides // R. G. Sandberg, J. L. Huiatt // J. Metals. – 1986. – Vol. 38, № 6. – P. 18–22.

14. Nagib, S. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching / S. Nagib, K. Inoue // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 56, № 3. – P. 269–292.

15. Xia, D. K. Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period / D. K. Xia, C. A. Pickles // Miner. Eng. – 1999. – Vol. 12, № 6. – P. 696–700.

16. Hearne, T. M. Hydrometallurgy recovery of zinc from sulfide ores and concentrates / T. M. Hearne, R. D. Haegele // Zinc and Lead Processing. In: Dutrizac J. E., Gonzalez J. A., Bolton G. L., Hancock P. (Eds.) The Metallurgical Society of CIM, 1998. – P. 765–780.

17. Камалов, К. О. Исследование состава цинксодержащих отходов – сырья для получения хлорида цинка / К. О. Камалов, Ф. И. Ахмаров : сб. материалов. ВятГУ: в 2 т. – Киров, 2008. – Т. 1. – С. 136–137.

18. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – М.: МГУ, 1986. – 232 с.

19. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика: пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – С. 55–97.

20. Оспанов, Х. К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов / Х. К. Оспанов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.

References

1. Rosilov M. S., Makhmayorov J. B., Samadiy M. A. Study of the degree of clarification and filterability of the suspension in the production of zinc chloride. *Universum: Technical sciences*, 2019, no. 12(69). URL: http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8459 (in Russian).

2. Rosilov M. S., Begimkulova Sh. A., Sheralieva O. A., Samadiy M. A. *Obtaining zinc chloride from zinc-containing raw materials*. Innovative technologies in the chemical industry and prospects for their development: Republican scientific and practical conference. 1 vol., April 20–21, 2017, Urganch, 2017, pp. 220–221 (in Russian).

3. Protsenko V. F. *Hypotheses and factography of ore genesis in black shale strata*. State Committee of the Republic of Uzbekistan for Geology and Mineral Resources, State Enterprise "Research Institute of Mineral Resources", vol. 1, Tashkent, 2012, pp. 13–19 (in Russian).

4. Pankratiev P. V., Mikhailova Yu. V. *Pyrite-polymetallic mineralization of Southern Uzbekistan*. Tashkent, Fan Publ., 1971. 187 p. (in Russian).

5. Paramonov Yu. M., Vasilevsky B. B., Turesebekov A. Kh., Rakhimov R. R., Khantemirov R. M. *On the types of ores and some features of their placement and processing at the Khandiza pyrite-polymetallic deposit*. Proceedings of the Republican Scientific and Technical Seminar-Conference. Actual tasks of ensuring the reliability of the results of prospecting and exploration of mineral deposits. Tashkent, SE NIIMR Goskomgeologiya RUz, 2010, pp. 94–101 (in Russian).

6. Zaitsev V. Ya., Margulis E. V. Metallurgy of lead and zinc. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, pp. 146–171 (in Russian).

7. Shivrin G. N. *Metallurgy of lead and zinc.* Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, pp. 57–83 (in Russian).

8. Lakernik M. M., Pakhomova G. N. *Metallurgy of zinc and admium.* Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, pp. 193–211 (in Russian).

9. Jena P. K., Barbosa-Filho O., Vasconcelos I. C. Studies on the kinetics of slurry chlorination of a sphalerite concentrate by chlorine gas. *Hydrometallurgy,* 1999, vol. 52, no. 1, pp. 111–122.

10. Harvey T. J., Yen W. T. The influence of chalcopyrite, galena and pyrite on the selective extraction of zinc from base metal sulfide concentrates. *Minerals Engineering,* 1998, vol. 11, no. 1, pp. 1–21.

11. Gudyanga F. P., Mahlangu T., Chifamba J., Simbi D. J. Reductive decomposition of galena (PbS) using Cr(II) ionic species in an aqueous chloride medium for silver (Ag) recovery. *Minerals Engineering,* 1999, vol. 12, no. 7, pp. 787–797.

12. Zhao Y. C., Stanforth R. Productions of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 237–249.

13. Sandberg R. G., Huiat, J. L. Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulfides. *Journal of Metals,* 1986, vol. 38, no. 6, pp. 18–22.

14. Nagib S., Inoue K. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 56, no. 3, pp. 269–292

15. Xia D. K., Pickles C. A. Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period. *Minerals Engineering*, 1999, vol. 12, no. 6, pp. 696–700.

16. Hearne T. M., Haegele R. D. *Hydrometallurgy recovery of zinc from sulfide ores and concentrates.* In: Dutrizac J. E., Gonzalez J. A., Bolton G. L., Hancock P. (Eds.), Zinc and Lead Processing. The Metallurgical Society of CIM, 1998, pp. 765–780.

17. Kamalov K. O., Akhmarov F. I. Study of the composition of zinc-containing waste – raw materials for the production of zinc chloride. Collection of materials. Vyatka State University. Kirov, 2008, vol. 1. KhF. BF. 2008, pp. 136–137 (in Russian).

