

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Посвящается 90-летию химического факультета  
Томского государственного университета*

**ВЕСТНИК**  
**ТОМСКОГО**  
**ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**  
**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

**2022**

**№ 25**

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет  
2022

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**В.Н. Пармон** – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).  
**Г.А. Воронова** – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).  
**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.  
**О.А. Зайцева** – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

**В.В. Ан** (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**И.А. Курзина** – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск);  
**Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

**Адрес издателя и редакции:** 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

**Издательство:** Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 17.05.2022 г. Формат 70x108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 3,7. Усл. печ. л. 4,8. Тираж 50 экз. Заказ № 5019.

Цена свободная. Дата выхода в свет 20.05.2022 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

© Томский государственный университет, 2022

## EDITORIAL COUNCIL

**V.N. Parmon** – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

**G.A. Voronova** – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

**O.A. Zaitceva** – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

**V.V. An** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

## EDITORIAL BOARD

**I.A. Kurzina** – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

**Publisher and editorial address:** 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

### PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 17.05.2022. Format 70x108<sup>1/16</sup>. Printed sheets 3,7. Conventional printed sheets 4,8. Circulation – 50 copies. Order N 5019.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Кузнецова С.А., Халипова О.С., Пак Е.В., Мальчик А.Г.</b> Золь-гель синтез прозрачных проводящих пленок ZnO из раствора салицилата цинка .....	7
<b>Скворцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А.</b> Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов .....	20
<b>Кинсфатор А.О., Шелковников В.В.</b> Определение парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии на электродах, модифицированных редкоземельными элементами .....	31
<b>Соколова И.В., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Базыль О.К., Чайковская О.Н.</b> Становление специализации «фотохимия» на химическом факультете Томского университета .....	42
<b>Мишенина Л.Н., Кузнецова С.А., Борило Л.П.</b> Развитие химии редкоземельных элементов на кафедре неорганической химии Томского государственного университета .....	53

## CONTENTS

<b>Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Pak E.V., Malchik A.G.</b> Sol-gel synthesis of transparent conductive ZnO films from zinc salicylate solution .....	7
<b>Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A.</b> Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions .....	20
<b>Kinsfator A.O., Shelkovnikov V.V.</b> Determination of paracetamol by stripping voltammetry on electrodes modified with rare earth elements .....	31
<b>Sokolova I.V., Mayer G.V., Samsonova L.G., Bazyl O.K., Tchaikovskaya O.N.</b> The formation of a specialization "Photochemistry" at the Chemical Faculty of Tomsk University .....	42
<b>Mishenina L.N., Kuznetsova S.A., Borilo L.P.</b> Development of Rare Earth Element Chemistry at the Department of Inorganic Chemistry at Tomsk State University .....	53

## **Уважаемые читатели!**

В 2022 году химический факультет Томского государственного университета отмечает важное событие – 90-летие со дня основания. 90 лет – солидный срок для любого факультета, который свидетельствует о неизменно высоком качестве образования, наличии традиций, о великих предшественниках, на которых хочется равняться. Многолетний путь факультета отмечен участием его студентов, преподавателей и ученых в реализации важнейших государственных проектов страны.

Редакция журнала присоединяется к празднованию 90-летнего юбилея химического факультета Томского государственного университета и посвящает все выпуски журнала в 2022 г. этому событию.

В данном номере представлены последние результаты исследований сотрудников факультета. Факультет сегодня представляет собой современный научно-образовательный комплекс, отвечающий запросам государства, общества и человека. Студенты получают глубокие теоретические знания, хорошую профессиональную подготовку, разносторонние практические навыки и умения. За прошедшее время факультетом было подготовлено большое число высококвалифицированных специалистов. Диплом химического факультета всегда был знаком качества, и мы убеждены, что так будет и впредь. Выражаем глубокую уверенность в том, что, поддерживая традиции, заложенные многими поколениями преподавателей и студентов, сохраняя и приумножая накопленный потенциал, коллектив факультета способен внести значительный вклад в инновационное развитие и конкурентоспособность страны.

В день славного юбилея хотим пожелать студентам, преподавателям, сотрудникам и выпускникам химического факультета процветания, больших творческих достижений, смелых проектов и новых открытий!

*С наилучшими пожеланиями,  
А.С. Князев  
Ю.Г. Слижов  
И.А. Курзина*

Научная статья

УДК 543.552.054.1

doi: 10.17223/24135542/25/1

## **Золь-гель синтез прозрачных проводящих пленок ZnO из раствора салицилата цинка**

**Светлана Анатольевна Кузнецова<sup>1</sup>, Ольга Сергеевна Халипова<sup>2</sup>,  
Евгения Владимировна Пак<sup>3</sup>, Александра Геннадьевна Мальчик<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>4</sup> Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского  
Томского политехнического университета, Юрга, Россия*

*<sup>1</sup> onm@chem.tsu.ru*

*<sup>2</sup> chalipova@mail.ru*

*<sup>3</sup> Gemmei@yandex.ru*

*<sup>4</sup> ale-malchik@yandex.ru*

**Аннотация.** Разработка золь-гель методов получения тонких пленок оксидов с низкими температурами их образования способствует развитию производства фотоэлементов на основе оксида цинка, нанесенного не только на стекла, но и на прозрачные термостойкие полимерные материалы, для создания на их основе гибких солнечных элементов. Данная работа посвящена низкотемпературному получению пленок оксида цинка из пленкообразующего раствора (ПОР) на основе салицилата цинка. Методом вискозиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что в состав ПОР входит салицилат цинка  $ZnSal_2$ , и раствор пригоден для получения пленок со стабильными свойствами уже через сутки со дня его приготовления. Термическая деструкция ПОР протекает в три этапа и завершается при температуре 350°C образованием оксида цинка структуры вюрцита. Увеличение времени отжига пленок с 24 до 48 ч позволяет формировать более кристаллическую структуру оксида, что приводит к росту проводимости тонкопленочного материала как на кремниевой, так и на стеклянной подложке при сохранении коэффициента прозрачности в видимой области спектра (75–78%). Увеличение толщины пленок ZnO приводит к нарушению их сплошности (двух- и трехслойные пленки содержат дендрообразные макродефекты-трещины) и снижению сопротивления, а также к снижению их прозрачности ( $T = 60\%$ ).

**Ключевые слова:** пленкообразующий раствор, салицилат цинка, оксид цинка, тонкие пленки, солнечные элементы

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11037.

**Для цитирования:** Кузнецова С.А., Халипова О.С., Пак Е.В., Мальчик А.Г. Золь-гель синтез прозрачных проводящих пленок ZnO из раствора салицилата цинка // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 7–19. doi: 10.17223/24135542/25/1

## Sol-gel synthesis of transparent conductive ZnO films from zinc salicylate solution

Svetlana A. Kuznetsova<sup>1</sup>, Olga S. Khalipova<sup>2</sup>,  
Evgeniya V. Pak<sup>3</sup>, Alexandra G. Malchik<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>4</sup> Yurga Institute of Technology (branch), National Research Tomsk Polytechnic University, Yurga, Russia

<sup>1</sup> onm@chem.tsu.ru

<sup>2</sup> chalipova@mail.ru

<sup>3</sup> Gemmei@yandex.ru

<sup>4</sup> ale-malchik@yandex.ru

**Abstract.** The development of low temperatures sol-gel methods for producing thin oxide films contributes to the development of the direction of creating photocells based on zinc oxide applied not only to glass, but also to transparent heat-resistant polymeric materials to create flexible solar cells. This work is devoted to the low-temperature preparation of zinc oxide films from a film-forming solution (FFS) based on zinc salicylate. By viscometry and IR spectroscopy it was established that the FFS contains ZnSal<sub>2</sub> and the solution is suitable for obtaining films with stable properties within a day from the day of its preparation. Thermal destruction of FFS proceeds in three stages and ends at a temperature of 350°C with the formation of zinc oxide with the wurtzite crystal structure. An increase in the annealing time of the films from 24 to 48 hours makes it possible to form a more crystalline structure of the oxide, which leads to an increase in the conductivity of the thin-film material on both silicon and glass substrates while maintaining the transparency coefficient in the visible region of the spectrum (75–78%). An increase in the thickness of ZnO films leads to a violation of their continuity (two and three-layer films contain dendro-like macro defects-cracks) and a decrease in resistance, as well as to a decrease in their transparency (T = 60%).

**Keywords:** film-forming solution, zinc salicylate, zinc oxide, thin films, solar cells

**Acknowledgments:** The study was financially supported by RFBR within the framework of the scientific project № 18-29-11037.

**For citation:** Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Pak E.V., Malchik A.G. Sol-gel synthesis of transparent conductive ZnO films from zinc salicylate solution. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 7–19. doi: 10.17223/24135542/25/1

### Введение

Одним из важных применений оксида цинка в науке и технике является область фотовольтаики, в частности производство солнечных батарей. Пленки ZnO, которые наносятся на стеклянную или полимерную подложку, применяются в качестве материалов фотоактивных частей электродов. Обычно оксид цинка выступает как *n*-полупроводниковый слой, который

при совместном приложении с *p*-полупроводником способен генерировать электрический ток после светового облучения [1–3]. Это происходит из-за внутреннего фотоэффекта электронов и последующего *n-p*-перехода зарядов на границе полупроводниковых слоев. Оптическая прозрачность полученного оксидного слоя должна быть максимальной, поскольку одним из основных требований к солнечным элементам является высокая степень поглощения света в фотоактивном элементе [4]. Вторым, не менее важным, требованием является высокая проводимость оксидного слоя, поскольку он должен обеспечить максимальную передачу сгенерированных фотоэлектронов на преобразователь электроэнергии. В случае с оксидом цинка для увеличения коэффициента полезного действия солнечных батарей возможно легирование оксида ионами редкоземельных металлов [5], характеризующимися сильной люминесценцией в видимом диапазоне, или алюминием [6].

В настоящее время в сфере солнечной энергетики кроме прозрачных оптических стекол используются полимерные материалы, обладающие достаточной прозрачностью в видимой области спектра. К таким полимерам относятся фторопласты (класс PFA, perfluoroalkoxy alkanes), в частности фторопласт-50 (Neoflon-PFA), фторопласт-40 (ETFE, ethylene tetrafluoroethylene), тефлон / фторопласт-4 (PTFE, polytetrafluoroethylene) и иные полимеры, имеющие рабочие температуры вплоть до 260–350°C [7, 8]. Однако применение даже самых термостойких полимеров накладывает ограничение на температуры получения тонких пленок оксидов золь-гель методом и требует разработки новых составов прекурсоров с низкими температурами их образования.

Данная работа посвящена получению пленок оксида цинка из пленкообразующего раствора соли цинка с анионом органической кислоты, которая может обеспечить получение чистого оксида цинка с удовлетворительными оптическими и электрофизическими свойствами при относительно низких температурах. В качестве такой кислоты использовалась салициловая кислота. Она является одним из первых членов гомологического ряда ароматических кислот, что дает возможность получать пленки с низкой степенью зауглероживания, а присутствие ароматического кольца позволяет повысить адгезию пленкообразующего раствора с твердотельной подложкой [9]. Ранее нами было показано [10, 11], что этанольный пленкообразующий раствор (ПОР) на основе комплексного соединения нитрата салицилата цинка при отсутствии поверхностно-активных веществ обладает пленкообразующей способностью. Использование данного ПОР при кинематической вязкости 2,24 мм<sup>2</sup>/с позволяет получать пленки ZnO со стабильными свойствами золь-гель методом при температуре отжига 500°C. Отжиг таких пленок при температуре менее 500°C не приводит к образованию оксида цинка. Соль же салицилата цинка не содержит анионов неорганической природы и должна разлагаться при относительно низких температурах, что может способствовать развитию производства фотоэлементов на основе оксида цинка, нанесенного не только на стекла, но и на прозрачные термостойкие полимерные материалы. Кроме того, салицилат цинка соответствует требованиям, предъявляемым к пленкообразующим веществам в золь-гель методе [12]:

хорошая растворимость в спиртовых растворах и способность подвергаться гидролизу.

Цель работы – исследование состава, структуры, пропускающей способности в видимой области спектра и проводимости пленок ZnO, полученных золь-гель методом из ПОР на основе салицилата цинка на твердотельных подложках при температуре 350°C.

### **Экспериментальная часть**

Для получения пленок ZnO использовали пленкообразующий этанольный раствор на основе салицилата цинка с концентрацией 1 моль/л. Методика приготовления ПОР: навеску дигидрата салицилата цинка ( $ZnSal_2 \cdot 2H_2O$ ) растворяли в 96%-ном по массе этаноле и перемешивали в течение суток. После этого раствор становился пригодным для получения пленок. Нанесение раствора с двух сторон на подложки из предметного стекла проводили методом вытягивания на автоматической установке фирмы ИТМ при скорости погружения и вытягивания подложки 10 мм/мин; с одной стороны – на подложке из монокристаллического кремния методом центрифугирования на приборе Mechanika Precyzyjna MPW-340 при скорости 2 500 об/мин. Подложки из стекла и кремния предварительно были механически очищены и обезжирены этиловым спиртом. Для закрепления ПОР на твердотельных подложках и удаления растворителя образцы сушили 1 ч при 60°C и затем отжигали при 350°C в течение 24 и 48 ч. Таким образом, были получены образцы с одним, двумя и тремя слоями оксида цинка.

Для исследования состава ПОР и процессов, протекающих в нем со временем, применяли методы ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Вязкость ПОР измеряли при температуре 25°C на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2м с диаметром капилляра 0,73 мм. ИК-спектры снимали против воздуха на спектрофотометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне частот 400–4 000  $cm^{-1}$ . Анализ ИК-спектров проводили согласно литературным данным [13]. Для определения процессов, протекающих при разложении высушенного ПОР на основе салицилата цинка, осуществляли термический анализ кристаллогидрата салицилата цинка. Термограмму получали на термическом анализаторе Netzsch STA 449 C (режим съемки: в атмосфере воздуха; скорость нагрева: 5 град/мин; температурный интервал: 30–700°C; прободержатель DSC/TG Cp S/S). Энергию активации каждого этапа разложения соли определяли методом Колмогорова–Ерофеева [14]. При определении кристаллической структуры, размеров кристаллитов и чистоты продукта разложения салицилата цинка использовались рентгенофазовый анализ (РФА) и микро-рентгеноспектральный анализ (МРСА). Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (CuK $\alpha$ -излучение,  $2\theta = 20\text{--}120^\circ$ , шаг сканирования 0,02°, скорость непрерывного сканирования 2 град/мин). Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3000. Качественный состав пленок определяли методом МРСА с использованием приставки Quantax-70 для энергодисперсионного микроа-

нализа. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 15 кВ, электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца 30–50 Па. Спектры пропускания пленок ZnO на стеклянных подложках снимали на спектрофотометре ПЭ-5400 в области длин волн 400–1100 нм. Толщину и показатель преломления оксидных пленок исследовали методом эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М. Сопротивление пленок измеряли двухзондовым методом.

### Результаты и обсуждение

Измерения вязкости приготовленного ПОР проводили после полного растворения дигидрата салицилата цинка в 96%-ном спирте (через сутки). Как видно из рис. 1, вязкость ПОР во времени остается постоянной. Это указывает на то, что за сутки в ПОР установилось равновесие, и раствор стал пригодным для получения пленок со стабильными свойствами.

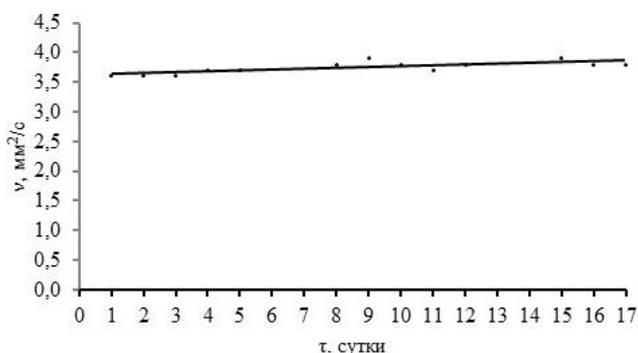


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости ПОР от времени

Анализ результатов ИК-спектроскопии кристаллогидрата салицилата цинка, ПОР и высушенного при 60°C ПОР свидетельствует, что в составе ПОР присутствует ZnSal<sub>2</sub> (табл. 1).

Таблица 1

#### Данные и анализ ИК-спектров ZnSal<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ПОР и высушенного ПОР

Положение пика, см <sup>-1</sup>			Колебание связи
ZnSal <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ПОР	Высушенный ПОР	
670; 756; 816; 955; 1 032; 1 095; 1 146	669; 758; 808; 959; 1 043; 1 086; 1 146	663; 754; 816; 956; 1 031; 1 099; 1 151	δ (1,2-замещ. в аром. кольце)
699; 1 410	702; 1 408	698; 1 408	δ (–O–H)
877	878	863	ν (C–C–O)
1 233; 1 339	1 250; 1 336	1 245; 1 340	δ (C–O–H в фенолах)
1 308	1 308	1 307	ν <sub>s</sub> (C–O)
1 377	1 388	1 368	δ (–COOH)
1 456; 1 532; 1 589	1 456; 1 483; 1 598	1 456; 1 482; 1 575	ν (аром. кольцо)
1 622	1 626	1 606	ν <sub>as</sub> (C–O)
–	2 886	(слаб.)	ν (–OH в спиртах)
–	2 929	(слаб.)	
3 299	3 350	(шир., слаб.)	ν (–OH)

В ИК-спектрах всех трех образцов наблюдаются колебания С–Н связей замещенного 1,2-бензольного кольца (внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания связей в области 650–1 200 см<sup>-1</sup>), а также колебания связей фенольной группы –ОН (деформационные колебания при 698–1 408 см<sup>-1</sup>) и карбоксильной группы (деформационные колебания при 1 308, 1 307 см<sup>-1</sup>). При сопоставлении интенсивности максимумов поглощения деформационных плоскостных колебаний связи С–Н 1,2-замещенного ароматического кольца кристаллогидрата салицилата цинка с максимумами поглощения ПОР этих же колебаний наблюдается увеличение их интенсивности. Появляются колебания связи ОН-группы, соответствующие колебаниям гидроксильной группы в первичных спиртах. Так как в ИК-спектре ПОР не наблюдается поглощения, соответствующего колебаниям связи Zn–ОН, нами сделано предположение, что степень гидролиза салицилата цинка в 96%-ном спирте невелика. В ИК-спектре образца высушенного ПОР наблюдается лишь снижение интенсивности пиков (в сравнении с ПОР), соответствующих валентным колебаниям спиртовой гидроксильной группы (в области 2 900 и 3 300 см<sup>-1</sup>), что говорит о неполном удалении растворителя после высушивания ПОР при 60°C до постоянной массы.

