

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 Мишенина¹, Светлана Анатольевна
Кузнецова², Людмила Павловна Борило³**

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

¹ *lnmishenina@gmail.com*

² *onm@mail.tsu.ru*

³ *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. Серебренниковым, профессором доктором технических наук В.В. Козиком. В.В. Серебренников 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. Серебренникова 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. Mishenina¹, Svetlana A. Kuznetsova²,
Lyudmila P. Borilo³**

^{1,2,3} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

¹ *lnmishenina@gmail.com*

² *onm@mail.tsu.ru*

³ *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 монографии «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 $\text{SiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) из пленкообразующих растворов по золь-гель технологии выявлено увеличение температуры кристаллизации оксидных фаз в ряду $\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$. 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 $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ 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 $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2$ и $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$ 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 профессором В.В. Козика сотрудниками опубликовано более 1 000 научных и учебно-методических работ, защищено 32 кандидатских и 2 докторских диссертаций.

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. Batyreva, 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