18. Semiokhin I. A., Strakhov B. V., Osipov A. I. *Kinetics of chemical reactions*. Moscow, Moscow State University, 1986. 232 p. (in Russian).

19. Stiller V. *The Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics*: Translated from English. Moscow, Mir Publ., 2000, pp. 55–97.

20. Ospanov H. K. *Physical and chemical bases of selective dissolution of minerals*. Moscow, Nedra Publ., 1993. 175 p. (in Russian).

Информация об авторах

Рамазонова Дилбар Илёс кизи – студент. Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан).

Самадий Муроджон Абдусалимзода – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора. Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан). E-mail: samadiy@inbox.ru

Усманов Илхам Икрамович – доктор технических наук, профессор. Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан). E-mail: ilkham_usmanov@inbox.ru

Information about the author

Ramazonova Dilbar I. – Student. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute (1, Tinchlik Str., 121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan).

Samadiy Murodjon C. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Deputy Director. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute (1, Tinchlik Str., 121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan). E-mail: samadiy@inbox.ru

Usmanov Ilkham I. – D. Sc. (Engineering), Professor. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute (1, Tinchlik Str.,121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan). E-mail: ilkham_usmanov@inbox.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ
EARTH SCIENCES

УДК 551.438:911.37(476.7)
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-170-176

Поступила в редакцию 26.07.2023
Received 26.07.2023

Е. А. Кухарик[1,2]

[1]Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

ТРАНСФОРМАЦИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ ТЕРРИТОРИИ ЮГО-ЗАПАДНОЙ БЕЛАРУСИ В РЕЗУЛЬТАТЕ СЕЛИТЕБНОГО ОСВОЕНИЯ

Аннотация. С использованием опубликованных и фондовых материалов, кадастровых и топографических карт, планов местности, данных полевых исследований рассмотрены особенности техногенной трансформации геологической среды территории юго-западной Беларуси в результате селитебного освоения. Установлено, что геологическая среда региона к настоящему времени претерпела значительные изменения в результате строительства городских и сельских населенных пунктов, что проявилось в перестройке рельефа, изменении состава и строения покровных отложений, формировании сложных комплексов техноморфообразований и перемещении на различные расстояния более 88 млн м^3 пород. Наиболее трансформированными являются районы, занятые городами и городскими поселками, в пределах которых значение объема техногенно перемещенных грунтов колеблется от 0,2 до 20,6 млн м^3. Приведенный к единице площади средний показатель техногенной преобразованности геологической среды юго-западного региона Беларуси в результате селитебного освоения оценивается в 3 078 м^3/км^2.

Ключевые слова: геологическая среда, рельеф, техногенез, техногенный геологический процесс, градостроительство, селитебное освоение

Для цитирования. Кухарик, Е. А. Трансформация геологической среды территории юго-западной Беларуси в результате селитебного освоения / Е. А. Кухарик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 170–176. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-170-176

E. A. Kukharik[1,2]

[1]Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

TRANSFORMATION OF THE GEOLOGICAL ENVIRONMENT OF THE SOUTHWESTERN BELARUS AREA AS A RESULT OF RESIDENTIAL DEVELOPMENT

Abstract. Using published and fund materials, cadastral and topographic maps, terrain plans and field research data, the technogenic transformation, features of the geological environment, of the south, western Belarus area are considered as a result of residential development. It has been established that the geological environment of the region has undergone significant changes by now because of the construction of urban and rural settlements. This manifested itself in the relief restructuring, changes in the composition and structure of cover deposits, in the formation of technomorphic complexes and in the movement of more than 88 million m^3 of rocks over various distances. The areas occupied by cities and urban settlements are the most transformed. Within them the volume of technogenically displaced grounds ranges from 0.2 to 20.6 million m^3. The average indicator of the geological environment technogenic transformation per unit area as a result of residential development for the southwestern Belarus is estimated at 3 078 m^3/km^2.

Keywords: geological environment, relief, technogenesis, technogenic geological process, urban planning, residential development

For citation. Kukharik E. A. Transformation of the geological environment of the southwestern Belarus area as a result of residential development. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 170–176 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-170-176

Введение. Современный этап развития человеческой цивилизации характеризуется устойчивым ростом численности населения [1]. Этот факт обусловливает другое глобальное явление, которое в научной литературе получил название «ускоренная урбанизация», означающее процесс роста городов и городского населения, начавшийся в середине XX в. Так, в 1950 г. в мире насчитывалось менее 1 млрд городских жителей, к 2050 г. ожидается увеличение численности населения городов до 6 млрд человек, а к 2100 г. около 85 % населения планеты будет проживать

© Кухарик Е. А., 2024

в урбанистической среде [2]. С ростом численности населения на планете и расширением границ урбосферы происходят коренные трансформации в геологической среде регионов, вызванные техногенными геологическими процессами, связанными с возникновением, развитием и функционированием природно-техногенных систем населенных пунктов различного ранга. В этой связи юго-западный регион Беларуси представляет несомненный интерес, так как в настоящее время здесь наблюдается рост не только городов, но и сельских населенных пунктов, а вместе с этим увеличивается техногенное воздействие на рельеф земной поверхности и слагающие ее покровные отложения. Выяснению особенностей и масштабов трансформации геологической среды на этой территории посвящена данная статья.