Результаты термического анализа кристаллогидрата салицилата цинка указывают на то, что процесс разложения данной соли протекает в три этапа (рис. 2).

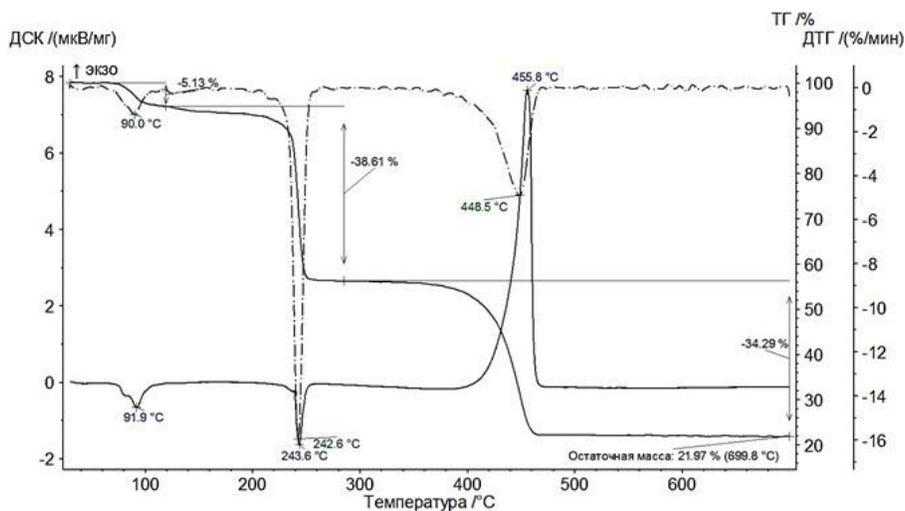


Рис. 2. Термограмма разложения ZnSal<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

На первом этапе – в области температур 20–110°C – наблюдается убыль массы 5,13 мас. % с эндотермическим эффектом с максимумом 91,9°C. Этот этап соответствует удалению 1 молекулы кристаллизационной воды (5,32 мас. % теорет.) из структуры салицилата цинка. Энергия активации первого этапа составляет 37 кДж. Второй этап разложения при температурах 110–288°C с эндотермическим эффектом соответствует разложению

салицилата цинка с удалением из структуры одного салицилат-иона с убылью массы 38,61 мас. % (38,32 мас. % теорет.). Салицилат цинка  $Zn(Sal)_2 \cdot H_2O$  разлагается до  $ZnOHSal$  с энергией активации 148 кДж. Экзотермический эффект с максимумом при  $455,8^\circ C$ , сопровождающий третий этап с потерей массы в 34,29 мас. % (37,17 мас. % теорет.) и энергией активации 231 кДж, свидетельствует о дальнейшем разложении салицилата цинка с выгоранием органического аниона. Минимальная температура отжига, необходимая для получения оксида цинка, определяется началом третьего этапа, являющегося конечным, и соответствует  $340^\circ C$ . Схема разложения данной соли представлена на рис. 3.

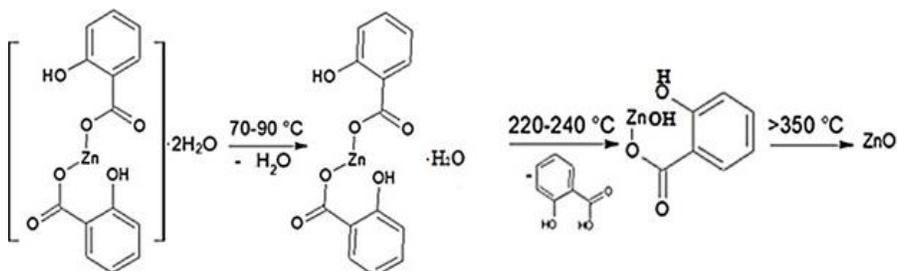


Рис. 3. Схема разложения  $ZnSal_2 \cdot 2H_2O$

Термограмма разложения высушенного ПОР в целом соответствует термограмме разложения кристаллогидрата салицилата цинка.

По результатам РФА, образцы, полученные при температуре  $350^\circ C$  представляют собой оксид цинка структуры вюрцита (кристаллическая структура  $R\bar{6}_3mc$ ). При отжиге ПОР в течение 24 ч полученные дифракционные максимумы (рис. 4, а) становятся шире и имеют более высокий фоновый шум, чем дифракционные максимумы образцов, полученных при этой же температуре в течение 48 ч отжига (рис. 4, б). Это косвенно указывает на то, что с увеличением времени отжига при температуре  $350^\circ C$  повышается степень кристалличности оксида цинка.

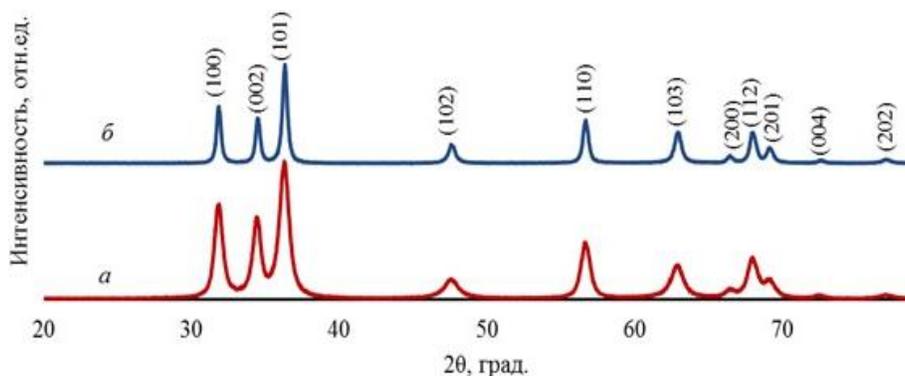


Рис. 4. Рентгенограммы образцов  $ZnO$ , полученных при  $T = 350^\circ C$ : а – 24 ч, б – 48 ч

Увеличение времени отжига высушенного ПОР приводит и к незначительному изменению параметров кристаллической решетки и росту области когерентного рассеяния (ОКР): 24 ч – ОКР = 128 Å,  $a = b = 3,247$  Å,  $c = 5,208$  Å; 48 ч – ОКР = 254 Å,  $a = b = 3,246$  Å,  $c = 5,201$  Å.

Образование оксида цинка в тонкопленочном состоянии, полученного при этих же температурных и временных режимах отжига, подтверждается результатами качественного МРСА. Анализ энергетических спектров эмитированного рентгеновского излучения в пленках на кремниевых подложках указывает на наличие максимумов эмиссии элементов Si, материала подложки, а также Zn и O, входящих в состав пленок (рис. 5).

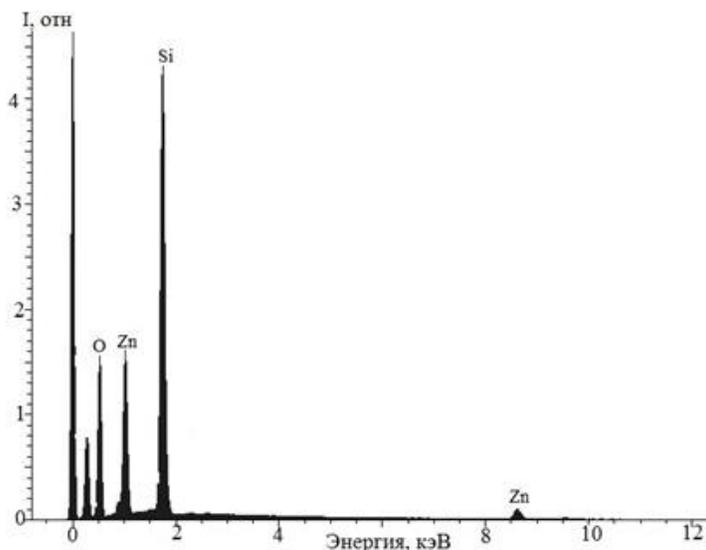


Рис. 5. Энергетический спектр пленки ZnO, полученной при  $T = 350^\circ\text{C}$  и  $\tau = 24$  ч

Толщину пленок оксида цинка оценивали с помощью лазерного эллипсометра в трех точках для каждого образца. Средние значения толщин и показателей преломления пленок ZnO на кремниевой и стеклянной подложках приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты эллипсометрического определения толщины и показателя преломления пленок ZnO на стеклянной и кремниевой подложках**

Режим отжига и количество слоев	Стеклянная подложка		Кремниевая подложка	
	$d$ , нм	$n$	$d$ , нм	$n$
24 ч, 1 слой	112,4	1,28	82,1	1,95
24 ч, 2 слоя	117,5	1,30	84,4	1,96
24 ч, 3 слоя	121,4	1,30	87,9	1,94
48 ч, 1 слой	112,7	1,28	82,2	1,82
48 ч, 2 слоя	117,9	1,29	85,0	1,82
48 ч, 3 слоя	121,3	1,29	88,1	1,83

Согласно полученным данным, нанесение дополнительного слоя приводит к незначительному увеличению толщины пленки, а показатель преломления практически не изменяется. Однослойные пленки представляют собой сплошные равномерные поверхности без видимой зернистости (рис. 6, а).

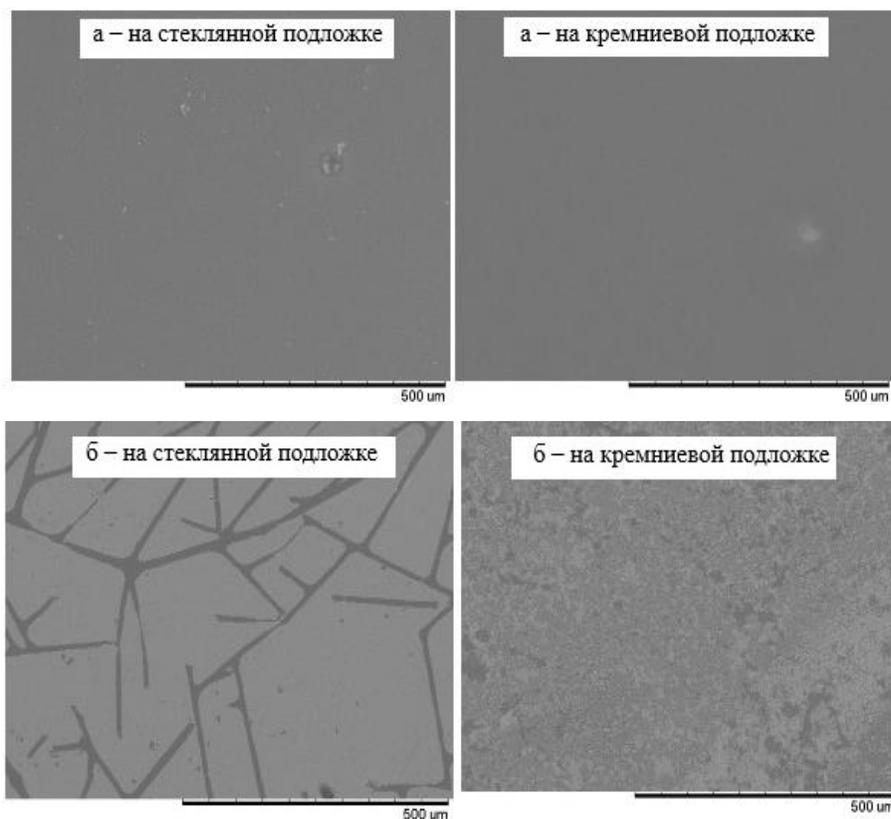


Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхности однослойных (а) и трехслойных (б) пленок ZnO

Двухслойные пленки не являются сплошными и содержат дендрообразные макродефекты-трещины с длиной отростков в форме прямых лучей от 100 до 500 мкм, образуются неправильные многоугольники, внутри которых располагаются относительно ровные участки поверхности ZnO. Дефектность трехслойных пленок становится более хаотичного характера: количество макротрещин увеличивается, на поверхности обнаружены отдельные точечные участки повышенной концентрации вещества, где произошел усиленный рост кристаллитов (рис. 6, б). По краям трещин также заметны утолщения и отслаивание частиц. Это объясняется тем, что дефекты, появившиеся при получении второго слоя, стали зародышевыми участками для дефектов, возникших при нанесении третьего слоя. При сравнении спектров пропускания пленок оксида цинка в видимой области, полученных при разных

временных режимах и разным количестве слоев, отмечается, что увеличение времени отжига и рост количества слоев приводят к уменьшению прозрачности пленок в видимой области спектра (рис. 7). Максимальной пропускающей способностью характеризуются однослойные пленки ZnO: для пленок, полученных за 24 ч отжига, коэффициент пропускания составляет 75–78%; для пленок, полученных за 48 ч отжига – 75–76%.

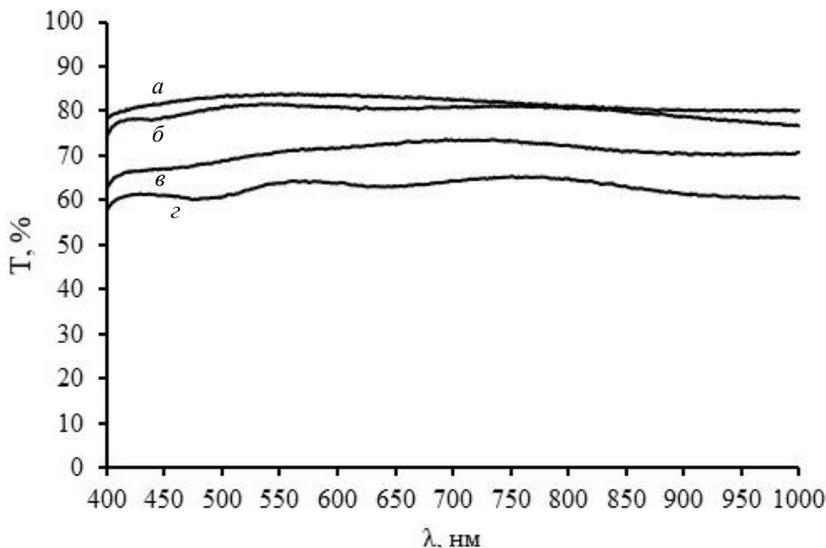


Рис. 7. Спектр пропускания пленок ZnO на стеклянных подложках в видимой области: а – 1 слой (24 ч), б – 1 слой (48 ч), в – 3 слоя (24 ч), г – 3 слоя (48 ч)

Эти же факторы оказывают влияние на проводимость пленок оксида цинка. Как видно из табл. 3, увеличение времени отжига и количества слоев, приводящее к росту толщины пленок, повышает их проводимость.

Таблица 3

**Поверхностное сопротивление пленок ZnO**

Режим отжига и количество слоев	Сопротивление пленки на стеклянной подложке, Ом	Сопротивление пленки на кремниевой подложке, Ом
24 ч, 1 слой	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
24 ч, 2 слоя	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
24 ч, 3 слоя	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
48 ч, 1 слой	$6,2 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^8$
48 ч, 2 слоя	$5,4 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^6$
48 ч, 3 слоя	$1,8 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^6$

Низкая проводимость пленок ZnO может быть объяснена относительно низкой степенью их кристалличности, что подтверждается значениями показателей преломления (см. табл. 2). Показатель преломления кристаллического ZnO равен 1,9 [15].

## **Выводы**

Таким образом, золь-гель методом при температуре 350°C были получены проводящие прозрачные высокоомные пленки ZnO на твердотельных подложках из ПОР на основе салицилата цинка. Установлены состав, основные стадии термической деструкции ПОР и температурный режим получения оксида цинка. Показано влияние времени температурной обработки ПОР на прозрачность и проводимость пленок ZnO. Увеличение времени отжига пленок до 48 ч позволяет формировать более кристаллическую структуру оксида с большим размером ОКР, что приводит к росту проводимости тонкопленочного материала как на кремниевой, так и на стеклянной подложке при сохранении коэффициента прозрачности в видимой области спектра. Увеличение толщины пленок ZnO приводит к снижению сопротивления, а также к снижению их прозрачности.

Полученные в работе тонкопленочные материалы ZnO (350°C, 48 ч) по оптическим свойствам не уступают описанным в литературе пленкам ZnO, приготовленным при более высоких температурах [11, 16].