Актуальность исследования подтверждается тем, что в геологии и геоморфологии к настоящему времени обозначился устойчивый интерес к оценке последствий развития техногенных геологических процессов в регионах с целью обеспечения безопасного функционирования природно-техногенных систем. Особое место среди них занимают городские и сельские населенные пункты, выступающие в качестве среды обитания человека. Разработка теоретических и практических вопросов экологической геологии и антропогенной геоморфологии, затрагивающих изучение масштаба и последствий изменения геологической среды в результате развития городов и сельских населенных пунктов, широко освещена в специальной литературе [3–13].

Материалы и методы исследования. Основные параметры городских и сельских населенных пунктов и отдельных зданий, расположенных в их пределах, устанавливались с использованием крупномасштабных схем, кадастровых и топографических карт разных масштабов и годов издания, других опубликованных и фондовых материалов, данных полевых наблюдений. Для оценки степени преобразованности геологической среды в процессе строительства различных по назначению сооружений на освоенных территориях использовался показатель объема перемещенного грунта (для городов и городских поселков он измеряется в млн м^3, а для остальной территории – в м^3/км^2 в разрезе сетки масштаба 1 : 50 000 (102 листа топографических карт), равномерно покрывающей всю территорию исследованного региона), что отражается в виде изолиний на специально строящейся схеме.

Значения перечисленных выше показателей определялись путем произведения площади зданий на среднюю величину заглубления их подземных частей в пределах различных населенных пунктов. Так, величина заглубления подземных частей зданий для городов – 2 м, для сельских населенных пунктов – 0,7 м, а для зданий, расположенных вне населенных пунктов – 0,5 м. Рассмотрим подробнее методику проводимых нами расчетов объемов техногенно перемещенных грунтов при селитебном освоении.

В пределах городских территорий количество зданий и их совокупная площадь для каждого отдельного населенного пункта рассчитывалась с использованием крупномасштабных схем, для некоторых крупных зданий их параметры уточнялись с использованием средств онлайн-картографии (Яндекс Карты, Google Maps). Актуальные сведения об общей площади городов получали из Публичной кадастровой карты [14]. Приведем пример расчета объема техногенно перемещенных грунтов для г. Столин (площадь – 12,54 км^2, подсчитанное количество зданий – 2 638, их общая площадь 551 853 м^2) с использованием формулы:

$$V_1 = S_1 \times h, \quad (1)$$

где V_1 – объем техногенно перемещенных грунтов при градостроительстве, м^3; S_1 – общая площадь зданий, расположенных в городской черте, м^2, h – принятая в расчетах величина заглубления подземных частей зданий, м. Получаем:

$$V_1 = 551\,853 \text{ м}^2 \times 2 \text{ м} = 1\,103\,706{,}0 \text{ м}^3.$$

Для определения показателя техногенной трансформации геологической среды при градостроительстве, приведенного к единице площади (I_1), также использовали формулу:

$$I_1 = V_1 / S_2, \quad (2)$$

где S_2 – площадь города, км^2. Получаем:

$$I_1 = 1\,103\,706 \text{ м}^3 / 12{,}54 \text{ км}^2 = 88\,014{,}8 \text{ м}^3/\text{км}^2.$$

Проведя подобные расчеты для каждого городского населенного пункта и суммировав полученные показатели, нашли совокупный объем техногенно перемещенных грунтов при градостроительстве.

Для сельских населенных пунктов и зданий, находящихся вне пределов какого-либо населенного пункта, расчеты велись по листам топографических карт масштаба 1 : 50 000, в пределах каждого из которых подсчитывались общее количество зданий и их площади. Актуальные сведения об общей площади населенных пунктов получали из Публичной кадастровой карты. Приведем примеры расчетов объема техногенно перемещенных грунтов для листа N-35-137A, площадь которого равна 316,7 км^2, подсчитанное количество зданий в сельских населенных пунктах – 2 148, вне населенных пунктов – 244, а их общая площадь равна 369 367 м^2 и 224 096 м^2 соответственно. Объем техногенно перемещенных грунтов при строительстве в сельских населенных пунктах рассчитывали по формуле:

$$V_2 = S_3 \times h, \quad (3)$$

где V_2 – объем техногенно перемещенных грунтов при селитебном строительстве, м^3, S_3 – общая площадь зданий, расположенных в сельских населенных пунктах, входящих в границы листа топографической карты, м^2, h – принятая в расчетах величина заглубления подземных частей зданий, м. Получаем:

$$V_2 = 369\ 367\ \text{м}^2 \times 0{,}7\ \text{м} = 258\ 556{,}9\ \text{м}^3.$$

Для зданий, расположенных вне населенных пунктов, использовали следующую формулу:

$$V_3 = S_4 \times h, \quad (4)$$

где V_3 – показатель объема техногенно перемещенных грунтов при селитебном строительстве, м^3, S_4 – общая площадь зданий, расположенных вне населенных пунктов, входящих в границы листа топографической карты, м^2, h – принятая в расчетах величина заглубления подземных частей зданий, м. Получаем:

$$V_3 = 224\ 096\ \text{м}^2 \times 0{,}5\ \text{м} = 112\ 048{,}0\ \text{м}^3.$$

Показатель техногенной трансформации геологической среды при селитебном освоении для отдельного листа топографической карты, приведенного к единице площади (I_2), определяли следующим образом:

$$I_2 = (V_2 + V_3) / S_{\text{лтк}}, \quad (5)$$

где $S_{\text{лтк}}$ – площадь листа топографической карты, км^2. Получаем:

$$I_2 = (258\ 556{,}9\ \text{м}^3 + 112\ 048{,}0\ \text{м}^3) / 316{,}7\ \text{км}^2 = 1\ 170{,}2\ \text{м}^3/\text{км}^2.$$

Полученные значения объемов техногенно перемещенных грунтов в результате строительства зданий в сельских населенных пунктах и вне их суммировались для каждого из 102 листов топографической карты, заносились в таблицу и на схематическую карту. С использованием этих материалов была построена картосхема распределения показателя объема техногенно перемещенных грунтов в результате селитебного освоения территории юго-западной Беларуси. Картографические построения и графическая обработка материалов выполнялись в программных продуктах QGIS 3.22.1 и CorelDRAW 2018.

Результаты и их обсуждение. При рассмотрении особенностей техногенных геологических процессов, формирующих современный облик урбанизированных территорий, необходимо обозначить терминологические основания, которые использованы в настоящей статье. Э. А. Лихачева и Д. А. Тимофеев дали определение термина «городская территория» – это специфическая динамическая и географическая система, которая характеризуется своеобразием географического положения, рельефом, почвами, растительностью, недрами, водами и комплексом экзогенных и эндогенных процессов и в то же время обладает необходимыми для жизни человека условиями, т. е. отвечает потребностям человека (биологическим, трудовым, экономическим, социальным, этническим). В ее пределах формируются новые типы ландшафтов – природно-архитектурные, образуются неприродные геологические отложения (культурный слой) и отходы производства и жизнедеятельности людей – техногенные отложения [15, с. 184]. Безусловно, этот термин в определенной степени применим и для территорий, занятых сельскими населенными пунктами. Согласно идеям этих же авторов формирование городских территорий происходит в процессе градостроительства, который определен как «теория и практика планирования и застройки городов и крупных сельских поселений» [15, с. 45]. Учитывая, что формулировки приведенных выше понятий распространяются преимущественно на территории современных городов, в общих чертах техногенные геологические процессы, формирующие облик современного населен-

ного пункта (городского или сельского), можно считать сходными – они отличаются лишь масштабом площадного проявления и интенсивности. Рассмотрим особенности техногенных геологических процессов, проявляющихся в результате селитебного освоения территорий.

Согласно разработанной классификации [16, 17] техногенные геологические процессы, проявляющиеся в ходе строительства городских и сельских населенных пунктов, отнесены к селитебному типу и подразделяются в зависимости от их направленности на аккумулятивный и денудационный виды. Необходимо отметить, что их проявление часто совпадает во времени, поэтому судить об особенностях развития можно только при изучении морфологически выраженных результатов. Так, в зависимости от геолого-геоморфологических условий участка строительства на разных этапах этого процесса может производиться выравнивание рельефа (денудационная деятельность) и отсыпка грунтов оснований (аккумулятивная деятельность). За относительно короткий промежуток времени, за который возводится здание или сооружение, проследить особенности техногенного воздействия на геологическую среду часто не представляется возможным, поэтому оценка техногенной трансформации может базироваться лишь на изучении результатов строительства после его завершения (конфигурация здания или сооружения, особенности строения грунтов основания, величина заглубления подземной части и др.).

При проявлении техногенных геологических процессов селитебного типа возникают различные по конфигурации и назначению здания и постройки, которые представляют собой сложные инженерно-технические сооружения высотой до нескольких десятков метров и площадью, измеряемой десятками – первыми сотнями квадратных метров. Подобные техноморфы Л. Л. Розановым названы рельефидами [9]. В процессе их строительства коренным образом изменяется рельеф: производится выравнивание земной поверхности и формируются насыпные или намывные основания фундаментов зданий. Для этого используются местные или привозные грунты. Существенные объемы пород перемещаются на различные расстояния также при прокладке коммуникаций, сооружении колодцев, прудов и др.