## **Список источников**

1. Ziyao Zh., Zhongming D., Xiangxin L., Yufeng Zh., Qiuchen W., Xinlu L. Mechanism of chlorine treatment in the resistivity stabilization of highperformance // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 20819–20829.
2. Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., Ohtani M., Makino T., Sumiya M., Ohtani K., Chichibu Sh.F., Fuke S.; Segawa Y., Ohno H., Koinuma H., Kawasaki M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO // *Nature materials*. 2005. Vol. 4 (1). P. 42–46.
3. Ryu Y., Lee T.-S., Lubguban J.A., White H.W., Kim B.-J., Park Y.-S., Youn Ch.-J. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88 (24). Art. 241108.
4. Hussain B., Ebong A., Ferguson I. Zinc oxide and silicon based heterojunction solar cell model // *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2015. P. 1–4.
5. Laurenti M., Cauda V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications // *Coatings*. 2018. Vol. 8 (67). P. 1–24.
6. Novák P. Possibilities of Increasing the Usability of Sputtered AZO Films as a Transparent Electrode // *Phys. Status Solidi A*. 2019. Vol. 216 (7). Art. 1800814.
7. Жирнов А.Е., Аржаков М.С. Структура полимеров. М., 2013. 41 с. URL: <http://vmsmsu.ru/structure.pdf> (дата обращения: 13.12.2021).
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб. : Профессия, 2006. 624 с.
9. Зандберг Э.Я., Нездюрюв А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. Поверхностная ионизация ароматических углеводородов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1988. Т. 24, № 6. С. 733–778.
10. Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А. Получение и свойства пленкообразующих растворов на основе нитрата цинка, тетраэтоксисилана и салициловой кислоты // III Байкальский материаловедческий форум : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. Вып. 2. С. 92.
11. Kuznetsova S.A., Mal'chik A.G., Kozik V.V. Properties of ZnO:Al, ZnO:Al–SiO<sub>2</sub> Films Obtained in Sol Gel Process from Coating Solutions // *Russian Physics Journal*. 2020. Vol. 63 (4). P. 591–598.

12. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / под ред. В.В. Козика. Томск : Том. гос. ун-т, 2012. 134 с.
13. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия : метод. разработка. М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 88 с.
14. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1981. 110 с.
15. Baydogan N., Ozdurmusoglu T., Cimenoglu H. Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique // Defect and Diffusion Forum. 2013. Vol. 290. P. 334–335.
16. Rembeza S.I., Prosvetov R.E., Rembeza E.S., Vinokurov A.A., Makagonov V.A., Agapov B.L. Influence of Al impurities on the electrical properties of ZnO films // Letters on Materials. 2019. Vol. 9 (3). P. 288–293.

### References

1. Ziyao, Zh.; Zhongming, D.; Xiangxin, L.; Yufeng, Zh.; Qiuchen, W.; Xinlu, L. Mechanism of chlorine treatment in the resistivity stabilization of highperformance. *Ceramics International*. 2020, 46, 20819–20829.
2. Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, Sh.F.; Fuke, S.; Segawa, Y.; Ohno, H.; Koinuma, H.; Kawasaki M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature materials*. 2005, 4(1), 42–46.
3. Ryu, Y.; Lee, T.-S.; Lubguban, J. A.; White, H. W.; Kim, B.-J.; Park, Y.-S.; Youn, Ch.-J. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 2006, 88 (24), 241108.
4. Hussain, B.; Ebong, A.; Ferguson, I. Zinc oxide and silicon based heterojunction solar cell model. *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2015, 1–4.
5. Laurenti, M.; Cauda, V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications. *Coatings*. 2018, 8(67), 1–24.
6. Novák P. Possibilities of Increasing the Usability of Sputtered AZO Films as a Transparent Electrode. *Phys. Status Solidi A*. 2019, 216(7), 1800814.
7. Zhirnov, A.E.; Arzhakov, M.S. Structure of polymers [Struktura polimerov]. 2013. 41 p. <http://vmsmsu.ru/structure.pdf> (accessed 13.12.2021).
8. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials [Termoustojchivye polimery i polimernye materialy]. St. Petersburg: Profession, 2006, 624 p. (In Russian)
9. Zandberg, E.Ya.; Nezdyurov, A.L.; Paleev, V.I.; Ponomarev, D.A. Surface ionization of aromatic hydrocarbons [Poverhnostnaya ionizaciya aromaticheskikh uglevodородov]. Theoretical and experimental chemistry. 1988, 24(6), 733-778. (In Russian)
10. Mongush, E.E.; Kuznetsova, S.A. Preparation and properties of film-forming solutions based on zinc nitrate, tetraethoxysilane and salicylic acid [Poluchenie i svoystva plen-koobrazuyushchih rastvorov na osnove nitrata cinka, tetraetoksi-silana i salicilovoj kisloty]. Proceedings of the All-Russian scientific conference with international participation "III Baikal materials science forum". Ulan-Ude: BNTs SB RAS, 2018, 2, p. 92. (In Russian)
11. Kuznetsova, S.A.; Mal'chik, A.G.; Kozik, V.V. Properties of ZnO:Al, ZnO:Al–SiO<sub>2</sub> Films Obtained in Sol Gel Process from Coating Solutions. *Russian Physics Journal*. 2020, 63(4), 591–598.
12. Boriло, L.P. Thin-film inorganic nanosystems [Tonkoplenochnye neorganicheskie nanosistemy] / ed. Dr. tech. sciences, prof. V.V. Kozik. – Tomsk: Tomsk State University. 2012, 134 p. (In Russian)
13. Kolesnik, I. V.; Sapoletova, N. A. Infrared spectroscopy. Methodology [Infrakrasnaya spektroskopiya. Metodicheskaya razrabotka]- M.: Lomonosov Moscow State University. 2011, 88 p. (In Russian)

14. Fialko M. B. Nonisothermal kinetics in thermal analysis [Neizotermicheseskaya kinetika v termicheskom analize]/ M. B. Fialko. - Tomsk: Publishing House of Tomsk University. 1981, 110 p. (In Russian)
15. Baydogan, N.; Ozdurmusoglu, T.; Cimenoglu H. Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique. *Defect and Diffusion Forum*. 2013, 290, 334–335.
16. Rembeza, S.I.; Prosvetov, R.E.; Rembeza, E. S.; Vinokurov, A.A.; Makagonov V.A.; Agapov B.L. Influence of Al impurities on the electrical properties of ZnO films. *Letters on Materials*. 2019, 9 (3), 288–293.

***Сведения об авторах:***

**Кузнецова Светлана Анатольевна** – канд. хим. наук, доцент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Халипова Ольга Сергеевна** – канд. техн. наук, доцент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: chalipova@mail.ru

**Пак Евгения Владимировна** – студент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: Gemmei@yandex.ru

**Мальчик Александра Геннадьевна** – канд. техн. наук, доцент, кафедра БЖДЭ и ФВ, Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета, Юрга, Россия. E-mail: ale-malchik@yandex.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Kuznetsova Svetlana A.** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Khalipova Olga S.** – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: chalipova@mail.ru

**Pak Evgeniya V.** – Student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: Gemmei@yandex.ru

**Malchik Aleksandra G.** – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Yurga Institute of Technology (branch), National Research Tomsk Polytechnic University, Yurga, Russia. E-mail: ale-malchik@yandex.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 20.12.2021; принята к публикации 06.05.2022  
The article was submitted 20.12.2021; accepted for publication 06.05.2022*

Научная статья

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

doi: 10.17223/24135542/25/2

## **Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов**

**Лидия Николаевна Скворцова<sup>1</sup>, Ксения Игоревна Казанцева<sup>2</sup>,  
Константин Александрович Болгару<sup>3</sup>**

<sup>1, 2</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

<sup>3</sup> *Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

<sup>1</sup> *lnskvorcova@inbox.ru*

<sup>2</sup> *xenia.caz@yandex.ru*

<sup>3</sup> *kbolgaru2008@yandex.ru*

**Аннотация.** Синтезированы железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного полупроводниковым соединением TaON, методом автовольного горения в азоте ферросиликоалюминия с различными добавками (5, 10, 15 мас. %) металлического тантала. Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав, методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности композитов. Проведена количественная оценка поверхностного железа с применением приставки к растровому электронному микроскопу для микрорентгеноспектрального анализа. Исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов методом рН-метрии и индикаторным методом Гаммета–Танабе со спектрофотометрической индикацией. Проведена интегральная оценка кислотности поверхности композитов, идентифицированы поверхностные центры исследуемых композитов. Установлен широкий набор кислотно-основных центров (основных центров Льюиса, рКа –0,29), кислотных центров (рКа 1,3–6,5) и основных центров Бренстеда (рКа 7–13), что указывает на адсорбционную активность композитов к различным поллютантам. Изучена адсорбция хлорамфеникола (CHL), предложены механизмы адсорбционных процессов. Установлена корреляция адсорбционной активности композитов к CHL (рКа<sub>1</sub> = 5,5; рКа<sub>2</sub> = 11,3) с их кислотными свойствами. Исследована фотокаталитическая активность композитов в процессе окислительной деструкции CHL. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного TaON, с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> являются перспективными фотокатализаторами для окислительной деструкции CHL (85–91%) в условиях облучения видимым светом. Высокая активность обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенной системы фото-Фентона.

**Ключевые слова:** металлокерамические композиты, хлорамфеникол, адсорбция, фотокатализ

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 121031800148-5).

**Для цитирования:** Скворцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А. Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 20–30. doi: 10.17223/24135542/25/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/25/2

## **Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions**

**Lidia N. Skvortsova<sup>1</sup>, Ksenia I. Kazantseva<sup>2</sup>, Konstantin A. Bolgaru<sup>3</sup>**

<sup>1,2</sup> *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>3</sup> *Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *lnskvorcova@inbox.ru*

<sup>2</sup> *xenia.caz@yandex.ru*

<sup>3</sup> *kbolgaru2008@yandex.ru*

**Abstract.** In the present study iron-containing, metal-ceramic composites based on silicon nitride modified with the semiconductor compound TaON were synthesized by autowave combustion in a nitrogen atmosphere of ferrosilicoaluminum with various additives (5, 10, 15 wt%) of tantalum metal. The phase composition was determined by the X-ray diffraction method, and the morphology of the surfaces of the composites was studied by scanning electron microscopy (SEM). Quantification of surface iron using a scanning electron microscope accessory for X-ray spectral microanalysis was performed. The acid-base properties of the surface of the composites were investigated by pH-metry and the Hammett and Tanabe indicator method with spectrophotometric indication. Integral evaluation of the surface acidity was performed, and the surface centres were identified. A wide set of acid-base centres was established. Lewis basic (pKa -0.29) and acid centres (pKa 1.3-6.5), and Brønsted basic centres (pKa 7-13) were obtained. These results show the adsorption activity of the composites to various pollutants. The adsorption of chloramphenicol (CHL) was studied, and the mechanisms of adsorption processes were proposed. The adsorption activity of composites to CHL (pKa<sub>1</sub>=5.5; pKa<sub>2</sub>=11.3) correlates with their acidic properties. The photocatalytic activity of composites in the oxidative degradation of CHL was investigated. Iron-containing, metal-ceramic composites based on silicon nitride modified by TaON are promising photocatalysts for the oxidative degradation of CHL (85-91%) under visible light irradiation in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The high activity of the composites is caused by their adsorption properties and the combination of heterogeneous and homogeneous photo-Fenton photocatalysis systems.

**Keywords:** metal-ceramic composites, chloramphenicol, adsorption, photocatalysis

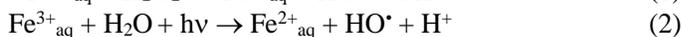
**Acknowledgments:** The study was supported by the Tomsk State University Development Program (Priority-2030) within the framework of the state task of the Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project № 121031800148-5).

**For citation:** Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A. Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 20–30. doi: 10.17223/24135542/25/2

## Введение

Непрерывное поступление трудноокисляемых органических загрязнителей в окружающую среду через сточные воды и бытовые отходы вызывает рост вредного воздействия на водную систему в целом. К таким загрязнителям относятся отходы лекарственных и фармацевтических средств, которые получили название органических микрозагрязнителей (ОМЗ), поскольку характеризуются высокой токсичностью [1].

Очистка воды от ОМЗ с применением стандартных приемов биологической очистки остается малоэффективной (< 7%). Полное удаление фармацевтических поллютантов из водных сред связывают с применением Передовых Окислительных Технологий (AOPs – Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью. AOPs сочетают высокую эффективность в мягких условиях и безопасность для окружающей среды. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного и гомогенного фотокатализа как передовой технологии окисления. В гетерогенном фотокатализе перспективны полупроводниковые материалы, активность которых основана на преобразовании энергии поглощенных фотонов УФ и видимого света в химическую энергию. В условиях гомогенного фотокатализа наиболее популярной остается система фото-Фентона [2, 3] – циклическая реакция, которая обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник ОН-радикалов. Механизм процесса фото-Фентона с образованием гидроксил-радикалов представляют следующим образом:



Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих композитов на основе нитридов бора, кремния, титана и сиалона в процессах окислительной деструкции диклофенака при УФ-облучении [4, 5]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , TiN,  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  и фазы металлического железа, что в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. В настоящей работе исследована возможность применения металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированных танталом, для фотокаталитической окислительной деградации фармацевтического поллютанта хлорамфеникола (CHL).

### Экспериментальная часть

В работе исследованы композиты, полученные азотированием ферросиликоалюминия (ФСА) при отсутствии и с добавкой металлического тантала в количестве 5, 10 и 15 мас. % для введения в керамическую матрицу полупроводниковых соединений тантала ( $TaON$ ,  $Ta_3N_5$ ). Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония). Содержание железа на поверхности исследуемых материалов определяли с применением приставки Quantax 70 к растровому электронному микроскопу HitachiTM-3000 для микрорентгеноспектрального анализа. Морфология поверхности материалов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Методом рН-метрии изучена интегральная кислотность поверхности композитов. Индикаторным методом Гаммета и Танабе изучено распределение адсорбционных центров поверхности по кислотно-основным свойствам [6].

Концентрацию поверхностных активных центров данной силы ( $q$ ) рассчитывали по формуле

$$q = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_1} \right| \times \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{D_0}, \quad (3)$$

где  $C_{ind}$  и  $V_{ind}$  – концентрация и объем индикатора;  $m_1$  – масса навески композита;  $D_0$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  – оптическая плотность исходного раствора индикатора, индикатора после сорбции, раствора индикатора в холостом опыте, знак «+» соответствует однонаправленному, а знак «-» – разнонаправленному изменению  $D_1$  и  $D_2$  относительно  $D_0$ . Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ.

Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину от совокупности всех центров ( $\sum q_{pKa}$ ):

$$H_0 = \frac{\sum pK_{a_{ind}} \times q_{pKa}}{q_{pKa}}, \quad (4)$$

где  $q_{pKa}$  – количество центров данной кислотной силы.

Проведена оценка адсорбционной активности композитов к хлорамфениколу.

*Адсорбционные свойства композитов изучали по методике:* 200 мг композита заливали 10 мл раствора СНЛ ( $c = 25$  мг/л,  $pH = 3$ ) и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Степень адсорбции ( $R$ , %) оценивали по убыли поллютанта из раствора:

$$R, \% = \frac{c_{нач} - c_{ост}}{c_{нач}} \times 100, \quad (5)$$

где  $c_{нач}$  и  $c_{ост}$  – начальная и остаточная концентрации СНЛ в растворе.

*Методика фотокаталитического эксперимента:* навеску композита массой 200 мг помещали в кварцевый стакан емкостью 100 мл и заливали 10 мл раствора СНЛ ( $c = 25$  мг/л,  $pH = 3$ ), при необходимости добавляли

0,1 мл 0,1 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Степень окислительной деградации (*R*, %) оценивали по формуле (5).

Контроль содержания СНЛ в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при 278 нм на приборе Evolution 600 (США). В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Для видимого излучения использовали светодиодную лампу DIORA 30 с диапазоном 410–750 нм и наиболее интенсивными линиями при 450 и 600 нм.

## Результаты

Фазовый состав композитов представлен основными фазами –  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и  $\beta$ -Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, с преобладанием фазы нитрида кремния и фазой металлического  $\alpha$ -Fe (таблица). В композите № 1 (без добавки Ta) также присутствуют фазы SiC и промежуточных продуктов азотирования – Fe<sub>*x*</sub>Si<sub>*y*</sub>. В композитах № 2–4, полученных азотированием ФСА с добавками металлического тантала, обнаружены фазы оксинитрида и пентаоксида тантала. Согласно исследованиям [7], TaON проявляет высокую фотокаталитическую активность в условиях видимого света.

### Фазовый состав и содержание железа (мас. %) в композиционных материалах

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
% Ta доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe, $\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , SiC, Fe <sub><i>x</i></sub> Si <sub><i>y</i></sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe, $\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , TaON, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe, $\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , TaON, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe, $\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , TaON, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
w, % (Fe)	2–10	1,7–18	1,3–32	3,8–7,3
H <sub>0</sub>	5,40	5,61	6,12	5,47

Микрофотографии поверхностей композитов, полученных методом РЭМ, представлены на рис. 1. Видно, что исследуемые материалы полидисперсны. Гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна.

Следует отметить, что введение в исходную шихту 5% Ta (см. рис 1, 2) практически не влияет на изменение структуры образца по сравнению с образцом без добавки Ta (см. рис 1, 1). Все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала: присутствуют кристаллы почти сферической формы, но в малом количестве, в основной массе бесформенные частицы, что, как правило, свидетельствует о большом количестве непрореагировавших компонентов шихты, в частности Fe<sub>*x*</sub>Si<sub>*y*</sub>. Это обусловлено тем, что скорость распространения волны и температура горения достаточно велики, и после прохождения стадии доазотирования не хватает времени пребывания реагентов в зоне реакции для полного превращения компонентов в нитриды. Добавка тантала приводит к уменьшению температуры горения от 2 150 до 1 920°C (0% Ta – 2 150, 5% Ta – 2 100, 10% Ta –

2 000, 15% Та – 1 920). Увеличение степени разбавления исходной шихты Та до 10–15% (см. рис. 1, 3, 4) приводит к образованию крупных капель расплава железа разного размера, окруженных кристаллами нитрида кремния. При таком разбавлении снижаются температура горения и, соответственно, скорость распространения послойного горения, что приводит к более длительному нахождению реагентов в зоне реакции.