В качестве своеобразных аккумулятивных техноморфообразований, распространенных в пределах населенных пунктов, могут рассматриваться подвижно-неподвижные рельефоподобные образования, построенные из искусственного материала, – рельефоиды [9]. К ним относятся автомобильные, железнодорожные, речные, воздушные транспортные средства, а также промышленные, сельскохозяйственные, строительные, горнодобывающие машины и механизмы, военные самоходные установки и др. Сочетание различных по параметрам и назначению построек – рельефоидов, а также рельефидов, расположенных в пределах населенных пунктов, формирует интегральную геотехноморфогенную поверхность – сопряженную совокупность первичных (природных) и вторичных (техногенных) форм рельефа. Именно эти группы объектов создают специфический геоморфологический облик урбанизированных территорий [9, 18].

Аккумулятивными процессами селитебного типа также сформированы древние городища и курганы. Культурный слой на их территориях часто погребен под толщей современных техногенных отложений. Археологическими исследованиями в юго-западном регионе Беларуси значительные по мощности толщи культурного слоя обнаружены в г. Бресте (7,0 м), Пинске (4,5 м), Каменце (2,5 м) [19].

Крупные здания и сооружения создают большие статические нагрузки на грунты основания, изменяя условия их залегания и физико-механические свойства. По данным В. Т. Трофимова и Э. В. Калинина [20], статические давления от многоэтажных зданий достигают 0,5 МПа, а от отдельных промышленных сооружений – до 2 МПа, в результате чего грунты основания уплотняются и уменьшается их влажность. От возникающих напряжений в массивах пород происходят деформации, которые могут вызывать разрушение структурных связей, развитие просадочных явлений, создающих риск разрушения зданий.

Сопряженные со строительными работами в пределах урбанизированных территорий техногенные геологические процессы создают также комплексы дорожных насыпей и покрытий, мостов, переездов, тротуаров и других инженерно-технических сооружений. Автомобильные дороги в пределах населенных пунктов чаще всего четырех- и двухполосные с твердым покрытием, что важно для обеспечения скоростного режима дорожного движения. В населенных пунктах, в которых расположены узловые станции (г. Брест, Жабинка, Лунинец), железнодорожные пути образуют сложный комплекс, что обеспечивает движение транспорта в нескольких направлениях. Сооружение насыпей и выемок автомобильных и железных дорог изменяет облик рельефа, со-

здает дополнительные нагрузки на грунты основания. Под воздействием динамических нагрузок движущегося транспорта становится реальным риск разрушения насыпей и дорожных покрытий, возникают условия для развития неблагоприятных геологических процессов (активизация водно-эрозионных и гравитационных процессов).

Расположенные в пределах селитебных территорий гидрологические объекты испытывают значительное техногенное воздействие. Так, многие реки региона в пределах населенных пунктов обладают спрямленными руслами (р. Ясельда, Мухавец, Пина и др.), что предотвращает развитие боковой эрозии и меандрирования, разливов вод во время половодий. В результате гидротехнических мероприятий сооружаются укрепленные набережные, берега подвергаются обвалованию, производится регулировка накопления твердых наносов в русле реки. Озера также подвергаются техногенной трансформации, так как значительно изменяются водосборные пространства, режим питания водоема, процессы осадконакопления. Денудационными техногенными процессами создаются выемки каналов, водохранилищ и прудов для регулирования водного режима территории. В зависимости от характера использования в чашах искусственных водоемов происходит накопление осадков, развиваются типичные для водохранилищ процессы в береговой и центральной зонах.

Перечисленные техногенные процессы селитебного типа проявляются во всех населенных пунктах, особенно интенсивно в пределах городов. На территории юго-западной Беларуси расположено 23 городских населенных пункта различной величины, которые были разделены на три группы в зависимости от показателя объема техногенно перемещенных грунтов при строительстве различных зданий и сооружений: 1-я группа – более 5 млн м^3 (г. Брест, Пинск); 2-я группа – от 5 до 1 млн м^3 (г. Кобрин, Береза, Лунинец, Пружаны, Дрогичин, Ивацевичи, Иваново, Жабинка, Ганцевичи, Каменец, Малорита, Столин); 3-я группа – менее 1 млн м^3 (г. Белоозерск, Высокое, Коссово; р. п. Речица, п. Телеханы, Ружаны, Логишин, Шерешево, Домачево).