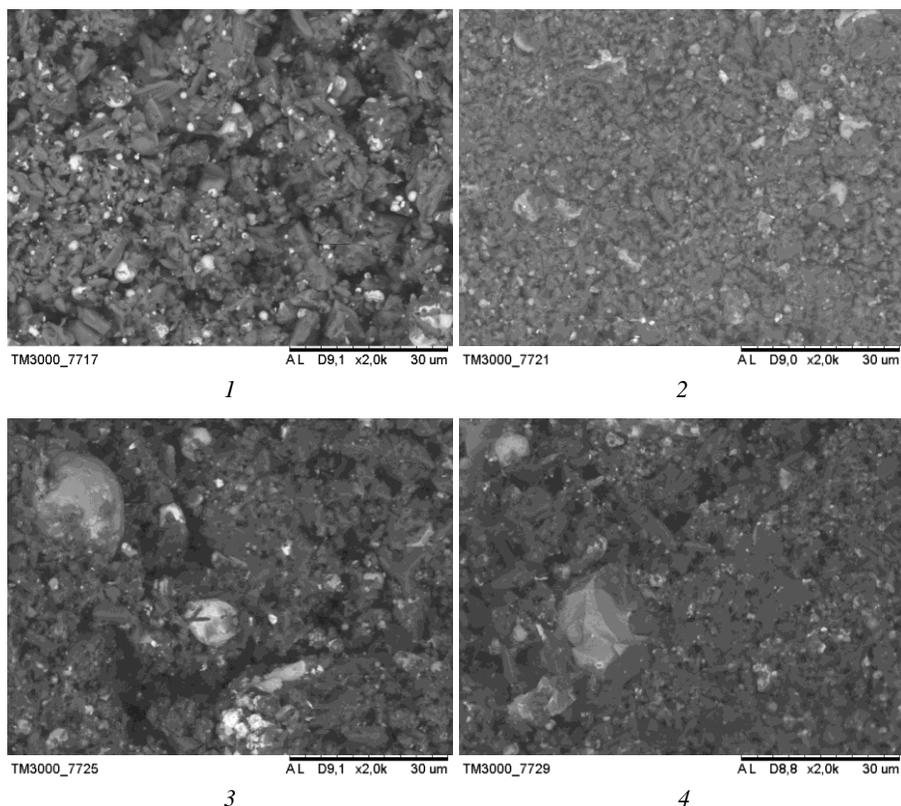


Рис. 1. Микрофотографии композитов, синтезированных с различными добавками Та в исходную шихту ФСА: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15 мас. %

Каталитическая активность композитов зависит от кислотно-основных свойств поверхности, которые определяют реакцию способность и избирательность адсорбции. Для установления принадлежности поверхностных центров к гидратированному (бренстедовскому) или апротонному (льюисовому) типу была проведена оценка интегральной кислотности поверхности методом рН-метрии. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения рН водных суспензий композитов. Плавное изменение рН в слабоосновную область указывает на присутствие уже гидроксिलированных бренстедовских центров. Большая кислотность водной суспензии композита № 3, вероятно, связана с большим содержанием железа.

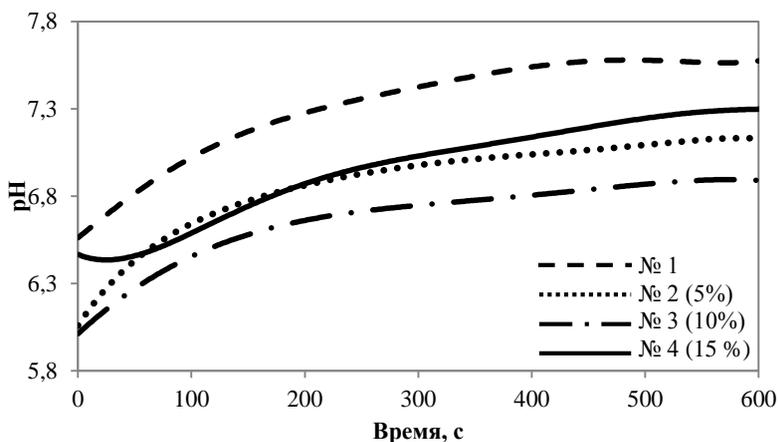


Рис. 2. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов

Для установления количества центров определенной кислотно-основной силы строили кривые распределения концентрации поверхностных активных центров с определенным значением  $pK_a$  в диапазоне  $-0,29 \dots 12,80$ , используя большой рабочий набор красителей-индикаторов Гаммета. Видно, что на поверхности композита № 1 преобладают основные центры Льюиса  $\equiv N:$  и слабокислые центры Бренстеда  $=N:H-OH^{\delta-}$  (рис. 3).

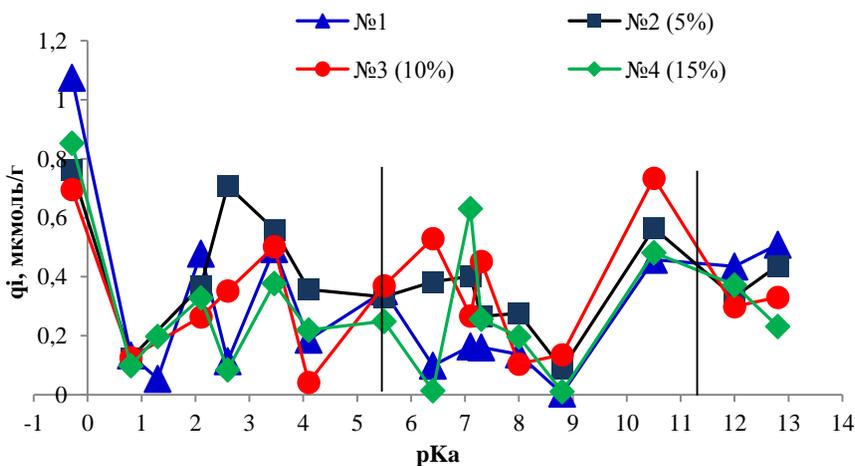


Рис. 3. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов

Образец № 1 обладает меньшим суммарным количеством активных центров по сравнению с Ta-содержащими образцами. На поверхности образца № 2 (5% Ta) преобладают сильнокислотные центры Бренстеда ( $SiO-H^{\delta+}$ ,  $AlOH-H^{\delta+}$ ); образец № 3 (10% Ta) содержит большое количество слабокислотных центров Бренстеда ( $pK_a = 6,4$ ), образованных фазой  $\alpha-Fe (Fe_2O_3 \cdot H_2O)$ , а также основных центров Бренстеда ( $pK_a = 10,5$ ). Вероятно, рост количества

активных центров, соответствующих данным  $pK_a$ , связан с увеличением содержания фазы  $\alpha$ -Fe на поверхности композитов. Образец № 4 (15% Ta) по характеру распределения активных центров более близок к немодифицированному танталом образцу № 1, но обладает значительно большим числом центров Бренстеда, соответствующих  $pK_a = 7,1$ .

Расчитанные по уравнению (4) функции кислотности Гаммета исследуемых композитов (см. таблицу) свидетельствуют о слабокислотной природе поверхности фотокатализаторов и повышенной селективности к слабоосновным молекулам, а также подтверждают предположение о близости кислотно-основных свойств поверхностей образцов № 1 и № 4. С увеличением содержания Ta в композитных материалах в диапазоне 0 ... 10% происходит незначительное увеличение основности композита.

Результаты исследования свидетельствуют, что адсорбция CHL исследуемыми композитами сопоставима и составляет 49–52% (рис. 4). Это коррелирует с количеством РЦА с  $pK_a$  5,5 и  $pK_a$  11,3 на поверхности композитов.

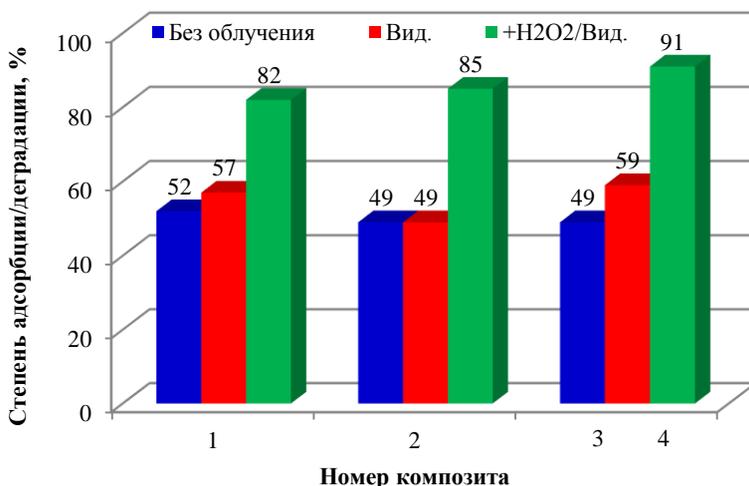
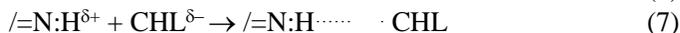
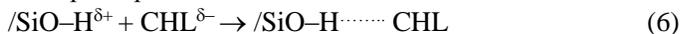


Рис. 4. Степень адсорбции и окислительной деградации хлорамфеникола при облучении видимым светом в присутствии композитов

Слабокислотные свойства CHL обусловлены наличием в его составе вторичной аминогруппы ( $=NH$ ,  $pK_a = 5,5$ ) и фенольных групп ( $-OH$ ,  $pK_a = 11,3$ ), поэтому механизм процесса адсорбции можно представить с участием кислотных и основных центров Бренстеда:



Проведена оценка фотокаталитической активности композитов в процессе окислительной деструкции CHL при облучении видимым светом (см. рис. 4). Видно, что при облучении раствора без  $H_2O_2$  степень удаления CHL мало отличается от степени адсорбции. Добавка  $H_2O_2$  приводит к значительному увеличению степени окислительной деструкции CHL в присутствии всех

композитов. Наибольшая деградация СНЛ наблюдается в присутствии композитов № 3 и 4, что может быть связано как с их морфологическими особенностями (см. рис. 1), так и с наличием полупроводниковой фазы TaON в керамической матрице. При частичном растворении металлического железа с поверхности образцов в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> создаются условия для протекания процесса фото-Фентон, генерирующего гидроксил-радикалы.

Таким образом, повышение эффективности процессов предварительной фотокаталитической окислительной деструкции фармацевтических поллютантов при облучении УФ и видимым светом позволяет получать более биоразлагаемые вещества, которые можно полностью разрушить последующей микробиологической обработкой.

### Выводы

Синтезированы железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного полупроводниковым соединением TaON, методом автоволнового горения в азоте ФСА с добавкой металлического тантала.

Установлен фазовый и элементный состав, исследованы морфологические особенности и кислотно-основные свойства поверхности композитов.

Методом рН-метрии проведена интегральная оценка кислотно-основных свойств поверхности железосодержащих металлокерамических композитов. Показано наличие гидроксильных поверхностных брэнстедовских центров. Кислотность суспензии композитов (5,4–6,12) обусловлена главным образом влиянием поверхностного железа.

Проведены идентификация и количественная оценка поверхностных центров различной кислотности. Установлен широкий набор кислотно-основных центров: основных центров Льюиса ( $pK_a -0,29$ ), кислотных центров ( $pK_a 1,3-6,5$ ) и основных центров Бренстеда ( $pK_a 7-13$ ), что указывает на адсорбционную активность композитов к различным поллютантам.

Показана корреляция адсорбционной активности композитов к хлорамфениколу с природой и количеством активных центров на поверхности материала. Предложены механизмы процессов адсорбции.

Установлено, что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного TaON, с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> являются перспективными фотокатализаторами для окислительной деструкции хлорамфеникола (85–91%) в условиях облучения видимым светом. Высокая активность обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенной системы фото-Фентона.

### Список источников

1. Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et. al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU // Environmental International. 2015. Vol. 75. P. 33–51.

2. Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 7615–7619.
3. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* / ed. by S. Parsons. London : IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
4. Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A., Maksimov Y.M., Sastre F., Skvortsova L.N. Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution // *J. ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5. P. 1912–1918.
5. Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В., Дычко К.А. Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа // *ЖФХ*. 2020. № 94. С. 1–7.
6. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
7. Orlov V., Sedneva T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. P. 668–673.

### References

1. Ribeiro, A.R.; Nunes, O.C.; Pereira Manuel, F.R.; [et. al.] An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environmental International*. 2015, 75, pp. 33–51.
2. Bacardit, J.; Stotzner, J.; Chamarro, E. Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46, 7615–7619.
3. Wadley, S.; Waite, T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* / ed. by S. Parsons. London : IWA Publishing, 2004, pp. 111–135.
4. Sherstoboeva, M.V.; Bavykina, A.V.; Bolgaru, K.A.; Maksimov, Y.M.; Sastre, F.; Skvortsova L.N. Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution. *J. ChemistrySelect*. 2020, 5, pp. 1912–1918.
5. Skvortsova L.N.; Bolgaru, K.A.; Sherstoboeva, M.V.; Dychko K.A. Degradation of diclofenac in aqueous solutions under conditions of combined homogeneous and heterogeneous photocatalysis. *Russ. J. Phys. Chem*. 2020, 94, pp. 1-7.
6. Nechiporenko, A.P. Donor–acceptor properties of the surface of solid-phase systems. Indicator method. *SPb.: Lan Publishing House*, 2017, P. 284.
7. Orlov, V.; Sedneva, T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017, 8, pp. 668–673.

### *Сведения об авторах:*

**Скворцова Лидия Николаевна** – доцент, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

**Казанцева Ксения Игоревна** – студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: xenia.caz@yandex.ru

**Болгару Константин Александрович**, ст. науч. сотр., канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ТНЦ СО РАН, Томск, Россия. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### *Information about the authors:*

**Skvortsova Lidia N.** – Assistant Professor of the Chair of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

**Kazantseva Ksenia I.** –Student of the Chair of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: xenia.caz@yandex.ru

**Bolgaru Konstantin A.** – Senior Researcher of Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk, Russia. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 17.04.2022; принята к публикации 06.05.2022*

*The article was submitted 17.04.2022; accepted for publication 06.05.2022*

Научная статья

УДК 543.552.054.1

doi: 10.17223/24135542/25/3

## **Определение парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии на электродах, модифицированных редкоземельными элементами**

**Анастасия Олеговна Кинсфатор<sup>1</sup>,  
Владимир Витальевич Шелковников<sup>2</sup>**

*<sup>1, 2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> kinsfator\_anastasia@mail.ru*

*<sup>2</sup> shvv@chem.tsu.ru*

**Аннотация.** Представлены результаты разработки методики определения парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии в растворах. В качестве сенсора предложено использовать графитосодержащий электрод, модифицированный европием и тербием. Определение основано на образовании адсорбирующегося на электроде комплексного соединения парацетамола с ионами РЗЭ, которое способно окисляться при анодной развертке потенциала.

Выбраны оптимальные условия концентрирования и получения аналитического сигнала парацетамола в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала:  $E_3 = -0,9$  В, время электролиза 20–120 с, зависимость тока пика от концентрации подчиняется уравнению  $I = 0,578C - 0,037$  ( $R^2 = 0,979$ ). В качестве металла-модификатора был выбран тербий. Предложен возможный механизм концентрирования и окисления парацетамола на модифицированном электроде.

Представлен алгоритм определения парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии на электроде, модифицированном тербием. Диапазон определяемых концентраций вещества составляет 0,1–1,5 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний – 0,12 мг/л.

Апробация предложенной методики вольтамперометрического определения парацетамола проведена на лекарственных препаратах, содержащих парацетамол. В качестве таких препаратов были выбраны пенталгин и цитрамон. Модификация электрода тербием показала более высокую точность результатов определения вещества.

**Ключевые слова:** электрохимические методы анализа, инверсионная вольтамперометрия, модифицированные электроды, парацетамол, редкоземельные элементы

**Для цитирования:** Кинсфатор А.О., Шелковников В.В. Определение парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии на электродах, модифицированных редкоземельными элементами // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 31–41. doi: 10.17223/24135542/25/3

## **Determination of paracetamol by stripping voltammetry on electrodes modified with rare earth elements**

**Anastasia O. Kinsfator<sup>1</sup>, Vladimir V. Shelkovnikov<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *kinsfator\_anastasia@mail.ru*

<sup>2</sup> *shvv@chem.tsu.ru*

**Abstract.** The present paper dwells upon the development of a method for the paracetamol determination by stripping voltammetry in solutions. Graphite-containing electrode modified with europium and terbium is proposed to be used as a sensor. The determination is based on the paracetamol with REE ions complex compound formation which adsorbed on the electrode and can be oxidized during anodic potential sweep.

The optimal conditions for concentrating and obtaining an analytical signal of paracetamol under the conditions of voltammetry with a linear potential sweep:  $E_c = -0.9$  V, electrolysis time 20 - 120 s were selected, the dependence of the peak current on concentration obeys the equation  $I = 0.578C - 0.037$  ( $R^2 = 0.979$ ). It was proposed to use terbium as a metal for electrode modification. A feasible mechanism for the concentration and oxidation of paracetamol on a modified electrode has been proposed.

An algorithm for paracetamol determination by stripping voltammetry (SVA) on a terbium-modified electrode is suggested. The range of determined concentrations of the substance is 0.1-1.5 mg/l. The limit of paracetamol detection is 0,12 mg/l.

The approbation of the proposed method for the voltammetric determination of paracetamol was carried out on drugs containing paracetamol. Determination of paracetamol concentration was carried out on drugs such as pentalgin and citramon. The modification of the electrode with terbium showed a higher accuracy of the results of substance determination. Based on the obtained results the authors propose to use terbium as a modifier for carbon-based electrode.