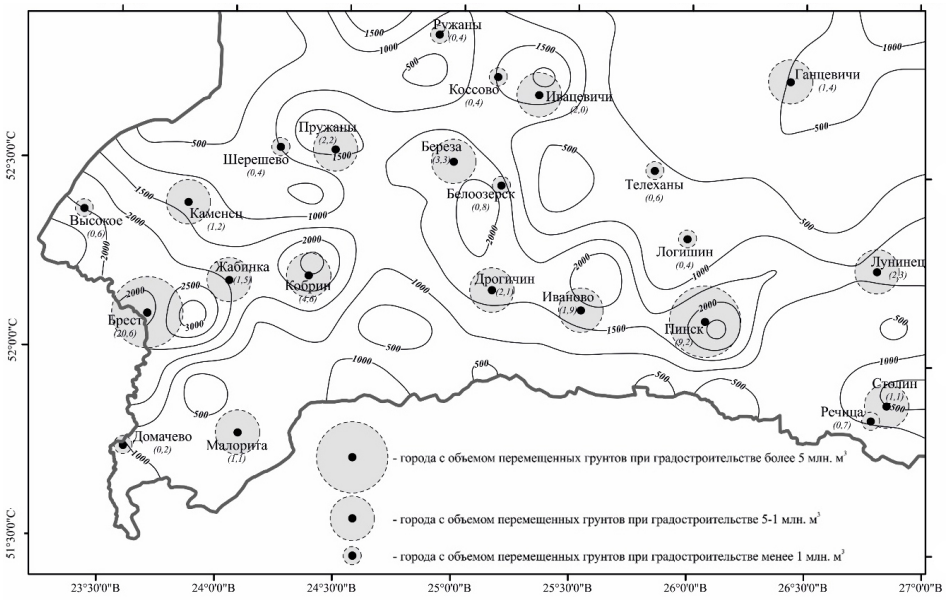
Судить о масштабах проявления техногенных процессов, выражающихся в трансформации земной поверхности урбанизированных территорий, можно по общему объему перемещенных на различные расстояния грунтов во время строительства зданий и сооружений.

С использованием планов городов и средств онлайн-картографии подсчитывались объемы перемещенных грунтов при градостроительстве. Так, для городов 1-й группы объемы перемещенных грунтов составляют около 20,6 (г. Брест) и 9,2 (г. Пинск) млн м^3, что значительно превышает значения данного показателя для других населенных пунктов исследуемого региона. В городах 2-й группы эта величина изменяется примерно от 4,6 (г. Кобрин) до 1,1 (г. Малорита, Столин) млн м^3. Более равномерное распределение техногенно перемещенных грунтов характерно для городов 3-й группы, в пределах которых рассматриваемый показатель колеблется от 0,8 (г. Белоозерск) до 0,2 (г. п. Домачево) млн м^3. Суммарный объем перемещенных пород при сооружении котлованов под здания в городах юго-западной Беларуси составляет около 59 млн м^3.

Кроме территорий городов и городских поселков техногенные геологические процессы селитебного типа проявляются в пределах сельских населенных пунктов. С использованием данных кадастровых и топографических карт были подсчитаны объемы перемещенных грунтов при строительстве различных зданий и сооружений, расположенных в сельской местности. Распределение полученных значений показано на рисунке. Всего по территории юго-западной Беларуси в результате строительства в сельской местности было перемещено около 29 млн м^3 грунтов.

Как видно из данных рисунка, наибольшие значения показателя техногенно перемещенных при селитебном освоении территорий грунтов приурочены к участкам, примыкающим к крупным городам региона: г. Брест (2 000–3 000 м^3/км^2), Кобрин, Пинск (2 500 м^3/км^2). На остальной территории юго-западной Беларуси значения рассматриваемого показателя колеблются преимущественно в пределах 500–1 000 м^3/км^2. Районы с объемом техногенно перемещенных грунтов менее 500 м^3/км^2 тяготеют к слабозаселенным, занятым болотами или осушенными пространствами площадям, расположенным в южной, северо-западной и северо-восточной частях изученного региона.

Согласно нашим расчетам в результате селитебного освоения территории юго-западной Беларуси на различные расстояния было перемещено около 88 млн м^3 пород, что составляет 11,3 % от совокупного объема перемещенных грунтов различными видами хозяйственной деятельности человека [21]. В пересчете на единицу площади совокупный показатель техногенной преобразованности земной поверхности региона с учетом вклада городов равен 3 078 м^3/км^2,



Распределение показателя объема техногенно перемещенных грунтов в результате селитебного освоения территории юго-западной Беларуси ($м^3/км^2$)

Distribution scheme of the volume indicator of technogenically displaced grounds as a result of residential development of the territory of southwestern Belarus (m^3/km^2)

а без учета объемов грунтов, перемещенных при градостроительстве, оценивается в 1 010 $м^3/км^2$. Учитывая современные тенденции развития населенных пунктов в исследуемом регионе и активный рост городов и пригородов, масштабы техногенной дезинтеграции геологической среды, и, следовательно, объемы перемещенных грунтов будут возрастать.