**Keywords:** electrochemical methods of analysis, stripping voltammetry, modified electrodes, paracetamol, rare earth elements

**For citation:** Kinsfator A.O., Shelkovnikov V.V. Determination of paracetamol by stripping voltammetry on electrodes modified with rare earth elements // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 31–41. doi: 10.17223/24135542/25/3

### **Введение**

Парацетамол, или N-(4-гидроксифенил) ацетамид, является одним из наиболее широко используемых обезболивающих и жаропонижающих нестероидных противовоспалительных препаратов. Активность парацетамола аналогична активности аспирина, поэтому он является хорошей альтернативой для пациентов, обладающих повышенной чувствительностью к ацетилсалициловой кислоте [1]. Парацетамол входит в состав лекарственных препаратов, выпускаемых в разнообразных формах: порошки (Колдрекс, Фервекс для детей и взрослых, Терафлю от гриппа и простуды), таблетки

(Панадол, Пенталгин, Цитрамон, Ринза и др.), свечи (Цефекон, Эффералган и др.), капсулы (Солпадеин), суспензии (Детский Панадол); кроме того, в аптеках в свободной продаже имеется парацетамол в виде таблеток [2]. Парацетамол не оказывает вредного воздействия на организм человека, однако его использование в больших дозах в течение длительного времени может приводить к гепатоксии, нефротоксии, аллергическим реакциям и вызывать экзему и астму. Широкое применение лекарственных средств, содержащих в своем составе парацетамол, привело к поиску новых чувствительных и экспрессных способов его определения.

В настоящее время существует множество аналитических методов для определения данного вещества, таких как титриметрия, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография с детектором UV – Vis, ВЭЖХ с ГХ-МС, вольтамперометрия, хемиллюминесцентные и проточные методы [3, 4]. Метод вольтамперометрии имеет ряд преимуществ благодаря простоте выполнения процедуры, доступной стоимости оборудования, быстрому чувствительному, селективному и точному отклику электрода, особенно при использовании химически модифицированных электродов с электрокаталитическими свойствами [5, 6]. В качестве модификаторов используются различные материалы, например композиты, которые состоят из наночастиц оксида цинка и углеродных нанотрубок [7], композиты на основе оксида графена, углеродной черни, наночастиц меди, а также редкоземельные элементы (РЗЭ).

Химическая модификация поверхности электрода придает ей особые свойства, которые способствуют повышению чувствительности, селективности и воспроизводимости метода. По этой причине поиск и создание химически модифицированных электродов (ХМЭ), обладающих медиаторными свойствами, для вольтамперометрического определения широкого круга органических соединений является актуальным направлением современных электроаналитических исследований [5, 8].

В последние десятилетия редкоземельные элементы стали находить широкое применение в электрокатализе. Одна из главных причин, по которым РЗЭ все чаще используются для электрокатализа, – уникальная электронная структура орбитали 4f и соответствующее лантаноидное сжатие [9]. Подуровень 4f редкоземельных элементов имеет семь валентных орбиталей, способных образовывать связи, которые могут быть задействованы как резервные. Поэтому такие элементы можно использовать в качестве добавок или активаторов для улучшения каталитических свойств исходных материалов [10].

В настоящее время редкоземельные металлы пользуются особой популярностью для модификации электрокатализаторов на основе платины. Например, сплав PtLa демонстрируют превосходную каталитическую активность и долгосрочную стойкость к реакции окисления этанола [11]. Сплавы Pt с такими металлами, как европий, тербий и неодим, активно используются для улучшения каталитической активности окисления метанола [12]. Каталитическая активность лантана, церия, празеодима, неодима и прометия обычно не изучается из-за их радиоактивности [9].

В качестве наиболее распространенных модификаторов выступают оксиды редкоземельных элементов, сами элементы используются не так часто. Модифицированный оксидом неодима углеродсодержащий электрод проявляет высокие электрохимические каталитические свойства в реакции окисления парацетамола, что указывает на возможность применения такого электрода для обнаружения данного вещества [13]. В представленной работе было решено рассмотреть, как другие металлы, в виде ионов, а не оксидов, могут влиять на процесс окисления парацетамола.

Цель работы заключалась в разработке методики определения парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии на электродах, модифицированных редкоземельными элементами.

### **Материалы и методы исследования**

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе TA-LAB (НПО «Томьаналит») в постояннотоковом режиме в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода для определения парацетамола методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) предложено использовать углеродсодержащий электрод, модифицированный тербием и европием, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный в 1 М КСl. Закрепление модификатора на поверхности электрода проводили методом физической адсорбции. В электрохимическую ячейку вносили 10 мл натрий-фосфатного буферного раствора с  $\text{pH} = 6,86$  и добавляли 40 мкл раствора хлорида европия / нитрата тербия. Проводили накопление европия / тербия при потенциале  $-1,7$  В.

Для изучения электрохимического поведения парацетамола на электроде, модифицированном РЗЭ, во вторую электрохимическую ячейку помещали 10 мл буферного раствора, вносили раствор парацетамола с концентрацией 0,2 мг/л и 0,1 мг/л. Значения используемых потенциалов варьировали от  $-1,1$  до  $-0,1$  В. Время накопления тербия и парацетамола – 30 с.

УФ спектры регистрировали на спектрофотометре UNICO-2800UV.

В работе использовали европий (III) хлористый  $\text{EuCl}_3$  (хч), тербий (III) азотнокислый  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  (хч), натрий-фосфатный буферный раствор ( $\text{pH} = 6,86$ ). Стандартные растворы парацетамола готовили разбавлением из ГСО. Все растворы готовили на деионизированной воде, полученной на Sartorius arium®pro.

Процесс пробоподготовки к апробации методики включал в себя растворение лекарственных препаратов (пенталгина и цитрамона) в форме таблеток в 100 мл деионизированной воды с последующим фильтрованием на бумажном фильтре.

### **Результаты и обсуждение**

Парацетамол не является электроактивным веществом, хоть и содержит группы, которые могут участвовать в процессе переноса электронов. В присутствии парацетамола на вольтамперограмме проявляется сигнал в виде

слабовыраженного пика в области +0,15 В. Для определения таких веществ можно использовать процесс связывания их в комплексные соединения с ионами металлов, которые способны окисляться или восстанавливаться на электроде.

Аналитические сигналы парацетамола, полученные на графитовом электроде, представлены на рис. 1.

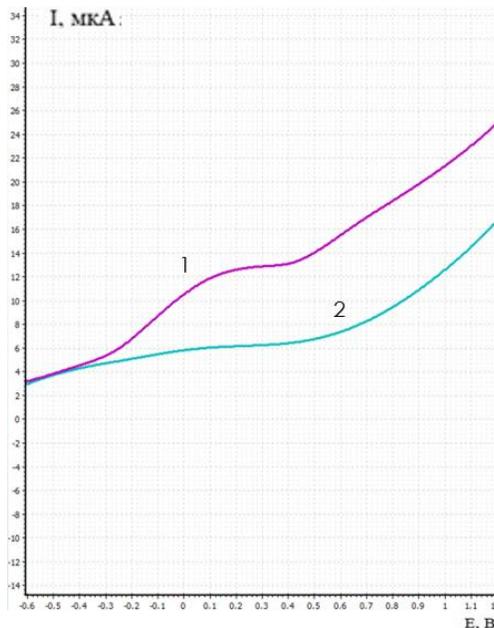


Рис. 1. Вольтамперная кривая окисления парацетамола на графитовом электроде: 1 – фоновый электролит + парацетамол 2 мг/л; 2 – фоновый электролит–натрий–фосфатный буфер с рН = 6,86

Накопление РЗЭ происходит в сильно отрицательной области потенциалов. Кроме восстановления, в этой области происходят и другие процессы, которые затрудняют проявление сигнала.

На кривой окисления тербия, представленной на рис. 2, а, наблюдается три пика, что соответствует ступенчатому окислению Tb на электроде в области сильно отрицательных значений потенциалов: сначала происходит переход степени окисления из 0 в +1, затем в +2 и далее в +3.

На рис. 2, б представлена вольтамперная кривая окисления европия. Кривая имеет две волны. Появление первой волны вызвано окислением и переходом из степени окисления 0 в степень +1, второй волны – переходом из степени окисления +1 в +3.

Так как зависимость для парацетамола была слабовыраженной, то для улучшения сигнала было проведено предварительное осаждение РЗЭ на электроде при потенциале –1,7 В, и далее модифицированный электрод использовался для накопления парацетамола при потенциале –0,9 В (рис. 3).

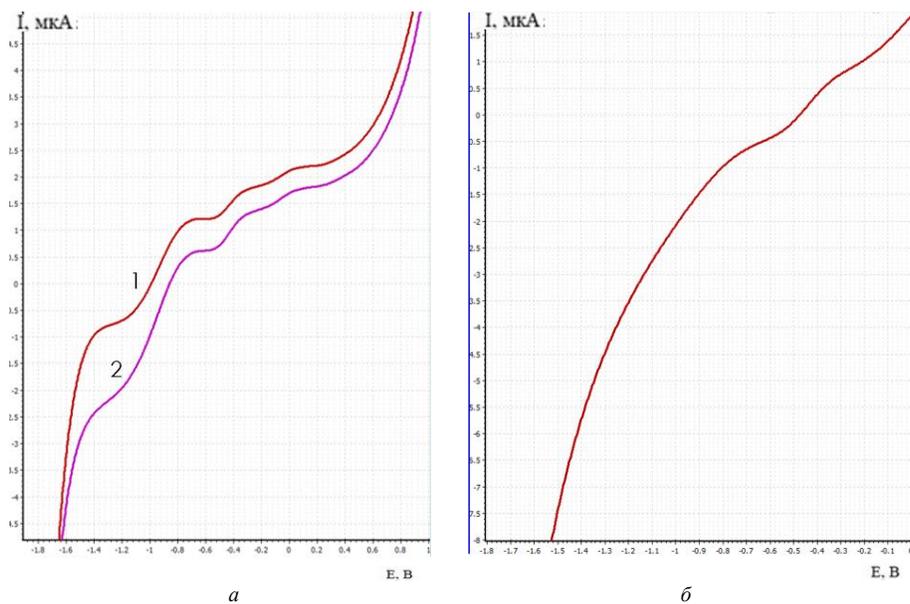


Рис. 2. Вольтамперограммы окисления на графитовом электроде:  
 а – тербия (1 – фоновый электролит +  $Tb(NO_3)_3$  (конц.  $4 \cdot 10^{-6}M$ ); 2 – фоновый электролит +  $Tb(NO_3)_3$  (конц.  $2 \cdot 10^{-6}M$ ); б – европия (фоновый электролит +  $EuCl_3$  (конц.  $4 \cdot 10^{-6}M$ ))

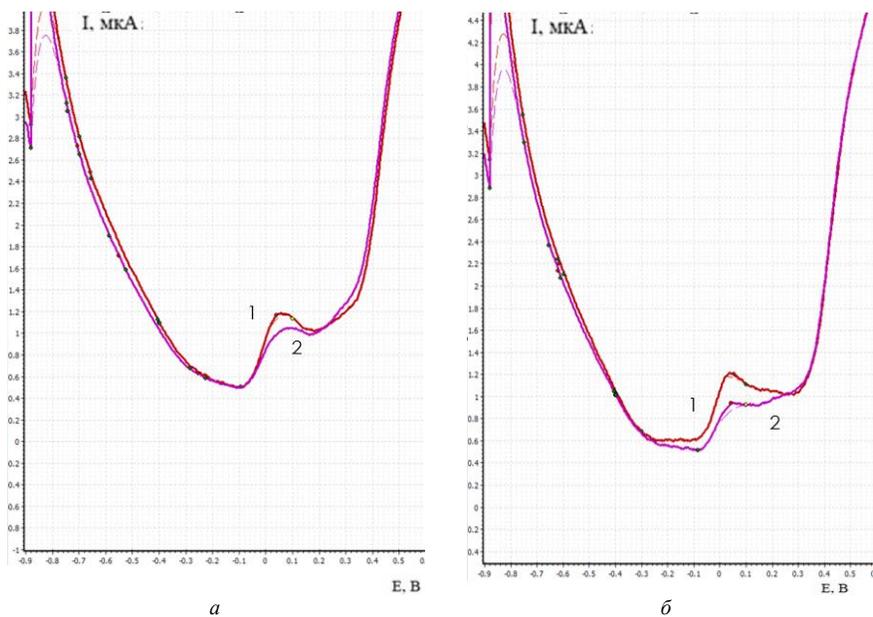


Рис. 3. Дифференциальные вольтамперные кривые окисления парацетамола на электроде, модифицированном тербием (а) и европием (б).  
 Концентрация парацетамола: 1 – 10 мг/л, 2 – 5 мг/л

Для объяснения эффекта возрастания сигнала были получены УФ-спектры. Измерения проводили в интервале от 190 до 300 нм. На представленном на рис. 4 УФ-спектре проявляется сигнал в области 241 нм, что соответствует максимуму поглощения водного раствора парацетамола. При добавлении в раствор парацетамола тербия и европия происходит уменьшение сигнала пропорционально концентрации парацетамола. На основании этого можно сделать предположение, что образуется соединение, которое легче окисляется на электроде.

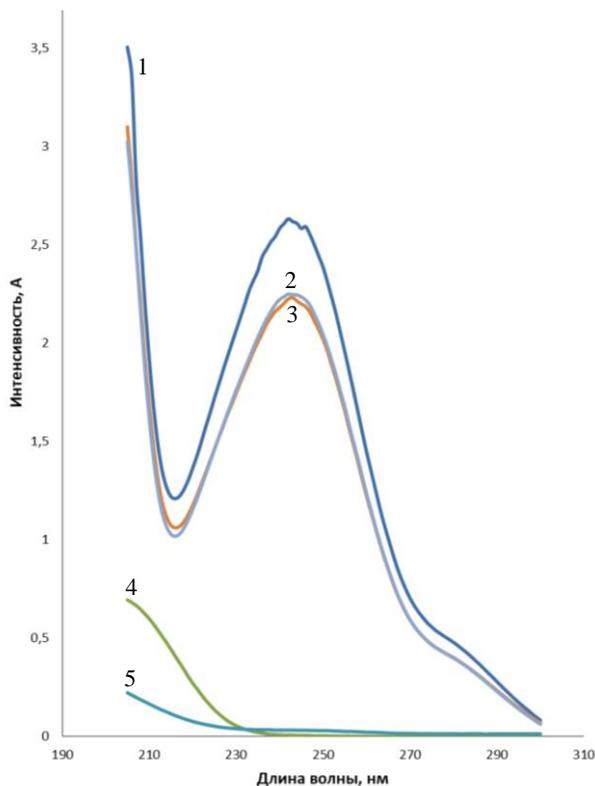
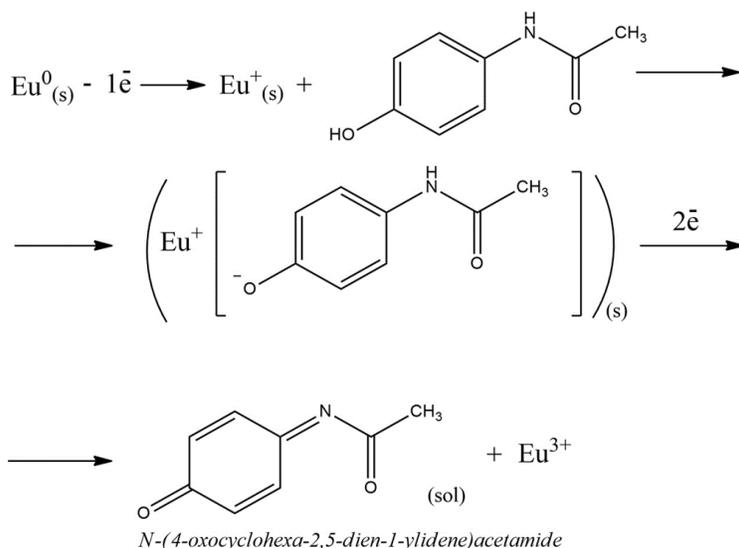


Рис. 4. УФ спектры: 1 – парацетамол  $1 \cdot 10^{-5}$  М; 2 – парацетамол  $1 \cdot 10^{-5}$  М :  $\text{EuCl}_3$   $2 \cdot 10^{-6}$  М; 3 – парацетамол  $1 \cdot 10^{-5}$  М :  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-6}$  М; 4 – водный раствор  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-6}$  М; 5 – водный раствор  $\text{EuCl}_3$   $2 \cdot 10^{-6}$  М

При потенциале накопления  $-0,9$  В происходит окисление металлического европия на поверхности электрода с 0 до +1. При данном потенциале  $\text{Eu}^+$  взаимодействует с парацетамолом, образуя комплексное соединение, адсорбирующееся на поверхности электрода. Далее при анодной развертке происходит процесс окисления комплекса, и образовавшийся 4-ацетамидоциклогексанон переходит в раствор. С тербием процесс протекает аналогично. Возможный механизм реакции окисления парацетамола на электроде, модифицированном европием, может быть представлен схемой:



Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперных кривых изучено влияние потенциала электролиза, концентрации и времени концентрирования на величину аналитического сигнала. Величина тока пика возрастает в более отрицательной области потенциалов вне зависимости от металла-модификатора. Зависимость выходит на предел при потенциале  $-0,9$  В, по этой причине данный потенциал предложен в качестве оптимального. Зависимость тока пика от времени электролиза линейна в изученном диапазоне от 20 до 120 с, что позволяет варьировать условия анализа при различном содержании парацетамола в растворе. Концентрационная зависимость в случае комплексного соединения с тербием имеет линейный характер и описывается уравнением  $I = 0,578C - 0,037$  ( $R^2 = 0,979$ ). Нижняя граница определяемых содержаний – 0,12 мг/л. При разрядке комплекса с европием наблюдается небольшой линейный диапазон зависимости, до 0,4 мг/л, далее происходит выход на предел. Поэтому в качестве модификатора предложено использовать тербий, а не европий.

Проверку правильности методики проводили на лекарственных препаратах, содержащих парацетамол. Было выбрано два препарата – пенталгин и цитрамон. Результаты определения парацетамола на электродах, модифицированных европием и тербием, представлены в табл. 1, 2 соответственно.

Таблица 1

**Результаты определения парацетамола в лекарственных средствах методом инверсионной вольтамперометрии на электроде, модифицированном европием ( $n = 5$ ),  $t_{(0,05-4)} = 2,78$**

Препарат	Номинальное содержание парацетамола в 1 таблетке, мг	Содержание парацетамола, мг/табл.	$t$ (экс)
Пенталгин	325	$196 \pm 49$	12,9
Цитрамон	180	$111 \pm 28$	16,8

**Результаты определения парацетамола в лекарственных средствах методом инверсионной вольтамперометрии на электроде, модифицированном тербием ( $n = 5$ ),  $t_{(0,05;4)} = 2,78$**

Препарат	Номинальное содержание парацетамола в 1 таблетке, мг	Содержание парацетамола, мг/табл.	t (экс)
Пенталгин	325	$300 \pm 75$	2,65
Цитрамон	180	$163 \pm 41$	2,72

В случае с электродом, модифицированным европием, результаты получились заниженными, содержание парацетамола в образцах не соответствует заявленному. Возможной причиной таких результатов является достаточно низкий диапазон линейности.

Модификация электрода тербием показала более высокие результаты определения вещества. Выявленное содержание парацетамола близко к заявленному. На основании полученных результатов для модификации графитсодержащего электрода было предложено использовать тербий.

### **Выводы**

Показана возможность использования метода инверсионной вольтамперометрии для определения парацетамола на графитовом электроде, модифицированном тербием. Методика определения отличается простотой и экспрессностью. Предложен возможный механизм процесса окисления комплекса парацетамола на электроде, модифицированном РЗЭ. Разработан алгоритм определения парацетамола методом ИВА на электроде, модифицированном тербием, в растворах лекарственных препаратов, позволяющий контролировать его содержание в диапазоне 0,1–1,5 мг/л.

### **Список источников**

1. Wade, M.A.; *The Extra Pharmacopoeia*, London: The Pharmaceutical Press, 1979. doi: 10.1002/jps.2600661152
2. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. 16-е изд., перераб., испр. м доп. М.: Новая волна, 2012. 1216 с.
3. Gadallah M.I., Ali H.R.H., Askal H.F., Saleh G.A. Facile HPTLC-densitometric determination of ertapenem and paracetamol in pharmaceuticals and rabbit plasma with pharmacokinetic insights // *Microchem. J.* 2019. Vol. 150. Art. 104093/ P. 1–12. doi: 10.1016/j.microc.2019.104093
4. Iranifam M., Khodaei S., Saadati M. Chemiluminescence reaction of graphene oxide – luminol – dissolved oxygen and its application for determination of isoniazid and paracetamol // *Microchem. J.* 2019. Vol. 146. P. 850–855. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.022
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
6. Будников Г.К., Лабуда Я. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе // *Успехи химии*. 1992. Т. 61, № 6. С. 1491–1514. doi: 10.1070/RC1992v061n08ABEH001000

7. Kumar M., Swamy B.E.K., Reddy S., Zhao W., Chetana S., Kumar V.G. ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid // *J. Electroanal. Chem.* 2019. Vol. 835. P. 96–105. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.019
8. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // *Журнал аналитической химии.* 2008. Т. 63, № 10. С. 1014–1036. doi: 10.1134/S0044450219060136
9. Gao W., Wen D., Ho J.C., Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress // *J. Materials Today Chemistry.* 2019. Vol. 12. P. 266–281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Li M., Li H., Jiang X., Jiang M., Zhan X., Fu G., Lee J.-M., Tang Y. Gd-induced electronic structure engineering of a NiFe-layered double hydroxide for efficient oxygen evolution // *J. of Mate. Chem. A.* 2021. Vol. 9. P. 2999–3006. doi: 10.1039/d0ta10740a
11. Xiang S., Wang L., Huang C.C., Fan Y.J., Tang H.G., Wei L. et al. Concave cubic PtLa alloy nanocrystals with high-index facets: controllable synthesis in deep eutectic solvents and their superior electrocatalytic properties for ethanol oxidation // *J Power Sources.* 2018. P. 423–428. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.102
12. Oliveira Neto A., Watanabe A.Y., Brandalise M., Tusi M.M., Rodrigues R.M. de S., Linardi M. et al. Preparation and characterization of Pt-Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation // *J. Alloys Compd.* 2009. P. 288–291. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.073
13. Arancibia V., Penagos-Llanos J., Nagles E., García-Beltrán O., Hurtado J. Development of a microcomposite with single-walled carbon nanotubes and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for determination of paracetamol in pharmaceutical dosage by adsorptive voltammetry // *J. of Pharmaceutical Analysis.* 2018. Vol. 9 (1). P. 62–69. doi: 10.1016/j.jpha.2018.11.005

### References

1. Wade, M.A. *The Extra Pharmacopoeia*, London: The Pharmaceutical Press, 1979. doi: 10.1002/jps.2600661152
2. Mashkovsky M.D. *Medicines [Lekarstvennye sredstva]*. / M.D. Mashkovsky. - 16th ed., revised, corrected. and additional - M.: RIA "New Wave", 2012. - 1216 p. (In Russian)
3. Gadallah M.I.; Ali H.R.H.; Askal H.F.; Saleh G.A. Facile HPTLC-densitometric determination of ertapenem and paracetamol in pharmaceuticals and rabbit plasma with pharmacokinetic insights // *Microchem. J.* – 2019. – V. 150. – Art. 104093, P. 1–12. doi: 10.1016/j.microc.2019.104093
4. Iranifam M.; Khodaei S.; Saadati M. Chemiluminescence reaction of graphene oxide – luminol– dissolved oxygen and its application for determination of isoniazid and paracetamol // *Microchem. J.* – 2019. – V. 146. – P. 850–855. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.022
5. Budnikov G.K.; Evtugin G.A.; Maystrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine [Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине]. – М.: BINOM. Knowledge Laboratory, 2010. - 416 p. (In Russian)
6. Budnikov G.K.; Labuda J. Chemically modified electrodes as amperometric sensors in electroanalysis [Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе]. // *Success. chemistry.* - 1992. - Т. 61, No. 6. - S. 1491-1514. doi: 10.1070/RC1992v061n08ABEH001000. (In Russian)
7. Kumar M.; Swamy B.E.K.; Reddy S.; Zhao W.; Chetana S.; Kumar V.G. ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid // *J. Electroanal. Chem.* – 2019. – V. 835. – P. 96–105. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.019.

8. Shaidarova L.G.; Budnikov G.K. Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films, or their composites in organic voltammetry [Himicheski modifitsirovannye elektrody na osnove blagorodnyh metallov, polimernykh plenok ili ih kompozitov v organicheskoy vol'tamperometrii]. // Journal. analyte chemistry. - 2008. - Т. 63, No. 10. - S. 1014-1036. doi: 10.1134/S0044450219060136. (In Russian)
9. Gao W.; Wen D.; Ho J.C.; Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress// J. Materials Today Chemistry. -2019. – V.12. – P.266-281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Li M.; Li, H.; Jiang X.; Jiang, M.; Zhan X.; Fu G.; Lee J.-M.; Tang Y. Gd-induced electronic structure engineering of a NiFe-layered double hydroxide for efficient oxygen evolution// J.of Mate. Chem. A. –2021. – V.9. – P. 2999-3006. doi: 10.1039/d0ta10740a
11. Xiang S.; Wang L.; Huang C.C.; Fan Y.J.; Tang H.G.; Wei L, et al. Concave cubic PtLa alloy nanocrystals with high-index facets: controllable synthesis in deep eutectic solvents and their superior electrocatalytic properties for ethanol oxidation // J Power Sources. –2018; –P.423–428. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.102
12. Oliveira Neto A.; Watanabe A. Y.; Brandalise M.; Tusi M. M.; Rodrigues R.M.de S.; Linnardi M.; et al. Preparation and characterization of Pt-Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation// J. Alloys Compd. – 2009;–P.288–291. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.073
13. Arancibia V.; Penagos-Llanos J.; Nagles E.; García-Beltrán O.; Hurtado J. Development of a microcomposite with single-walled carbon nanotubes and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for determination of paracetamol in pharmaceutical dosage by adsorptive voltammetry// J. of pharmaceutical analysis. –2018. – V.9 (1). – P. 62–69. doi: 10.1016/j.jpha.2018.11.005

**Сведения об авторах:**

**Кинсфатор Анастасия Олеговна** – лаборант-исследователь, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: kinsfator\_anastasia@mail.ru

**Шелковников Владимир Витальевич** – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: shvv@chem.tsu.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Kinsfator Anastasia O.** – Research Assistant, Chemistry department, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: kinsfator\_anastasia@mail.ru

**Shelkovnikov Vladimir V.** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: shvv@chem.tsu.ru

**Contribution of the authors:** the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 25.04.2022; принята к публикации 06.05.2022  
The article was submitted 25.04.2022; accepted for publication 06.05.2022*

Научная статья

УДК 539.194:535.37

doi: 10.17223/24135542/25/4

## **Становление специализации «фотохимия» на химическом факультете Томского университета**

**Ирина Владимировна Соколова<sup>1</sup>, Георгий Владимирович Майер<sup>2</sup>,  
Любовь Гавриловна Самсонова<sup>3</sup>, Ольга Константиновна Базыль<sup>4</sup>,  
Ольга Николаевна Чайковская<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> sokolova@phys.tsu.ru*

*<sup>2</sup> mayer\_gv@mail.ru*

*<sup>3</sup> slg@phys.tsu.ru*

*<sup>4</sup> okbazyl@rambler.ru*

*<sup>5</sup> dean@phys.tsu.ru*

**Аннотация.** Описаны этапы развития специализации «фотохимия» на химическом факультете Томского государственного университета. Представлены история становления специализации, обзор основных результатов и библиография работ, посвященных исследованиям в области фотохимии. Первые исследования по фотохимии в Томском университете стали проводиться с приездом в 1935 г. в Томск ученицы академика А.Н. Теренина Н.А. Прилежаевой. Далее в исследование электронно-возбужденных состояний включилась выпускница химического факультета ТГУ по специальности «физическая химия» В.И. Данилова, начав совместно с А.Ф. Терпуговой применять квантовую химию для исследования спектральных свойств многоатомных молекул. Именно комплексные исследования (экспериментальные и квантово-химические) фотопроцессов, протекающих в сложных органических молекулах, отличают томскую научную школу Прилежаевой–Даниловой. Важный этап в ее дальнейшем развитии связан с выпускником химического факультета ТГУ В.Г. Плотниковым (аспирантом Н.А. Прилежаевой и В.И. Даниловой), который разработал общие выражения для констант скоростей процессов безызлучательной конверсии и теоретически обосновал спектрально-люминесцентную систематику Нурмухаметова–Плотникова–Шигорина. Впоследствии Г.В. Майером были разработаны методики квантово-химической оценки констант скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсии в многоатомных молекулах, а В.Я. Артюховым создан проблемно-ориентированный программный комплекс, позволяющий с высокой точностью решать спектроскопические задачи и проблемы изучения фотопроцессов. В 1997 г. ректор ТГУ Г.В. Майер предложил организовать на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ специализацию «фотохимия». Были проведены подробные обсуждения с руководством факультета (декан Ю.Г. Слизов) и кафедры (зав. кафедрой Ф.Г. Унгер) и сотрудниками, разработаны соответствующие планы и курсы, и специализация «фотохимия» начала осуществляться. В статье представлен список кандидатских диссертаций, защищенных по фотохимическому направлению в рамках специальности «физическая

химия», а также перечень монографий и глав в монографиях, опубликованных в рамках фотохимической специализации. Кроме того, приведены примеры некоторых грантов и программ, успешно выполненных в рамках фотохимической тематики. При реализации научно-образовательного проекта «Оптические датчики для биологических сред», поддержанного Министерством образования Норвегии, были проведены четыре Международных школы по квантовой химии и спектроскопии биологических систем для студентов, аспирантов и молодых ученых. Основная задача школ состояла в повышении качества образования в области инструментального наблюдения и теоретического исследования спектроскопии и фотохимии флуоресцентных органических, металлоорганических и биологических кластеров. Студенты и аспиранты, закончившие специализацию «фотохимия» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ, успешно работают в таких организациях, как «Сибур», ОАО «ТомскНИПИ-нефть», Санкт-Петербургский государственный университет, Институт проблем химической физики РАН, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; некоторые из них продолжают работать в Томском государственном университете. Можно заключить, что идея об организации специализации «фотохимия» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ оказалась удачной и плодотворной.

**Ключевые слова:** физическая химия, фотохимия, сложные молекулы, электронно-возбужденные состояния

**Благодарности:** Работа поддержана государственным заданием Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0033 «Разработка теории квантовых процессов и явлений в физике высоких энергий и физике конденсированного состояния».

**Для цитирования:** Соколова И.В., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Базыль О.К., Чайковская О.Н. Становление специализации «фотохимия» на химическом факультете Томского университета // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 42–52. doi: 10.17223/24135542/25/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/25/4

## **The formation of a specialization “Photochemistry” at the Chemical Faculty of Tomsk University**

**Irina V. Sokolova<sup>1</sup>, Georgiy V. Mayer<sup>2</sup>, Lubov G. Samsonova<sup>3</sup>,  
Olga K. Bazyl<sup>4</sup>, Olga N. Tchaikovskaya<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> sokolova@phys.tsu.ru*

*<sup>2</sup> mayer\_gv@mail.ru*

*<sup>3</sup> slg@phys.tsu.ru*

*<sup>4</sup> okbazyl@rambler.ru*

*<sup>5</sup> dean@phys.tsu.ru*

**Abstract.** The stages of the development of the specialization of "Photochemistry" at the Chemistry Faculty of Tomsk State University are presented. The history of the formation of specialization is given, an overview of the main results and a bibliography

of works on studies in the field of photochemistry. The first studies on photochemistry at the Tomsk State University were carried out with the arrival in Tomsk in 1935 N.A. Prilezhayeva, the pupil of Academician A.N. Terenin. Further, a graduate of the Faculty of Chemistry of TSU in the specialty "Physical Chemistry" V.I. Danilova, starting together with A.F. Terpugova use quantum chemistry to study the spectral properties of polyatomic molecules. It is complex studies (experimental and quantum-chemical) photoprocesses that occur in organic molecules that distinguish the Tomsk scientific school of Prilezhayeva-Danilova. An important stage in its further development is associated with a graduate of the chemical faculty of TSU V.G. Plotnikov (graduate student of N.A. Prilezhayeva and V.I. Danilova), who developed general expressions for the constants of the processes of a nonradiative conversion and theoretically substantiated the spectral-luminescent systematics of Nurmukhametov-Plotnikov-Shigorin. Further G.V. Mayer developed the methods of quantum-chemical assessment of the rate constants of internal and intercombination conversion in polyatomic molecules, and V.Ya. Artyukhov created a problem-oriented software complex that allows with high accuracy to solve spectroscopic problems and problems of studying photoprocesses. In 1997, the rector of TSU G.V. Mayer was proposed to organize the specialization "Photochemistry" at the Department of Physical and Colloid Chemistry of the Faculty of Chemistry of TSU. Detailed discussions were held with the leadership of the faculty (dean Yu.G. Slizhov) and the department (head of the department of F.G. Unger) and employees, the relevant plans and courses were developed, and the specialization of "Photochemistry" began to be carried out. The article has a list of candidate dissertations protected in a photochemical direction as part of the specialty "Physical Chemistry", as well as monographs and chapters in monographs, published as part of a photochemical specialization. In addition, examples of some grants and programs successfully executed in the framework of photochemical topics are given. During the implementation of the scientific and educational project "Optical sensors for biological environments", supported by the Ministry of Education of Norway, 4 international schools for quantum chemicals and spectroscopy of biological systems for students, graduate students and young scientists were held. The main task of schools was to improve the quality of education in the field of instrumental observation and theoretical study of spectroscopy and photochemistry of fluorescent organic, metal-organic and biological clusters. Students and graduate students who have completed the specialization of "Photochemistry" at the Department of Physical and Colloid Chemistry of the Faculty of Chemistry TSU, successfully work in various organizations: Sibur, Tomsknipeft, St. Petersburg State University, Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences and, of course, some of them continue to work at Tomsk State University. It can be concluded that it was a successful and fruitful idea of organizing the specialization of "photochemistry" at the Department of Physical and Colloid Chemistry of the Faculty of TSU.

**Keywords:** physical chemistry, photochemistry, complex molecules, electronically excited states

**Acknowledgments:** The work was supported by the state task of the Ministry of Education and Science of Russia, project No. 0721-2020-0033 Theory of quantum processes and phenomena development in high energy physics and condensed matter physics.

**For citation:** Sokolova I.V., Mayer G.V., Samsonova L.G., Bazyl O.K., Tchakovskaya O.N. The formation of a specialization "Photochemistry" at the Chemical Faculty of Tomsk University // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 42–52. doi: 10.17223/24135542/25/4

## **Начало**

Первые исследования по фотохимии в Томском государственном университете стали проводиться с приездом в 1935 г. в Томск ученицы академика А.Н. Теренина Н.А. Прилежаевой [1]. В 1937 г. она защитила кандидатскую диссертацию на тему «Фотохимические процессы в сложных молекулах», а затем – докторскую диссертацию на тему «Превращение электронной энергии в элементарных процессах». Далее в исследовании электронно-возбужденных состояний включилась выпускница химического факультета ТГУ по специальности «физическая химия» В.И. Данилова [2], начав совместно с А.Ф. Терпуговой применять квантовую химию для исследования спектральных свойств многоатомных молекул. В 1969 г. В.И. Даниловой была защищена докторская диссертация по химии на тему «Электронное строение, спектры и некоторые физико-химические свойства алифатических и ароматических соединений».