Заключение. На территории юго-западной Беларуси разнообразно проявляются аккумулятивные и денудационные техногенные геологические процессы селитебного типа, обусловленные деятельностью человека, направленной на строительство городских и сельских населенных пунктов. В результате на территориях, подверженных этим процессам, формируется своеобразный техногенный комплекс рельефа, состоящий из сочетания положительных и отрицательных морфообразований – техноморф, построенных из искусственных грунтов и/или материалов, с естественными формами рельефа, что делает селитебную освоенную территорию совершенно непохожей в геоморфологическом отношении с естественной, непреобразованной земной поверхностью. Кроме этого происходит коренная трансформация геологической среды и гидрографической сети, сопровождаемая перемещением на различные расстояния огромных объемов грунтов, эксплуатацией подземного пространства для прокладки коммуникаций, тоннелей и др. Установлено, что совокупный объем техногенно перемещенных грунтов в результате селитебного освоения региона составляет более 88 млн $м^3$, а приведенный к единице площади показатель техногенной преобразованности геологической среды оценивается в 3 078 $м^3/км^2$. Учитывая существующие тенденции развития населенных пунктов в пределах исследуемой территории, эти значения будут возрастать.

Список использованных источников

1. Водопьянов, П. А. Стратегия бытия человечества: от апокалиптики к ноосферному веку / П. А. Водопьянов, В. С. Крисаченко. – Минск: Беларуская навука, 2018. – 306 с.

2. Пипия, Л. К. Урбанизация и ее последствия: век мегаполисов / Л. К. Пипия, Н. А. Трофимов // Наука за рубежом. – 2015. – № 41. – С. 1–20.

3. Леггет, Р. Города и геология / Р. Леггет; под ред. Д. А. Минеева. – М.: Мир, 1976. – 560 с.

4. Котлов, В. Ф. Антропогенные геологические процессы и явления на территории города / В. Ф. Котлов ; отв. ред. Н. И. Кригер. – М.: Наука, 1977. – 172 с.

5. Геологическое пространство как экологический ресурс и его трансформация под влиянием техногенеза / В. Т. Трофимов [и др.]; под ред. В. Т. Трофимова. – М.: Акад. наука: Геомаркетинг, 2014. – 566 с.

6. Антропогенная геоморфология / А. В. Аникеев [и др.]; отв. ред. Э. А. Лихачева, В. П. Палиенко, И. И. Спасская. – М.: Медиа-ПРЕСС, 2013. – 416 с.

7. Геоморфология городских территорий: конструктивные идеи / Н. В. Аникина [и др.]; отв. ред. Э. А. Лихачева, С. И. Болысов. – М.: Медиа-ПРЕСС, 2017. – 176 с.

8. Каздым, А. А. Техногенные отложения древних и современных урбанизированных территорий: палеоэкологический аспект / А. А. Каздым; отв. ред. С. А. Несмеянов. – М.: Наука, 2006. – 158 с.

9. Розанов, Л. Л. Технолитоморфная трансформация окружающей среды / Л. Л. Розанов; отв. ред. Ю. Г. Симонов. – М.: НЦ ЭНАС, 2001. – 184 с.

10. Городская среда: геоэкологические аспекты / В. С. Хомич [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2013. – 301 с.

11. Матвеев, А. В. История формирования рельефа Белоруссии / А. В. Матвеев; под ред. О. Ф. Якушко. – Минск: Навука і тэхніка, 1990. – 144 с.

12. Česnulevičius, A. The relief changes in Urban territories (for example of Vilnius city) / A. Česnulevičius // Landscapes – Nature and Man / ed. by J. Szabó, R. Morkūnaitė. – Debrecen ; Vilnius : University of Debrecen, Lithuanian Institute of Geology and Geography, 2005. – P. 29–40.

13. Urban Geomorphology. Landforms and Processes in Cities / ed. by M. J. Thornbush, C. D. Allen. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – 362 p.

14. Публичная кадастровая карта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://map.nca.by. – Дата доступа: 25.07.2023.

15. Лихачева, Э. А. Экологическая геоморфология: словарь-справочник / Э. А. Лихачева, Д. А. Тимофеев. – М.: Медиа-ПРЕСС, 2004. – 240 с.

16. Кухарик, Е. А. Особенности техногенных геологических процессов и создаваемого ими рельефа на территории западной части Белорусского Полесья / Е. А. Кухарик // Літасфера. – 2019. – № 1 (50). – С. 160–169.

17. Кухарик, Е. А. Современные геологические процессы на территории юго-западной Беларуси / Е. А. Кухарик. – Минск: Беларуская навука, 2024. – 156 с.

18. Розанов, Л. Л. Теоретико-методологические основы геотехноморфологического исследования природопользования : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук: 11.00.11; 11.00.04 / Л. Л. Розанов. – М., 1997. – 47 с.

19. Археалогія Беларусі: у 4 т. Т. 3. Сярэдневяковы перыяд (IX–XIII стст.) / Я. Г. Звяруга [і інш.]; пад рэд. П. Ф. Лысенка. – Мінск: Беларуская навука, 2000. – 554 с.