## **Развитие методов**

Именно комплексные исследования (экспериментальные и квантовохимические) фотопроцессов, протекающих в сложных органических молекулах, отличают томскую научную школу Прилежаевой–Даниловой. Важный этап в ее дальнейшем развитии связан с выпускником химического факультета ТГУ В.Г. Плотниковым (аспирантом Н.А. Прилежаевой и В.И. Даниловой), который разработал общие выражения для констант скоростей процессов безызлучательной конверсии и теоретически обосновал спектрально-люминесцентную систематику Нурмухаметова–Плотникова–Шигорина. Докторская диссертация В.Г. Плотникова на тему «Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул» содержит развернутую систему представлений о связи фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в многоатомных молекулах, с их электронным строением. Более подробно о научной биографии В.Г. Плотникова и его основных научных результатах можно прочитать в работе [3].

Далее Г.В. Майером были разработаны методики квантовохимической оценки констант скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсии в многоатомных молекулах, которые изложены в докторской диссертации «Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний, спектрально-люминесцентные свойства и лазерная активность  $\pi$ -электронных молекул» (1988). В.Я. Артюховым был создан проблемно-ориентированный программный комплекс, позволяющий с высокой точностью решать спектроскопические задачи и проблемы изучения фотопроцессов (докторская диссертация «Квантово-химическое исследование электронно-возбужденных состояний, спектров и фотопроцессов в сложных молекулярных системах»; 1997). Предложенный Т.Н. Копыловой комплексный подход к исследованию генерационной способности органических соединений позволил создать целый

ряд новых лазерно-активных сред (докторская диссертация «Преобразование излучения эксимерных лазеров органическими соединениями»; 1993). Р.Т. Кузнецовой установлен способ управления фотопревращениями в органических соединениях (докторская диссертация «Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении»; 2000).

### **Становление специализации «фотохимия»**

В 1997 г. ректор ТГУ Г.В. Майер предложил организовать специализацию «фотохимия» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ [4]. Были проведены подробные обсуждения с руководителями факультета (декан Ю.Г. Слизов) и кафедры (зав. кафедрой Ф.Г. Унгер) и сотрудниками, разработаны соответствующие планы и курсы, и специализация «фотохимия» стала осуществляться. Были созданы лекционные курсы «Фотохимия» (И.В. Соколова), «Лазерная химия и фотохимия» (Т.Н. Копылова), «Вычислительный эксперимент в исследовании фотоники молекул» (О.К. Базыль), «Люминесцентные и фотохимические методы анализа в химии, биологии и охране окружающей среды», «Фотостабильность лазерных сред на основе сложных молекул», «Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства» (Р.Т. Кузнецова), «Физико-химические методы определения характеристик молекул в основном и возбужденном состояниях», «Сольватofлуорохромия органических соединений в растворах и полимерных матрицах» (Л.Г. Самсонова), «Компьютерное моделирование фотоники органических молекул» (В.Я. Артюхов). К лекционным курсам разрабатывались соответствующие семинарские, практические и лабораторные занятия. Позже был подготовлен курс лекций «Фотохимия объектов окружающей среды» для экологической специализации. Помимо этого, преподаватели специализации «фотохимия» стали участвовать в осуществлении общего курса «Строение вещества». Для методического сопровождения преподавания данных курсов были разработаны соответствующие учебно-методические пособия [5–11]. Преподаватели специализации «фотохимия» участвовали в качестве лекторов в ФПК, проводимых на ХФ ТГУ.

За время существования специализации «фотохимия» ее окончило значительное число бакалавров, специалистов, магистров. Многие студенты, активно занимавшиеся научной работой, были отмечены наградами. Так, на IV Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2008) устный доклад магистранта Е.Г. Ермолиной отмечен II премией. На XI Молодежной конференции по органической химии, посвященной 110-летию со дня рождения И.Я. Постовского (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2008) устный доклад студентки А.М. Жаворонко отмечен дипломом за лучшее выступление. На IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химические технологии в XXI веке» (Томск, 2008) студент А.С. Синельников отмечен дипломом за активное участие в работе конференции.

### **Защиты диссертаций**

Остановимся только на кандидатских диссертациях, защищенных по фотохимическому направлению в рамках специальности «физическая химия»; в данном разделе приведен список таких работ.

1. Соколова Т.В. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства некоторых метилфенолов и дигидрохинолинов в разных средах : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2006 (рук. О.Н. Чайковская).

2. Сультимова Н.Б. Исследование кинетики первичных фотохимических реакций при фотосенсибилизированном окислении фенолов в водных средах : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Москва, 2006 (рук. П.П. Левин, И.В. Соколова).

3. Савенкова Н.С. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства тетрапиррольных соединений : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2007 (рук. Р.Т. Кузнецова)

4. Гадиров Р.М. Экспериментальное и квантово-химическое исследование фотопроцессов в замещенных кумарина : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2007 (рук. Л.Г. Самсонова).

5. Селиванов Н.И. Влияние межмолекулярных взаимодействий на фотопроцессы замещенных акридина, кумарина и нильского красного в растворах и тонких пленках : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2011 (рук. Л.Г. Самсонова).

6. Ермолина Е.Г. Спектрохимия новых комплексов порфиринов с лютецием и гадолинием : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2011 (рук. Р.Т. Кузнецова).

7. Синельников А.Н. Физико-химические свойства родамина Б и производных пиррометена : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2013 (рук. В.Я. Артюхов).

8. Нечаев Л.В. Влияние видимого и УФ-излучения на взаимодействие гуминовых кислот с нафталином в водных средах : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2014 (рук. О.Н. Чайковская).

9. Вершинин Н.О. Фотодеградация водных растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты под действием УФ-излучения : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2015 (рук. И.В. Соколова).

10. Аксенова Ю.В. Спектроскопическое изучение физико-химических свойств дифторборатов дипирролилметена в основном и возбужденном

состояниях : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2015 (рук. Р.Т. Кузнецова).

11. Вусович О.В. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 – физическая химия. Томск, 2017 (рук. О.Н. Чайковская).

### **Монографии и главы в монографиях**

Можно отметить также монографии и главы в монографиях, опубликованные в рамках фотохимической специализации.

Соколова И.В., Чайковская О.Н. Фотохимические методы для решения природоохранных задач. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2016. 90 с.

Чайковская О.Н., Нечаев Л.В. Взаимодействие полициклических ароматических углеводородов с органическим веществом почв и водных осадков. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2017. 124 с.

Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Photodegradation of water contaminants and humic acids of different nature and genesis using various light sources // Photodegradation: Mechanisms and Applications / ed. F. Soto. New York : Nova Science Publishers, 2019. P. 193–212.

Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Spectroscopy and Photochemistry of Humic Acids of Different Genesis // Advances in Chemistry Research / Ed. J.C. Taylor. New York : Nova Science Publishers, 2019. P. 169–182. ISBN: 978-1-53616-519-7 (Numbered Series; Vol. 58).

### **Гранты и программы**

Сотрудники химического факультета ТГУ регулярно участвуют в конкурсах на получение грантов. Ниже приведены примеры некоторых грантов и программ, успешно выполненных в рамках фотохимической тематики.

РФФИ-БРФФИ № 08-02-90003-Бел\_а «Влияние химического строения нанопористых ксерогелей на взаимодействие внедренных тетрапиррольных молекул с мощным оптическим излучением», рук. Г.В. Майер, отв. исп. Р.Т. Кузнецова

РФФИ № 06-08-01380 «Оптимизация процессов фотоиндуцированного биоразложения устойчивых ксенобиотиков в водных средах, в том числе с участием гуминовых веществ», рук. И.В. Соколова.

РФФИ № 06-02-96907-р\_офи «Исследование фундаментальных основ и разработка технологии создания органических светодиодов», рук. Т.Н. Копылова.

РФФИ № 09-08-90705 «Научная работа российского молодого ученого Каретниковой Елены Анатольевны в Томском государственном университете по исследованию роли гуминовых веществ в процессах комплексной фотобиодеградации устойчивых органических экотоксикантов – гербицидов», 2009, рук. И.В. Соколова.

ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013» Минобнауки «Теоретическое и экспериментальное исследование влияния межмолекулярных взаимодействий на фотофизические процессы, протекающие в органических молекулах в тонких пленках», 2009–2010, Н.И. Селиванов, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, рук. Л.Г. Самсонова.

РФФИ № 12-03-90837-мол\_рф\_нр «Исследование фотосенсибилизированного фоторазложения хлорфеноксиуксусных гербицидов в водных средах в присутствии биоломинесцентных бактерий *Photobacterium phosphoreum*, молодой ученый Н.Б. Сульимова, рук. О.Н. Чайковская.

### **Международные школы**

В рамках реализации научно-образовательного проекта «Оптические датчики для биологических сред» (OPS@BE), поддержанного Министерством образования Норвегии, было проведено 4 Международных школы по квантовой химии и спектроскопии биологических систем для студентов, аспирантов и молодых ученых:

The First Norwegian-Russian Autumn School “Quantum Chemistry”, Tomso, Norway, с 25 сентября по 1 октября 2018 г.;

2nd Norwegian-Russian Winter School “Molecular Response Properties”, Haraldvollen, Norway, с 14 по 18 января 2019 г.;

3rd Norwegian-Russian Summer School “Advanced optical methods to study DNA complexes”, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, с 17 по 29 июня 2019 г.;

4th Norwegian-Russian Winter School “Experimental advanced fluorescence spectroscopy of organic molecules and biological systems”, Томск, Россия, с 25 января по 9 февраля 2020 г.

Основная задача школ состояла в повышении качества образования в области инструментального наблюдения и теоретического исследования спектроскопии и фотохимии флуоресцентных органических, металлоорганических и биологических кластеров. Она была решена с помощью серии совместных двусторонних междисциплинарных лекций и практических курсов, посвященных современным теоретическим методам квантовой химии и экспериментальным методикам. Одно- и многофотонная спектроскопия обеспечивает глубокое понимание электронных и химических свойств крупных молекулярных структур посредством изучения фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в присутствии электромагнитных полей и при взаимодействии с окружающей средой. Такие исследования обеспечивают неинвазивный мониторинг и контроль молекулярных биомаркеров в процессе разработки и испытания биологических полимеров и лекарств, что позволяет применять их в медицине и фармакологии. Благодаря обмену образовательными курсами будущие ученые получили доступ к современным средствам вычислительной и экспериментальной биофотоники в норвежских и российских научных организациях: UiT Арктическом

университете Норвегии, Томском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете и Университете Осло. Инициатива основана на общих интересах участников и совместных стремлениях по налаживанию образовательного сотрудничества между этими учреждениями в области вычислительной химии.

V Международная открытая научно-образовательная онлайн-школа «Многоуровневые вычислительные подходы в биофотонике» состоится в июне 2022 г. в Томском государственном университете.

### **Заключение**

Студенты и аспиранты, закончившие специализацию «фотохимия» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ, успешно работают в самых различных организациях, таких как «Сибур», ОАО «ТомскНИПИнефть», Санкт-Петербургский государственный университет, Институт проблем химической физики РАН, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. И, конечно, некоторые из них продолжают работать в Томском государственном университете. На наш взгляд, идея об организации специализации «фотохимия» на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета ТГУ оказалась удачной и плодотворной.

### **Список источников**

1. Майер Г.В., Чайковская О.Н., Базыль О.К. Развитие идей А.Н. Теренина в Томском университете: этапы и персоналии // Известия вузов. Физика. 2021. № 11. С. 3–5.
2. Базыль О.К., Майер Г.В., Фоминых С.В. и др. Валентина Ивановна Данилова : к 100-летию со дня рождения. Томск : Изд-во НТЛ, 2018. 44 с.
3. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. В.Г. Плотников: жизнь в науке // Известия вузов. Физика. 2020. № 8. С. 5–8.
4. Майер Г.В. Фотохимические исследования органических соединений в Томском университете // Химики ТГУ на пороге третьего тысячелетия / ред. Б.М. Марьянов. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1998. 13 с.
5. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Фотореакторы : учеб.-метод. пособие для вузов по специальности «Химия». Томск : Том. гос. ун-т, 2014. 67 с.
6. Рабочая программа дисциплины «Строение вещества», направление подготовки 04.03.01 Химия : квалификация (степень) выпускника бакалавр : форма обучения очная / сост. И.В. Соколова, Р.Т. Кузнецова, Л.Г. Самсонова, О.К. Базыль; под ред. О.В. Водянкиной; Нац. исслед. Том. гос. ун-т, Хим. фак., Каф. физ. и коллоид. Химии. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2016. 47 с.
7. Лабораторная работа «Определение констант ионизации фенолов спектрофотометрическим методом в основном и возбужденном состоянии» : (метод. указания) / сост. Т.В. Соколова. Томск : Том. гос. ун-т, 2005. 25 с.
8. Физические методы исследования в химии : учеб.-метод. пособие для вузов по специальности «Химия» / сост. О.К. Базыль. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2013. 98 с.
9. Спектроскопическое проявление межмолекулярных взаимодействий в основном и электронно-возбужденных состояниях : учеб.-метод. пособие для вузов по специальности «Химия» / сост. Р.Т. Кузнецова. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010. 85 с.

10. Определение концентрации кислорода и аммиака в газовой смеси методом оптической сенсорики : учеб.-метод. пособие для вузов по специальности «Химия» / сост. Р.Т. Кузнецова, Е.Г. Ермолина. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2014. 30 с.
11. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул : учеб.-метод. пособие для вузов по специальности «Химия» / сост. Л.Г. Самсонова. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2016. 60 с.

### References

1. Mayer G.V.; Tchaikovskaya O.N.; Bazyl O.K. Razvitiye idey A.N. Terenina v Tomskom universitete: etapy i personalii [Development of A.N. Terenin ideas at Tomsk University: stages and personalities]. Russian Physics Journal. 2021, 11, 3–5. doi: 10.17223/00213411/64/11/3
2. Bazyl, O.K., Mayer, G.V., Fominykh, S.V. et al. Valentina Ivanovna Danilova. K 100-letiyu so dnya rozhdeniya [Valentina Ivanovna Danilova. To the 100th anniversary of her birth]; Izd-vo NTL: Tomsk, 2018; 44 p. (in Russian)
3. Mayer G.V.; Artyukhov V.Ya.; Bazyl O.K. V.G. Plotnikov: Zhizn' v nauke [Plotnikov: Life in science]. Russian Physics Journal. 2020, 8, 5–8. doi: 10.17223/00213411/63/8/5
4. Mayer, G.V. Fotokhimicheskiye issledovaniya organicheskikh soyedineniy v Tomskom universitete [Photochemical studies of organic compounds at Tomsk University]; Khimiki TGU na poroge tret'yego tysyacheletiya. Red. Mar'yanov B.M. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 1998. 13 p. (in Russian)
5. Sokolova, I.V., Tchaikovskaya, O.N., Vershinin, N.O. Fotoreaktory: uchebno-metodicheskoye posobiye dlya vuzov po spetsial'nosti „Khimiya“ [Photoreactors: educational and methodical manual]; Tomskiy gosudarstvennyy universitet: Tomsk, 2014, 67 p. (in Russian)
6. Rabochaya programma distsipliny "Stroyeniye veshchestva" napravleniye podgotovki 04.03.01 Khimiya : kvalifikatsiya (stepen') bakalavr : forma obucheniya ochnaya pod red. O. V. Vodyankinoy, Nats. issled. Tom. gos. un-t, Khim. fak, (Kaf. fiz. i kolloid. khimii ; sost. I. V. Sokolova, R.T. Kuznetsova, L.G. Samsonova, O.K. Bazyl') [Working program of discipline "Structure of substance"]; Izdatel'skiy Dom Tomskogo gosudarstvennogo universiteta: Tomsk, 2016, 47 p. (in Russian)
7. Laboratornaya rabota Opredeleniye konstant ionizatsii fenolov spektrofotometricheskim metodom v osnovnom i vzbuzhdennom sostoyanii (metodicheskiye ukazaniya). [Laboratory work Definition of phenol ionization constants by spectrophotometric method in ground and excited state (guidelines)]; Sostavitel': asp. KHF TGU Sokolova T.V. TGU: Tomsk, 2005, 25 p. (in Russian)
8. Fizicheskiye metody issledovaniya v khimii (ucheb.-metod. posobiye dlya vuzov po spetsial'nosti „Khimiya“) [Physical research methods in chemistry]; Bazyl O.K. Izd-vo Tom. un-ta: Tomsk, 2013, 98 p. (in Russian)
9. Spektroskopicheskoye proyavleniye mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy v osnovnom i elektronno-vzbuzhdennykh sostoyaniyakh (ucheb.-metod. posobiye dlya vuzov po spetsial'nosti „Khimiya“) [Spectroscopic manifestation of intermolecular interactions in ground and electronically excited states] Kuznetsova R.T. Izd-vo Tom. un-ta: Tomsk, 2010, 85 p. (in Russian)
10. Opredeleniye kontsentratsii kisloroda i ammiaka v gazovoy smesi metodom opticheskoy sensoriki (ucheb.-metod. posobiye dlya vuzov po spetsial'nosti „Khimiya“) [Determination of oxygen and ammonia concentration in the gas mixture by optical sensory] Kuznetsova R.T., Ermolina E.G. Izd-vo Tom. un-ta: Tomsk, 2014, 30 p. (in Russian)
11. Primeneniye IK i PMR spektroskopii pri izuchenii stroyeniya organicheskikh molekul (ucheb.-metod. posobiye dlya vuzov po spetsial'nosti „Khimiya“) [The use of IR and PMR spectroscopy by studying the structure of organic molecules] L.G. Samsonova. Izd-vo Tom. un-ta: Tomsk, 2016, 60 p. (in Russian)

**Сведения об авторах:**

**Соколова Ирина Владимировна** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, вед. науч. сотр. лаб. фотофизики и фотохимии молекул, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

**Майер Георгий Владимирович** – д-р физ.-мат. наук, профессор, президент Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: mayer\_gv@mail.ru

**Самсонова Любовь Гавриловна** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, ст. науч. сотр. лаб. фотоники и органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: slg@phys.tsu.ru

**Базыль Ольга Константиновна** – науч. сотр. лаб. фотофизики и фотохимии молекул, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: okbazyl@rambler.ru

**Чайковская Ольга Николаевна** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры оптики и спектроскопии, зав. лабораторией фотофизики и фотохимии молекул, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: dean@phys.tsu.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Sokolova Irina V.** – Doctor Phys.-Mat. Science, Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Leading Scientist of Photophysics and Photochemistry Molecules Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

**Mayer Georgiy V.** – Doctor Phys.-Mat. Science, Professor, President of National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: mayer\_gv@mail.ru

**Samsonova Lubov G.** – PhD, Assistant Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Senior Scientist of Photonics and Organic Electronics Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: slg@hys.tsu.ru

**Bazyl Olga K.** – Researcher, Laboratory of Photophysics and Photochemistry of Molecules, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: okbazyl@rambler.ru

**Tchaikovskaya Olga N.** – Doctor Phys.-Mat. Science, Professor of Department of Optics and Spectroscopy, Head of Laboratory of Photophysics and Photochemistry of Molecules, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: dean@phys.tsu.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 13.04.2022; принята к публикации 06.05.2022  
The article was submitted 13.04.2022; accepted for publication 06.05.2022*

Научная статья

УДК 546.65:378.662(571.16)

doi: 10.17223/24135542/25/5

## **Развитие химии редкоземельных элементов на кафедре неорганической химии Томского государственного университета**

**Людмила Николаевна Мишенина<sup>1</sup>, Светлана Анатольевна  
Кузнецова<sup>2</sup>, Людмила Павловна Борило<sup>3</sup>**

*1, 2, 3 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> [lnmishenina@gmail.com](mailto:lnmishenina@gmail.com)*

*<sup>2</sup> [onm@mail.tsu.ru](mailto:onm@mail.tsu.ru)*

*<sup>3</sup> [borilo@mail.ru](mailto:borilo@mail.ru)*

**Аннотация.** Рассмотрены этапы развития химии редкоземельных элементов на кафедре неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Первый этап посвящен исследованию разделения, а также качественного и количественного определения редкоземельных элементов (РЗЭ). Второй этап – разработке методов получения простых веществ и комплексных соединений РЗЭ. Третий этап – выявлению возможности практического использования материалов на основе соединений РЗЭ. Четвертый этап – исследованию свойств и способов получения веществ с пониженной размерностью, таких как ультрадисперсные порошки, микрокластеры, наночастицы и тонкие пленки соединений РЗЭ. Показана преемственность научной школы по химии РЗЭ, основанной заслуженным профессором, доктором химических наук В.В. Серебrenниковым, профессором доктором технических наук В.В. Козиком. В.В. Серебrenников был новатором и организатором перспективных направлений развития химии РЗЭ, и его монография была первой, обобщающей мировой опыт в области химии РЗЭ. В статье представлены основные результаты исследований коллектива кафедры неорганической химии под руководством профессора В.В. Серебrenникова с 1936 по 1985 г. и под руководством профессора В.В. Козика с 1986 по 2021 г. Описано изучение формирования дисперсных и тонкопленочных оксидных материалов на основе соединений РЗЭ золь-гель методом под воздействием температуры и микроволнового излучения. Полученные материалы обладают уникальными оптическими, сенсорными, каталитическими свойствами, являются химически стабильными к агрессивным средам. Особое внимание уделяется изучению химии церия, его биологической и фотокаталитической активности, а также способности к комплексообразованию с различными органическими лигандами. Установленные зависимости состав–структура–свойства позволили разработать научные основы целенаправленного синтеза функционально-чувствительных неорганических веществ и материалов на основе редкоземельных элементов. В данной работе приведены основные публикации (статьи, монографии), в которых отражены результаты исследований коллектива кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета по химии РЗЭ в период с 1956 г по 2021 г. Статья иллюстрирована четырьмя фотографиями.

**Ключевые слова:** химия редкоземельных элементов, кафедра неорганической химии, Томский государственный университет

**Для цитирования:** Мишенина Л.Н., Кузнецова С.А., Борило Л.П. Развитие химии редкоземельных элементов на кафедре неорганической химии Томского государственного университета // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 53–60. doi: 10.17223/24135542/25/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/25/5

## **Development of Rare Earth Element Chemistry at the Department of Inorganic Chemistry at Tomsk State University**

**Lyudmila N. Mishenina<sup>1</sup>, Svetlana A. Kuznetsova<sup>2</sup>,  
Lyudmila P. Borilo<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> lnmishenina@gmail.com*

*<sup>2</sup> onm@mail.tsu.ru*

*<sup>3</sup> borilo@mail.ru*

**Abstract.** The stages of development of the chemistry of rare earth elements at the Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Tomsk State University are considered. The first stage is devoted to the study of the separation, as well as the qualitative and quantitative determination of rare earth elements (REE). The second stage is the development of methods for obtaining simple substances and complex compounds of REE. The third stage is to identify the possibility of practical use of materials based on REE compounds. The fourth stage is the study of the properties and methods for obtaining substances with reduced dimensionality, such as ultrafine powders, microclusters, nanoparticles, and thin films of REE compounds. The continuity of the scientific school on REE chemistry founded by Honored Professor V.V. Serebrennikov, Professor Doctor of Technical Sciences V.V. Kozik. V.V. Serebrennikov was an innovator and organizer of promising directions in the development of REE chemistry, and his monograph was the first to summarize world experience in the field of REE chemistry. The article presents the main research results of the team of the Department of Inorganic Chemistry under the guidance of Professor V.V. Serebrennikov from 1936 to 1985 and under the guidance of Professor V.V. Kozik from 1986 to 2021. The developments of the formation of dispersed and thin-film oxide materials based on REE compounds by the sol-gel method under the influence of temperature and microwave radiation are listed. The resulting materials have unique optical, sensory, catalytic properties, and are chemically stable to aggressive media. Particular attention is paid to the study of the chemistry of cerium, its biological and photocatalytic activity, as well as the ability to form complexes with various organic ligands. The established dependencies composition-structure-properties made it possible to develop the scientific foundations for the purposeful synthesis of functionally sensitive inorganic substances and materials based on rare earth elements. This paper presents the main publications (articles, monographs), which reflect the results of research by

the team of the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University on REE chemistry in the period from 1956 to 2021. The article is illustrated with four photographs.

**Keywords:** Chemistry of Rare Earth Elements, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University

**For citation:** Mishenina L.N., Kuznetsova S.A., Borilo L.P. Development of Rare Earth Element Chemistry at the Department of Inorganic Chemistry at Tomsk State University // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 53–60. doi: 10.17223/24135542/25/5

Химический факультет Национального исследовательского Томского государственного университета известен своими исследованиями в области химии и технологии редких, редкоземельных элементов (РЗЭ) и материалов на их основе. Работы в данной области были начаты еще в 1936 г. на кафедре неорганической химии и в лаборатории радиоактивных изотопов под руководством доцента В.В. Серебренникова. С 1961 г. данная тематика стала основной в связи с назначением заведующим кафедрой В.В. Серебренникова, впоследствии доктора химических наук, профессора, крупного специалиста, известного как в нашей стране, так и за рубежом. Его двухтомная монография «Химия редкоземельных элементов» (1959, 1961) [1] до сих пор является настольной книгой многих ученых.

Первоначально под его руководством были развернуты исследования по вопросам аналитической химии РЗЭ и их разделения. Исследования заключались в выявлении поведения редкоземельных ионов при их количественном осаждении при анализе горных пород, концентратов, почв и других объектов. Одновременно разрабатывались методы определения отдельных редкоземельных ионов в водных и неводных средах. Изучение равновесий в растворах солей редкоземельных элементов позволило разработать эффективные методы их разделения путем дробной кристаллизации, ионного обмена, экстракции, электролиза с ртутным катодом и электродиализа. Подробно были вскрыты условия электровыделения европия, самария, тербия, показана возможность использования ртутных и галлиевых катодов и анодов для селективного выделения отдельных редкоземельных металлов (РЗМ) [2].

Разработка методов синтеза простых и комплексных соединений РЗЭ долгое время оставалась приоритетной тематикой научных исследований кафедры. В результате было получено большое количество новых комплексных соединений РЗЭ как с органическими, так и с неорганическими лигандами, для большинства из них определены растворимость в воде, константы устойчивости в водных средах, исследованы термическая устойчивость и рентгенографические характеристики. Проведено подробное



Профессор В.В. Серебренников  
и доцент В.В. Козик

исследование малонатов, сукцинатов, глутаратов, адипинатов, пимелинатов, азелоинатов, суберинатов и себацинатов РЗЭ. Получены и исследованы сульфиды, оксосульфиды и двойные сульфиды всех РЗЭ и многих редких элементов, в меньшей степени изучены двойные оксиды РЗЭ и силикатные системы.

С начала 1980-х гг. научные работы были направлены на выявление возможности практического использования соединений РЗЭ. К ним относятся исследования, связанные с получением таких соединений РЗЭ, которые могли бы применяться в качестве лазерных объектов, люминофоров, полупроводниковых и других материалов. В частности, изучены сорбционные свойства геттеров на основе двойных и тройных сплавов, содержащих РЗМ, предназначенных для ламп накаливания, получены люминофоры в виде координационных полимеров РЗЭ на основе многоатомных спиртов и ангидридов органических кислот, например фталевого ангидрида, электрохромные структуры светочувствительных материалов, экраны, отражающие ИК-излучение на тело накала источника, материалы с высокой отражающей способностью в ИК-области и достаточной прозрачностью в видимой области спектра.

В результате работы коллектива в этот период времени защищено более 120 кандидатских и докторских диссертаций, опубликовано более 500 статей, монография «Химия актиноидов» (В.В. Серебренников; 1956), двухтомная монография «Химия редкоземельных элементов» (В.В. Серебренников; 1959, 1961), учебные пособия «Курс химии редкоземельных элементов» (В.В. Серебренников, Л.А. Алексеенко; 1963), «Химия координационных соединений» (Н.А. Скорик, В.Н. Кумок; 1975), монографии «Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике» (В.В. Серебренников, Г.М. Якунина, В.В. Козик, А.П. Сергеев; 1979), «Источники света и редкоземельные элементы» (В.В. Серебренников, Ю.Ф. Главацкий, В.В. Козик, Е.П. Абакумов; 1981) и др. [3].



Коллектив кафедры, 1980 г.

Заведующий кафедрой неорганической химии с 1986 по 2021 г. профессор В.В. Козик сохранил преемственность научной школы, заложенной профессором В.В. Серебrenниковым, в рамках трех основных направлений: «Создание научных основ целенаправленного синтеза функционально-чувствительных неорганических веществ и материалов», «Химия РЗЭ: технология, синтез, свойства, применение» и «Химия комплексных соединений». Особое место занимали исследования веществ РЗЭ с пониженной размерностью. Это вещества в ультрадисперсном состоянии, микрокластеры, наночастицы и тонкие пленки. Соединения с пониженной размерностью очень отличаются по свойствам от массивных систем. Знание отличительных особенностей оксидов РЗЭ в тонкопленочном состоянии позволили разработать способы получения тонких пленок на основе оксидов элементов III–V групп Периодической системы с заданными физическими и сорбционными свойствами из пленкообразующих растворов солей, в том числе и РЗЭ. При изучении кинетики формирования тонкопленочных оксидов  $\text{SiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Gd, Ho, Er}$ ) из пленкообразующих растворов по золь-гель технологии выявлено увеличение температуры кристаллизации оксидных фаз в ряду  $\text{La, Nd, Gd, Ho, Er}$ . Показано, что из растворов гидролизующихся соединений РЗЭ можно получить на твердотельных подложках оксидные пленки РЗЭ различной толщины – от 5 нм до 5 мкм. В некоторых случаях при нанесении окисных пленок на изделия из высокотермостабильных материалов, например на поверхность кремния, толщина пленки может достигать 20–30 мкм.

На основе разработанных теоретических представлений и технологических этапов получения тонкопленочных оксидных материалов РЗЭ из пленкообразующих растворов разработаны: теплозащитное стекло, которое при высокой пропускающей способности в видимой области отражает до 30% теплового излучения; солнцезащитное стекло, отражающее до 40% солнечной радиации; селективно пропускающее стекло, которое путем отражения и пропускания различных областей спектра позволяет создавать необходимый спектральный состав; покрытия, отсекающие жесткий ультрафиолет и подавляющие полосу озонообразования; интерференционные многослойные фильтры и др.



Профессор В.В. Козик и аспирант  
А. Дрыгина

Особое внимание уделялось и уделяется в настоящее время химии церия – родоначальника группы лантаноидов, элемента, имеющего переменную степень окисления, обладающего высокой комплексообразующей способностью к различным органическим лигандам и биологической активностью. Например, изучены термодинамические и кинетические характеристики промежуточного церий(IV)–оксалатного комплекса. Установлены состав,

форма, термодинамические параметры его образования и кинетические параметры внутримолекулярного редокс-распада. Показана корреляция между термодинамической и кинетической устойчивостью комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих лигандов, проявляющих дентатность, равную двум. Эти результаты ценны в аналитической практике.

Интерес к диоксиду церия прежде всего объясняется возможностью достаточно легкого перехода между окисленной и восстановленной формами  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$  на его поверхности и в объеме кристалла. На основе этого перехода он находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Исследования влияния оксидов кремния и олова(IV) на равновесие между двумя формами позволили разработать тонкопленочные прозрачные материалы  $SiO_2-CeO_2$  и  $SnO_2-CeO_2$  с повышенной термической стабильностью и высоким коэффициентом пропускания в видимой области. Разработка кафедры «Защитное покрытие для солнечных батарей на основе системы оксид церия(IV) и оксид олова(IV)» прошла успешное испытание в производстве миниатюрных источников света, а также защитных покрытий на поверхности стекла от ионизирующего излучения. Это покрытие позволяет изменять положение края полосы поглощения УФ-излучения, регулировать интенсивность светопропускания в диапазоне длин волн 400–1 000 нм, поглощать ионизирующее излучение. На основе новых составов пленкообразующих растворов комплексного соединения салицилата церия(III) предложена технологическая схема получения каталитически активных материалов состава 20 мас. %  $CeO_2$  – 80 мас. %  $SnO_2$  на стекловолокне, которые проявляют каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана.



Коллектив кафедры 2012 г.

Одним из важнейших направлений исследований на кафедре является синтез материалов различной природы с использованием микроволнового

воздействия. Результаты работы по исследованию влияния микроволн на разложение гидролизованных солей РЗЭ позволили получить твердые растворы  $\text{CeO}_2:\text{La}$  с высокоразвитой поверхностью методом микроволнового воздействия на суспензии гидроксидов церия(III) и лантана, с разными осадителями, без дополнительной высокотемпературной обработки. Такие образцы имеют высокое сродство к диоксиду углерода и могут быть использованы в качестве его поглотителей из воздуха.

Обобщенные результаты работы совместно с сотрудниками ИОНХ СО РАН и химического факультета МГУ в области направленного синтеза, исследования свойств и биологической активности нанодисперсного и тонкопленочного диоксида церия отражены в монографиях «Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических лигандов» (О.О. Воскресенская, Н.А. Скорик; 2011); «Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение» (С.А. Кузнецова, О.С. Халипова, В.В. Козик; 2016), «Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия» (А.Б. Щербаков, О.С. Иванова, Н.Я. Спивак, В.К. Иванов, В.В. Козик; 2016). За период руководства кафедрой профессора В.В. Козика сотрудниками опубликовано более 1 000 научных и учебно-методических работ, защищено 32 кандидатских и 2 докторских диссертации.

В настоящее время исследования в области химии и технологии РЗЭ и материалов на их основе на кафедре неорганической химии и в отделе «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» продолжаются с участием студентов, магистрантов и аспирантов. Научные исследования прочно связаны с учебным процессом и отражаются в спецкурсах «Химия редкоземельных элементов» и «Химия твердых веществ и химическое материаловедение».

Несмотря на более чем 80-летние работы, проводимые на кафедре неорганической химии, исследования в области химии РЗМ и их соединений до сих пор остаются актуальными в научном плане и востребованными в практическом использовании и обязательно будут продолжены последующими поколениями химиков-неоргаников.

#### **Список источников**

1. Виктор Васильевич Серебренников : библиографический указатель / сост. В.В. Козик, В.А. Батырева. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1991. 56 с.
2. Профессора Томского университета : библиографический словарь (1945–1980) / С.Ф. Фоминых, С.А. Некрылов, Л.Л. Берцун, А.В. Литвинов, К.В. Петров, К.В. Зленко. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2001. Т. 3. 532 с.
3. Томский университет 1880–1980 / редкол.: А.П. Бычков и др. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1980. 460 с.

#### **References**

1. Victor Vasilyevich Serebrennikov. Bibliographical index. Compiled by V.V. Kozik and V.A. Batoryeva, Tomsk: TSU Publishing House, 1991, 56 p.

2. Professors of Tomsk University: Bibliographical Dictionary. (1945-1980). / S.F. Fominykh, S.A. Nekrylov, L.L. Bertsun, A.V. Litvinov, K.V. Petrov, K.V. Zlenko, Tomsk: Tomsk State University Press. University of Tomsk, 2001, 3, 532 p.
3. Tomsk University 1880-1980. Edited by A.P. Bychkov et al, Tomsk: TSU Publisher, 1980, 460 p.

*Сведения об авторах:*

**Мишенина Людмила Николаевна** – доцент, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lnmishenina@gmail.com

**Кузнецова Светлана Анатольевна** – доцент, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: onm@mail.tsu.ru

**Борило Людмила Павловна** – профессор, д-р техн. наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: borilo@mail.ru

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*Information about the authors:*

**Mishenina Lyudmila N.** – Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: lnmishenina@gmail.com

**Kuznetsova Svetlana A.** – associate professor, Ph.D. in chemistry, assistant professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: onm@mail.tsu.ru

**Borilo Lyudmila P.** – professor, PhD, professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: borilo@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 19.04.2022; принята к публикации 06.05.2022  
The article was submitted 19.04.2022; accepted for publication 06.05.2022*