20. Инженерная геология России : в 3 т. / под общ. ред. В. Т. Трофимова. – М.: КДУ, 2011–2015. – Т. 2: Инженерная геодинамика территории России / В. Т. Трофимов [и др.]; под ред. В. Т. Трофимова, Э. В. Калинина. – М.: КДУ, 2013. – 816 с.

21. Кухарик, Е. А. Интегральная оценка техногенной трансформации геологической среды юго-западного региона Беларуси / Е. А. Кухарик, А. В. Матвеев // Докл. Нац. акад. навук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 5. – С. 425–432. https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-5-425-432

References

1. Vodop'yanov P. A., Krisachenko V. S. *The Strategy of Human Existence: From the Apocalyptic to the Noospheric Age*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2018. 306 p. (in Russian).

2. Pipiya L. K., Trofimov N. A. Urbanization and its consequences: the age of megacities. *Nauka za rubežom = Global Science Review*, 2015, no. 41, pp. 1–20 (in Russian).

3. Leggett R. *Cities and Geology*. Moscow, Mir Publ., 1976. 560 p. (in Russian).

4. Kotlov V. F. *Anthropogenic geological processes and phenomena in the city*. Moscow, Nauka Publ., 1977. 172 p. (in Russian).

5. Trofimov V. T., Khachinskaya N. D., Tsukanova L. A., Yurov H. H., Korolev V. A., Grigor'eva I. Yu., Khar'kina M. A. *Geological space as an ecological resource and its transformation under the influence of technogenesis*. Moscow, Akademicheskaya nauka Publ. Geomarketing, 2014. 566 p. (in Russian).

6. Likhacheva E. A., Palienko V. P., Spasskaya I. I. (ed.) [et al.] *Antropogenic geomorphology*. Moscow, Media-PRESS Publ., 2013. 416 p. (in Russian).

7. Anikina N. N., Bolysov S. I., Likhacheva E. A. [et al.] *Urban Geomorphology: constructive ideas*. Moscow, Media-PRESS Publ., 2017. 176 p. (in Russian).

8. Kazdym A. A. *Technogenic deposits in ancient and modern Urban areas: paleoecological aspects*. Moscow, Nauka Publ., 2006. 158 p. (in Russian).

9. Rozanov L. L. *Technolithomorphological transformation of the natural environment*. Moscow, NTs ENAS Publ., 2001. 184 p. (in Russian).

10. Khomich V. S. [et al.] *Urban Environment: geoecological aspects*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 301 p. (in Russian).

11. Matveev A. V. *History of Relief Formation in Belorussia*. Minsk, Navuka i tekhnika Publ., 1990. 144 p. (in Russian).

12. Česnulevičius, A. The relief changes in Urban territories (for example of Vilnius city). *Landscapes – Nature and Man*. Debrecen – Vilnius, University of Debrecen, Lithuanian Institute of Geology and Geography, 2005, pp. 29–40.

13. Thornbush M. J., Allen C. D. (ed.) *Urban Geomorphology. Landforms and Processes in Cities*. Amsterdam, Elsevier, 2018. 362 p.

14. Public cadastral map. Available at: https://map.nca.by (accessed 25 July 2023) (in Russian).

15. Likhacheva E. A., Timofeev D. A. *Ecological Geomorphology: dictionary*. Moscow, Media-PRESS Publ., 2004. 240 p. (in Russian).

16. Kukharik E. A. Features of the technogenic geological processes and their relief created by them on the territory of the western part of the Belarus Polesia. *Litasfera = Lithosphere*, 2019, no. 1 (50), pp. 160–169 (in Russian).

17. Kukharik E. A. *Modern geological processes on the territory of southwestern Belarus*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2024. 156 p. (in Russian).

18. Rozanov L. L. Teoretiko-metodologicheskie osnovy geotekhnomorfologicheskogo issledovaniya prirodopol'zovaniya. Avtoref. dokt. geogr. nauk [*Theoretical and methodological foundations of geotechnomorphological research of nature management. Dr. geogr. sci. thesis*]. Moscow, 1997. 47 p. (in Russian).

19. Zvyaruga Ya. G., Karobushkina T. M., Lysenka P. F., Shtukhau G. V. *Archeology of Belarus. Vol. 3. Middle Ages (IX–XIII century)*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2000. 554 p. (in Belarusian).

20. Trofimov V. T., Kalinin E. V., Vasil'chuk Yu. K. [et al.]. *Engineering geology of Russia. Vol. 2. Engineering geodynamics of the territory of Russia*. Moscow, KDU Publ., 2013. 816 p. (in Russian).

21. Kukharik E. A., Matveyev A. V. Integrated assessment of technogenic transformation of the geological environment in the southwestern region of Belarus. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 5, pp. 425–432. (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-5-425-432

Информация об авторах

Кухарик Евгений Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shzhk@mail.ru

Information about the authors

Kukharik Evgeniy A. – Ph. D. (Geology and Mineralogy), Docent, Head of the Laboratory. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shzhk@mail.ru